



HAL
open science

Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques

Jean Géringer

► **To cite this version:**

Jean Géringer. Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00489471

HAL Id: tel-00489471

<https://theses.hal.science/tel-00489471v1>

Submitted on 4 Jun 2010

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

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



N° d'ordre : 391 SGM

THESE
présentée par

Jean Geringer

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, ENSM-SE
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques

Soutenue à Saint-Etienne, le 14 décembre 2005.

Membres du jury

Président : CELIS Jean-Pierre	Professeur/Université Leuven, Belgique
Rapporteurs : MISCHLER Stéfano BARQUINS Michel	Maître de conférences/EPFL, Suisse Directeur de recherche CNRS/ESPCI, Paris
Examineurs : COMBRADE Pierre FOUVRY Siegfried	Ingénieur de recherche/AREVA Chargé de recherche CNRS/Ecole Centrale, Lyon
Directeur(s) de thèse : FOREST Bernard	Professeur/ENSM-SE, Saint-Etienne
Invité éventuel : FESSY Michel-Henri	Professeur/CHU Saint-Etienne

• Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDÉS
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

• Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre MR		Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-ReineMA		Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
SOUSTELLE	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
MA(MDC)Maître assistant
DR 1 Directeur de recherche
Ing. Ingénieur
MR(DR2) Maître de recherche
CR Chargé de recherche
EC Enseignant-chercheur
ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I Génie Industriel et Informatique
CMP Centre de Microélectronique de Provence
CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Biomatériaux et Mécanique, centre SMS puis CIS, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur Bernard FOREST et Monsieur Pierre COMBRADE. Je tiens à les remercier pour la façon dont ils ont dirigé ce travail tout au long de ces trois ans. Travail, rigueur, précision, humilité, générosité et goût pour la recherche ont pris un nouveau sens à leurs côtés.

J'exprime mes plus vifs remerciements à :

- Monsieur J.P. CELIS, professeur à l'université de Leuven, qui m'a fait l'honneur de présider le jury et d'animer la discussion très intéressante qui a suivi,
- Messieurs M. BARQUINS, directeur de recherche au CNRS à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, et S. MISCHLER, professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui ont été rapporteurs de ce travail. Je tiens à leur adresser toute ma reconnaissance pour leurs remarques très pertinentes et les discussions que nous avons eues pendant ce travail,
- Monsieur S. FOUVRY, chargé de recherche à l'Ecole Centrale de Lyon, qui a accepté d'être membre du jury,
- Monsieur M-H. FESSY, professeur et praticien hospitalier, qui a bien voulu faire partie du jury. Je tiens à le remercier pour m'avoir permis d'assister à une opération d'explantation et d'implantation de prothèse de hanche.

Au sein du département SMS, je tiens à remercier : Huguette et Maud pour les analyses par diffraction des rayons X, Paul pour ses conseils au microscope électronique à balayage et sa gentillesse naturelle, les membres du service de chimie et particulièrement Christian et Annie, Gilles pour sa dévotion métallographique, Bob (Thierry) et Olivier pour leurs compétences en informatique et leur bonne humeur, Messieurs Felix et Delabre ainsi que les membres de l'atelier pour leur savoir-faire et leur disponibilité, Pierre et Yves pour leur gentillesse et leur sympathie inaltérables.

Différents laboratoires m'ont permis d'effectuer des essais ou du traitement de données, je tiens à remercier leurs membres pour leur accueil et leur disponibilité : M. DURSAPT et A. JOURANI au sein de l'ENISE (Saint-Etienne), C. CARROT au sein du LRMP (Saint-Etienne), C. LUCAS et F. LEFEBVRE au sein du LCOMS (Lyon), M. ORGANISTA et H. PAGES au sein du département Corrosion Framatome (Le Creusot), J-L. AURELLE de la société SERF (Décines) pour avoir fourni l'acier inoxydable 316L de qualité médicale.

J'ai eu la chance de pouvoir passer trois mois, au cours de cette thèse, dans le laboratoire Center for Electrochemical Science and Technology à State College, Pennsylvanie, USA, du Professeur émérite D. D. MACDONALD. Je tiens à lui adresser mon immense reconnaissance pour les discussions aussi bien scientifiques qu'informelles que nous avons eues. Ce travail n'aurait pu me laisser un excellent souvenir sans l'accueil, l'attention et la disponibilité des membres du 107 office et

Remerciements

des autres : Balaji, Han Sang, Quan, Bumwook, Dr. Wendy Coulson, Dr. Ai, Dr. Maeng, Dr. Adan Sun, Dr. Brian Marx, Patrick Raynaud et Gaurav Mehta. Je tiens, enfin, à remercier le conseil régional Rhône-Alpes, représenté par Monsieur Roger Fougères lors de la 15^{ème} journée de la recherche, de m'avoir permis de bénéficier d'une bourse pour effectuer ce séjour.

J'adresse finalement mes remerciements aux personnes que j'ai eu la chance de croiser :

➤ au sein du laboratoire : Céline, Martial, Groskoum, Valérie, David, Julietta, David, Nicolas, Jérôme et Laure (je ne sais pas comment j'aurais fait, sans son aide au départ).

➤ au sein de l'école : Matthieu-Michel, Christelle, Dom, Antoine, Bébel, Seb, Sylvain, Stéphanie, Bertrand-Tiphaine-Aurélie, Feuerstein, Romain-Eric, le père Willie, le Chauv, Steph et Anne-Cath, Greg et Maryline.

Je pense évidemment aux Martinez , aux Bersoul et au Muppet Show pour la découverte du monde, ensemble. Merci à ma mère et à toute ma famille. Merci à ma compagne pour sa patience et tout simplement la vie.

Merci au pire et aux mauvais gens qui ne font qu'embellir le meilleur. Enfin, je ne peux pas oublier Philippe, Dédé et Alain, mon père.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
BIBLIOGRAPHIE, introduction :	4
1- LE CADRE DE L'ETUDE	5
1.1- LES BIOMATERIAUX UTILISES COMME IMPLANTS ORTHOPEDIQUES	6
1.1.1- LES MATERIAUX CONSTITUANT LES PROTHESES TOTALES DE HANCHE, PTH	6
1.1.1.1- HISTORIQUE	6
1.1.1.2- UTILISATION DES BIOMATERIAUX DANS UNE PTH	7
1.1.2- DEGRADATION DES PROTHESES TOTALES DE HANCHE	9
1.1.2.1- FONCTIONNEMENT DE L'ARTICULATION FEMORALE	9
1.1.2.2 ZONES SENSIBLES A LA DEGRADATION	12
1.1.2.3 CONSEQUENCES, REPONSE DE L'ORGANISME	13
1.1.3- CADRE DE L'ETUDE	15
1.2- LES CONCEPTS TRIBOLOGIQUES	17
1.2.1- LES MODELES TRIBOLOGIQUES	17
1.2.1.1- LA TRIBOLOGIE DES INTERFACES	18
1.2.1.2- LA THEORIE DU TROISIEME CORPS	18
1.2.2- LE TRIPLET TRIBOLOGIQUE	20
1.2.2.1- LES SITES D'ACCOMMODATION	20
1.2.2.2- LES MODES D'ACCOMMODATION	21
1.3- LA TRIBOLOGIE DU FRETTING	21
1.3.1- DEFINITION DU FRETTING	21
1.3.1.1- LE FRETTING	21
1.3.1.2- LES DIFFERENTS TYPES DE FRETTING	22
1.3.2- LES DIFFERENTS REGIMES DE GLISSEMENT	23
1.3.2.1- LES CONDITIONS DE GLISSEMENT	24
1.3.2.2- LES CARTES DE SOLLICITATION LOCALE	25
1.3.2.3- LES CARTES DE REPONSE DES MATERIAUX	27
1.3.3- LES TRANSFORMATIONS DES PREMIERS CORPS EN CONTACT	28

1.4- LES PARAMETRES CLEFS DU FRETTEING, CAS DE NOTRE ETUDE	29
1.4.1- ETUDE DU FRETTEING CORROSION RELATIF AUX PROTHESES DE HANCHE	29
1.4.2- METHODOLOGIE	30
1.4.3- SIMULATION EN LABORATOIRE	31
1.4.4- LES PARAMETRES	32
BIBLIOGRAPHIE, chapitre 1 :	35
<hr/>	
2- LES METHODES EXPERIMENTALES	39
<hr/>	
2.1- LA SIMULATION MECANIQUE DU FRETTEING	40
<hr/>	
2.1.1- LA PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES	40
2.1.1.1- LA COMPOSITION ET LES PROPRIETES PHYSIQUES	40
➤ L'acier inoxydable austénitique : 316L ou Z2CND18.12M ou X2CrNiMo 17-13-3	40
➤ Le polyméthacrylate de méthyle : PMMA, Perspex [®]	41
➤ Le ciment chirurgical, Palacos R40 [®]	42
2.1.1.2- LES MODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	43
➤ L'acier inoxydable austénitique : 316L	43
➤ Le PMMA, Perspex [®]	44
➤ Le ciment chirurgical, Palacos R40 [®]	44
2.1.2- LA MACHINE DE FRETTEING	45
2.1.2.1- LE DISPOSITIF DE FRETTEING	45
2.1.2.2- LE SUIVI POTENTIOMETRIQUE	47
<hr/>	
2.2- L'IMAGERIE DES ECHANTILLONS DEGRADEES	48
<hr/>	
2.2.1- LA VISUALISATION IN SITU	48
2.2.2- L'IMAGERIE 3D, RUGOSIMETRE MECANIQUE	49
2.2.3- LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	50
2.2.3.1- DESCRIPTION SUCCINCTE DE L'APPAREILLAGE	50
2.2.3.2- INTERET DU MEB-FEG POUR LES MATERIAUX UTILISES	51
<hr/>	
2.3- LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	52
<hr/>	
2.3.1- DIFFRACTION PAR RAYONS X SOUS INCIDENCE RASANTE	52
2.3.1.1- LES PRINCIPES PHYSIQUES	52
2.3.1.2- INTERET DE LA TECHNIQUE	53
2.3.2- LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE	53
2.3.2.1- LES PRINCIPES PHYSIQUES	53
2.3.2.2- LES APPAREILLAGES	56
2.3.2.3- DESCRIPTION D'UN SPECTRE IR	58
2.3.3- LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE PROGRAMMEE	60
2.3.3.1- LE PRINCIPE PHYSIQUE ET L'APPAREILLAGE	60
2.3.3.2- LES DIFFERENTS COMPORTEMENTS DU PMMA	61
2.3.4- LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	62

3- ETUDE DU FRETTEING, MILIEU : ATMOSPHERE AMBIANTE	67
3.1- LA CARTE DE SOLLICITATION LOCALE	68
3.1.1- LA PROBLEMATIQUE DE LA DETERMINATION DE LA TRANSITION GLISSEMENT PARTIEL-GLISSEMENT TOTAL	68
3.1.2- LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL	70
3.1.3- RESULTATS ET DISCUSSION	72
3.2- EVOLUTION DE L'ENERGIE DISSIPEE ET DU VOLUME D'USURE	74
3.2.1- LA REPRODUCTIBILITE DE LA MESURE DE L'ENERGIE DISSIPEE	74
3.2.1.1- LA MATRICE D'ESSAIS	74
3.2.1.2- COMPARAISON DE L'ENERGIE DISSIPEE EN FONCTION DE F_N	76
3.2.1.3- DISCUSSION SUR LES VALEURS DE BROUTEMENT	76
3.2.2- VARIATIONS DU VOLUME D'USURE	78
3.2.3- COMPARAISON AVEC LES MODELES EXISTANTS	81
3.2.4- VARIATION DE LA PROFONDEUR MAXIMALE D'USURE	82
3.3- EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DU CONTACT ET DE L'ENDOMMAGEMENT	83
3.3.1- LES IMAGES 3D	83
3.3.2- LES OBSERVATIONS MEB	86
3.3.3- LES OBSERVATIONS IN SITU	90
3.3.3.1- LES PREMIERS CYCLES, DUREE < 500 s	90
3.3.3.2- LES CYCLES SUIVANTS, DUREE > 500 s	93
3.4- ANALYSES DU PMMA APRES FRETTEING	97
3.4.1- LES ANALYSES INFRAROUGES	97
3.4.1.1- EVOLUTION DE LA LIAISON CARBONYLE	97
3.4.1.2- EVOLUTION DU MASSIF 1300-1100 cm^{-1}	99
3.4.1.3- EXPLOITATION DU MASSIF 900-800 cm^{-1}	101
3.4.2- CHANGEMENT DE CONFIGURATION AU COURS DU FRETTEING	103
3.4.2.1- LES MESURES DE DSC	103
3.4.2.2- LES MESURES DE RMN	103
BIBLIOGRAPHIE, chapitre 3 :	106
4- ETUDE DU FRETTEING, MILIEU : SOLUTION DE RINGER	107
4.1- LE FRETTEING A POTENTIEL LIBRE	108
4.1.1- LA CARTE DE FRETTEING EN SOLUTION DE RINGER	108

4.1.1.1- COMPLAISANCE ET ACCOMMODATION DU MONTAGE	108
4.1.1.2- CARTE DE SOLlicitATION LOCALE	109
4.1.1.3- CARTE DE REponse EN POTENTIEL	111
4.1.2- SUIVI DE L'ENERGIE DISSIPÉE, DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT ET DU POTENTIEL LIBRE	112
4.1.2.1- PLAN D'EXPERIENCES	112
4.1.2.2- ENERGIE DISSIPÉE ET COEFFICIENT DE FROTTEMENT	113
4.1.2.3- LE POTENTIEL LIBRE DE L'ECHANTILLON METALLIQUE	116
4.1.3- LA SYNERGIE MECANIQUE-CORROSION A POTENTIEL LIBRE	117
4.1.3.1- EVOLUTION DE L'USURE	117
4.1.3.1.1- Dépendance du volume d'usure	117
4.1.3.1.2- Lois d'usure	118
4.1.3.1.3- Variation de la profondeur maximale d'usure	121
4.1.3.2- EVOLUTION DE L'ENDOMMAGEMENT	123
4.1.3.2.1- Les images 3D	123
4.1.3.2.2- Les images MEB-FEG	127
4.1.3.2.3- Les observations <i>in situ</i> de l'endommagement	131
4.1.3.3- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	136
4.1.3.3.1- La chute de potentiel libre	136
4.1.3.3.2- L'effet de confinement (caverne)	136
4.2- LE FRETTEMENT A POTENTIEL IMPOSE	141
4.2.1- INFLUENCE DU POTENTIEL IMPOSE : VOLTAMPEROMETRIE	141
4.2.1.1- INFLUENCE DU FRETTEMENT SUR LA DENSITE DE COURANT	142
4.2.1.1.1- Rôle de la vitesse de balayage	142
4.2.1.1.2- Rôle du fretting	143
4.2.1.2- SUIVI DE L'ENERGIE DISSIPÉE ET DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT	144
4.2.1.3- DISCUSSION DES RESULTATS	146
4.2.1.3.1- La double couche de Helmholtz	146
4.2.1.3.2- Effet du potentiel entre deux surfaces	147
4.2.1.3.3- Effet d'autres contributions	148
4.2.2- INFLUENCE DU POTENTIEL : ESSAIS POTENTIostatIQUES	149
4.2.2.1- ENERGIE DISSIPÉE EN FONCTION DU POTENTIEL IMPOSE	149
4.2.2.2- EVOLUTION QUANTITATIVE DE L'USURE	151
4.2.2.2.1- Variation de l'usure du 316L et du PMMA en fonction du potentiel	151
4.2.2.2.2- Variation des concentrations en cations métalliques	154
4.2.2.2.3- Données du fretting à potentiel imposé pour le contact 316L/ciment chirurgical	155
4.2.2.3- EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT	155
4.2.2.3.1- Présentation de la méthode d'acquisition de la densité de courant	155
4.2.2.3.2- La densité de courant au cours d'un essai de fretting en fonction du potentiel appliqué	156
4.2.2.3.3- Variation de la densité de courant au cours d'un cycle de fretting	157
4.2.2.3.4- Comparaison des valeurs de volume d'usure	159
4.2.2.4- EVOLUTION QUALITATIVE DE L'USURE	160
4.2.2.4.1- Images 3D	160
4.2.2.4.2- Images 2D	163
4.2.2.5- COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS	166

4.3- ANALYSE DE RESULTATS DONNES PAR LE ‘POINT DEFECT MODEL’, PDM **170**

4.3.1- RAPPEL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX UTILISES DANS LE CADRE DU PDM **170**

4.3.2- PRESENTATION DU MODELE ET DES DIFFERENTS PARAMETRES **172**

4.3.2.1- HYPOTHESES DU PDM 172

4.3.2.2- DEMARCHE DE L’UTILISATION DU PDM POUR MODELISER LE FRETTEING CORROSION 174

4.3.2.3- RESULTATS 178

4.3.2.3.1- L’épaisseur de la couche d’oxydes et la densité de courant sans fretting 178

4.3.2.3.2- L’influence du fretting sur l’épaisseur de la couche d’oxydes 178

4.3.2.4- DISCUSSION ET PERSPECTIVES 180

BIBLIOGRAPHIE, chapitre 4 : **182**

CONCLUSION ET PERSPECTIVES **186**

BIBLIOGRAPHIE, conclusion et perspectives : **189**

ANNEXE **191**

BIBLIOGRAPHIE, annexe : **194**

INTRODUCTION

Introduction

Le développement des biomatériaux a permis, depuis le milieu du XX^{ème} siècle, d'améliorer l'intégrité et le confort de vie de personnes souffrant de problèmes fonctionnels. A l'initiative de la Société Européenne des Biomatériaux (3-4 mars 1986), un biomatériau a été défini comme suit : 'un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques'. Ils peuvent être implantés dans le cadre de la chirurgie orthopédique (prothèses de hanche, de genou), de la chirurgie vasculaire (remplacement de segments artériels) ou encore en dermatologie (greffe de peau) [1], page 4.

La chirurgie orthopédique et notamment celle de la prothèse de hanche sont en perpétuel développement. En effet, uniquement en France, près de 100000 prothèses totales de hanche sont implantées chaque année et 800000 dans le monde. L'engouement exceptionnel des patients et des chirurgiens pour cette prothèse vient du fait qu'elle donne des résultats exceptionnels et tangibles concernant l'amélioration des douleurs, l'accroissement de la mobilité et la faible durée des suites opératoires. Il n'est pas rare de constater que quatre jours après une implantation de prothèse totale de hanche, un patient puisse se remettre sur ses deux jambes et effectuer ses premiers pas. La demande toujours plus grande des patients en a élargi les indications thérapeutiques. Toutefois, Sir John Charnley, éminent chirurgien orthopédiste anglais, estimait, dès 1982, que les descellements des prothèses totales de hanche seraient les principales préoccupations des futures générations. Les reprises sont des actes longs, donc risqués, d'autant plus que la majorité des interventions a lieu sur des patients relativement âgés. Un des enjeux des années à venir est donc de comprendre et de prévoir ces descellements tant du point de vue du confort du patient que du point de vue économique [2].

Il a été considéré, au début des implantations, que les mécanismes responsables des descellements étaient d'ordre mécanique, i.e. liés aux problèmes de frottement, de résistance à l'usure et de conception de pièces. Ensuite, les chercheurs et praticiens européens ont mis l'accent sur le rôle des facteurs biologiques, i.e. les réactions de l'organisme aux particules produites par usure des implants. Toutes ces réactions se passent d'ailleurs dans un liquide physiologique qui implique l'action du milieu sur la tenue des matériaux dans le temps. Nous commençons ainsi à entrevoir la complexité de l'étude complète du phénomène de dégradation d'une prothèse totale de hanche. Nous avons choisi de nous intéresser au frottement de biomatériaux constituant une prothèse de hanche, dans un milieu physiologique.

En 1966, Peter Jost, à l'issue d'un groupe de travail d'ingénieurs en lubrification publia le « Department of Education and Science Report » dans lequel le terme de tribologie est introduit et défini comme la science et la technique qui étudient le mouvement entre des surfaces qui interagissent [3]. Par la suite, l'OCDE publia, en langue anglaise en 1969, le « Glossaire des termes et définitions relatifs à la Tribologie ». En France, Maurice Godet, avec Frederick Barwell, créa les rencontres

Leeds-Lyon à partir de septembre 1974 traitant des phénomènes liés à la lubrification et à la cavitation. M. Godet a défini aussi la tribologie par la citation suivante : ‘Si la mécanique est la science du mouvement, la tribologie est la science qui permet le mouvement’. Dans notre étude, nous allons essayer d’établir certaines passerelles entre la chirurgie orthopédique et la tribologie.

De nombreux auteurs dont R. Waterhouse, un des premiers à avoir étudié la dégradation d’implants orthopédiques, s’accordent à dire qu’une partie des débris générés dans la région où la prothèse de hanche a été posée est générée par fretting [4]. Le fretting est un des domaines de la tribologie. Nous reviendrons dans la suite du document sur la définition précise du fretting.

Comme évoqué ci-dessus, une prothèse de hanche, une fois dans l’organisme, se trouve en contact avec un milieu physiologique. Cet environnement aura une influence prépondérante sur le fretting entre le matériau de la prothèse et l’os, par exemple. Le fretting corrosion peut alors être défini comme un frottement sous petits débattements entre deux surfaces en contact dans un milieu corrosif. La corrosion, de manière la plus générale possible pour des métaux, est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réactions électrochimiques avec l’environnement. Le fretting corrosion est un phénomène général qui touche les mécanismes aussi bien dans le domaine du transport, la production d’énergie ou encore les machines-outils.

Ce document porte sur l’étude, en laboratoire, de la dégradation d’un certain type de prothèse de hanche. En effet, plusieurs alliages métalliques peuvent constituer une prothèse de hanche : un acier inoxydable, un alliage de titane ou enfin un alliage de cobalt et de chrome. Nous avons choisi de nous intéresser à l’acier inoxydable 316L. De plus il existe deux modes d’implantation de prothèse de hanche : le premier est la mise en place de la prothèse directement dans l’os fémoral et le second est la fixation de la prothèse avec du ciment chirurgical qui sera alors intercalé entre l’alliage métallique et l’os. Le second mode a été sélectionné. Nous allons donc étudier le fretting corrosion entre l’acier inoxydable, 316L, et le ciment chirurgical. Sir Charnley a été le premier à utiliser un tel ciment. L’utilisation de ce ciment a suscité, à l’époque, une polémique en ce qui concerne la génération des particules d’usure ; mais, de nos jours, c’est un mode de fixation largement utilisé.

Ce mémoire comportera quatre chapitres. Le premier donnera des précisions sur le cadre de l’étude, notamment sur les biomatériaux utilisés comme implants orthopédiques, les concepts tribologiques et le fretting. Il sera l’occasion de présenter les résultats bibliographiques importants et le cadre précis de l’étude, tant au point de vue mécanique que physico-chimique.

Le second chapitre abordera les méthodes expérimentales. La simulation mécanique du fretting sera précisée. Ensuite, l’imagerie permettant le suivi et l’observation des dégradations ainsi que les techniques de caractérisation seront présentées. Nous verrons que nous avons choisi d’utiliser des techniques de caractérisation telles que la spectrométrie infrarouge et la calorimétrie différentielle pour caractériser la dégradation du polyméthacrylate de méthyle, qui a été retenu comme composé modèle du ciment chirurgical.

Afin d'étudier le comportement du couple de matériaux frottant, acier 316L contre ciment chirurgical ou polyméthacrylate de méthyle, le fretting à sec a tout d'abord été étudié. Dans le troisième chapitre, nous parlerons donc uniquement de fretting. En effet, à l'air, à température et pression ambiantes, les phénomènes de corrosion sont négligeables. Pour comprendre étape par étape le comportement mécanique et l'usure des deux échantillons en contact, ce troisième chapitre portera sur l'étude du contact dynamique, avec fretting sous atmosphère ambiante. Nous caractériserons le dispositif de fretting du point de vue mécanique et étudierons le comportement des couples frottant 316L/ciment chirurgical et 316L/PMMA sous petits débattements. Nous verrons que dans l'air ambiant, l'évolution des volumes d'usure respecte les caractéristiques mécaniques des matériaux. Cette étude permettra de s'affranchir de l'influence du milieu aqueux et servira de base de comparaison avec l'étude en solution de Ringer.

La dernière partie de ce manuscrit nous permettra d'aborder le fretting corrosion, en solution de Ringer. Sera abordé le fretting à potentiel libre et à potentiel imposé. Le rôle du milieu sur l'endommagement du contact sera analysé en nous appuyant sur l'étude réalisée à sec. A potentiel libre, la synergie entre l'endommagement mécanique et corrosif sera mise en évidence. Des profils d'usure particuliers seront décrits en fonction de la force normale appliquée et du potentiel imposé de l'acier inoxydable. Cette partie élargira la discussion de l'usure sur les mécanismes d'interaction entre les surfaces, en milieu aqueux, et leurs répercussions sur l'usure. De cette analyse, nous proposerons une modélisation partielle des phénomènes d'endommagement de l'acier 316L soumis à des dégradations par fretting avec l'utilisation du Point Defect Model du Pr. D. D. Macdonald.

Enfin, nous proposerons une conclusion générale et envisagerons les perspectives à donner à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE, introduction :

- [1] V. Chatal, Les biomatériaux, Fondation pour la recherche médicale, www.frn.org, août 2000
- [2] L. Pidhorz, Mécanismes des descellements aseptiques au cours des prothèses totales cimentées de la hanche, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT. Conférences d'enseignement (1993) 31-45
- [3] Tribology Laboratory-University of Florida, <http://grove.ufl.edu/~wgsawyer>
- [4] R.B. Waterhouse, Fretting corrosion, Pergamon Press, London, 1972, vol. 10.

CHAPITRE 1 :

le cadre de l'étude

1- Le cadre de l'étude

Nous allons présenter, dans ce chapitre, le contexte de l'étude. Il porte sur la dégradation de matériaux constituant un type d'implants orthopédiques, i.e. les prothèses de hanche cimentées.

Dans un premier sous-chapitre, les matériaux particuliers utilisés en chirurgie orthopédique vont être présentés. Etant donné l'utilisation de ces derniers dans le corps humain, ils sont soumis à un contrôle sévère aussi bien dans leur fabrication que dans leur utilisation. Le fretting, frottement sous petits débattements, est un des facteurs conduisant à l'explantation de prothèses de hanche d'où la diminution de la durée de vie de l'implant. Nous allons donc détailler le fonctionnement de l'articulation coxo-fémorale et les zones sensibles à la dégradation.

L'usure de ces matériaux de qualité chirurgicale s'inscrit dans un cadre plus large qui est celui de la tribologie. Nous allons définir précisément cette science et présenter les concepts utilisés pour comprendre les phénomènes de dégradation.

Ensuite, le fretting, cas particulier de la tribologie, sera défini. Nous verrons qu'il existe différents types de régime de fretting et des cartes de réponse des différents matériaux.

Enfin, à partir des trois points précédents abordés dans cette partie, les paramètres clefs de cette étude du fretting de matériaux utilisés comme implants orthopédiques seront définis.

1.1- Les biomatériaux utilisés comme implants orthopédiques

Nous allons nous focaliser sur les implants permettant le remplacement de l'articulation complète coxo-fémorale.

1.1.1- Les matériaux constituant les prothèses totales de hanche, PTH

1.1.1.1- Historique

L'utilisation de biomatériaux n'a été rendue possible qu'une fois la mise au point de techniques de stérilisation et de désinfection efficaces lors des opérations chirurgicales. En effet, les problèmes d'infection sont exacerbés par la présence de biomatériaux. Dans les années 1850, les médecins tentèrent de remplacer l'os fémoral par du bois ou de l'ivoire. On ne s'attardera pas sur le suivi de ces opérations qui ont pratiquement toutes entraîné la mort des patients opérés. L'introduction de l'acier inoxydable dans les années 1930 a permis de réussir la première implantation de prothèse de hanche [5], page 35.

Lors de la seconde guerre mondiale, les pilotes d'avion qui, malgré eux, recevaient des fragments de cockpit en polyméthacrylate de méthyle, PMMA, dans leur corps lors d'explosions, ne souffraient pas de réactions allergiques ou de rejet. Il a donc été décidé d'utiliser ce polymère pour le remplacement de cornée ou de fragments d'os [5]. Des études plus poussées de biocompatibilité ont été alors menées et il s'est avéré que le PMMA ne causait pas de réactions cytotoxiques ou allergiques violentes [6-8].

Deux types de fixation de prothèse de hanche existent à partir des années 1970. Le premier consiste à insérer un implant directement dans l'os fémoral et le second à insérer l'implant avec un ciment chirurgical, un dérivé du PMMA polymérisant *in situ*, servant d'interface entre l'os spongieux et la surface du matériau. C'est Sir John Charnley qui a mis au point le premier protocole de pose de prothèse totale de hanche cimentée [9,10]. A ce stade, il était donc possible d'insérer une prothèse de hanche en acier inoxydable avec ou sans ciment chirurgical. Par la suite, d'autres matériaux ont été développés pour la construction de prothèses de hanche.

L'utilisation des biomatériaux a suivi la même évolution que l'aéronautique dans le sens où on a cherché à utiliser un matériau mécaniquement plus résistant que l'acier inoxydable, i.e. un alliage de titane, d'aluminium et de vanadium, le Ti-6Al-4V. De plus, le problème de l'acier est qu'il est sensible à la corrosion dans un environnement physiologique [11]. La très bonne résistance à la corrosion de l'alliage de titane lui confère une excellente biocompatibilité. Cependant il possède de faibles propriétés de résistance au frottement et à la corrosion, ce qui interdit son usage dans les zones articulaires. Ce dernier point et le coût moins élevé de l'acier inoxydable font que ce dernier reste très

utilisé pour les tiges cimentées. Un alliage de cobalt et de chrome est aussi utilisé pour fabriquer des prothèses de hanche. Ce matériau est très difficile à forger et à laminier. Dans un premier temps, il a été moulé mais sa structure est apparue très hétérogène. Il a été intéressant, pour obtenir un matériau très homogène permettant d'obtenir un bon état de surface, de le synthétiser par la métallurgie des poudres dans les années 1960 [12]. Ce matériau est aussi utilisé car il possède une plus grande dureté que l'acier inoxydable donc une meilleure résistance à l'usure.

Enfin, les céramiques ne peuvent échapper à cette évolution. Elles sont d'une excellente biocompatibilité. Cependant, la faiblesse de ce matériau est son caractère fragile. Les développements consistent à améliorer les propriétés mécaniques par effet d'alliage. Depuis les années 1970, les céramiques ont été utilisées pour remplacer le métal dans le couple de frottement métal/polyéthylène des prothèses de hanche, au niveau de la jonction tête-cupule. En effet l'usure du polyéthylène est 20 fois inférieure, en frottement, contre des têtes fémorales en alumine, à celle contre des têtes en alliage cobalt-chrome [13-15].

Nous avons donné quelques éléments pour comprendre l'évolution des différents matériaux pour remplacer une articulation coxo-fémorale. Nous allons maintenant détailler les matériaux constituant une prothèse totale de hanche, PTH.

1.1.1.2- Utilisation des biomatériaux dans une PTH

Il existe plusieurs types de prothèse visant à remplacer des articulations : la cheville, le genou, la hanche, le pouce, le poignet, le coude et l'épaule. La hanche et le genou sont les articulations qui sont le plus remplacées. Nous allons nous intéresser uniquement à la prothèse de hanche. 100000 prothèses sont posées, chaque année, en France. Cette opération représente 2 % de toutes les interventions chirurgicales et la principale sur l'appareil locomoteur [16]. 450 modèles différents de PTH sont disponibles sur le marché. Il existe un très grand nombre de combinaisons de matériaux et d'assemblages. Nous avons choisi de présenter, en détails, une prothèse modulaire, non monobloc.

Elle est constituée de quatre parties principales, *figure 1*, [17] :

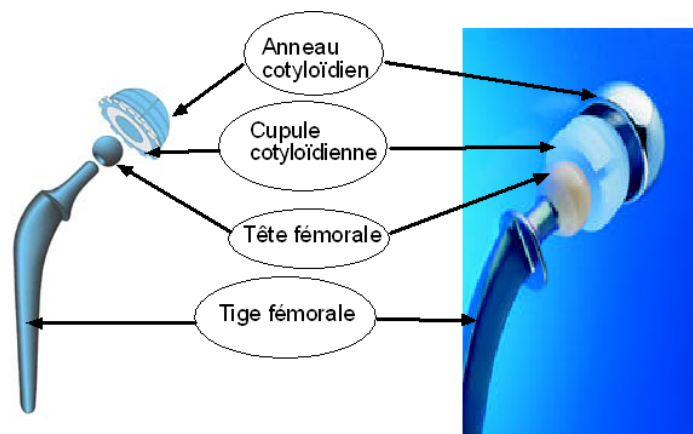


figure 1 : Eléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire.

➤ l'anneau cotyloïdien, en alliage métallique, est fixé dans l'os iliaque du bassin grâce à des vis. Cette fixation peut être assurée par un ajout de ciment chirurgical entre l'os et l'anneau. Il permet l'insertion de la cupule cotyloïdienne qui remplacera l'articulation coxo-fémorale déficiente. Il peut être lisse lorsqu'il est cimenté ou encore rugueux et même strié lorsqu'il est inséré directement au contact de l'os.

➤ la cupule cotyloïdienne peut être seule insérée dans l'os iliaque si elle est en métal ou en céramique. A l'heure actuelle, elle est principalement réalisée en polyéthylène à très haut poids moléculaire, UHMWPE : Ultra High Molecular Weight PolyEthylene. Cette pièce est d'une importance capitale car elle est impliquée dans le couple de frottement le plus sollicité.

➤ la tête fémorale prothétique est fixée grâce à un assemblage conique à la tige fémorale. Elle remplace la tête fémorale naturelle et joue le rôle de rotule. Elle est fabriquée en céramique ou en métal. Le principe de modularité permet d'associer une tête sphérique en céramique et une tige fémorale métallique. Etant donné que le frottement le plus important se produit entre la tête fémorale et la cupule, ce principe permet de remplacer uniquement la partie supérieure de la prothèse en cas de dégradation de cette partie. L'explantation de la tige fémorale de l'os est alors évitée. Cette action est, en effet, une opération traumatisante pour le patient.

➤ la tige fémorale est insérée dans le canal médullaire du fémur. Elle est fabriquée en métal, acier inoxydable, alliage de titane ou de cobalt-chrome. Soit elle est insérée directement dans le fémur, soit elle est insérée avec un ciment chirurgical, à base de PMMA, *figure 2*, [18]. D'après [18], la porosité du ciment permet une bonne ostéointégration.

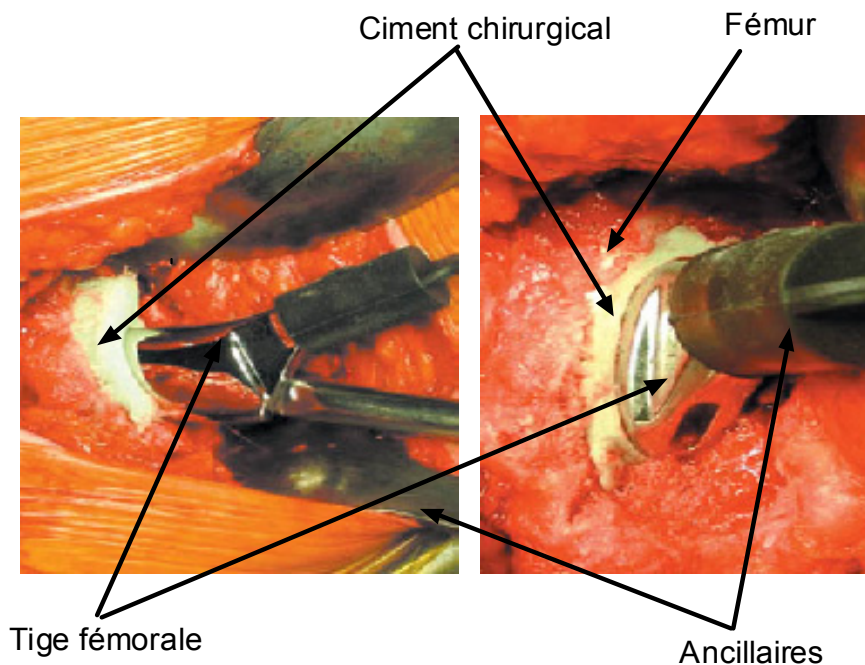


figure 2 : Implantation d'une prothèse totale de hanche cimentée. Photos prises lors d'une opération chirurgicale.

Le suivi de la tenue et de la résistance à l'usure des matériaux s'effectue grâce aux radiographies X, *figure 3*, [18,19]. Le chirurgien peut ainsi contrôler les endroits de descellements.

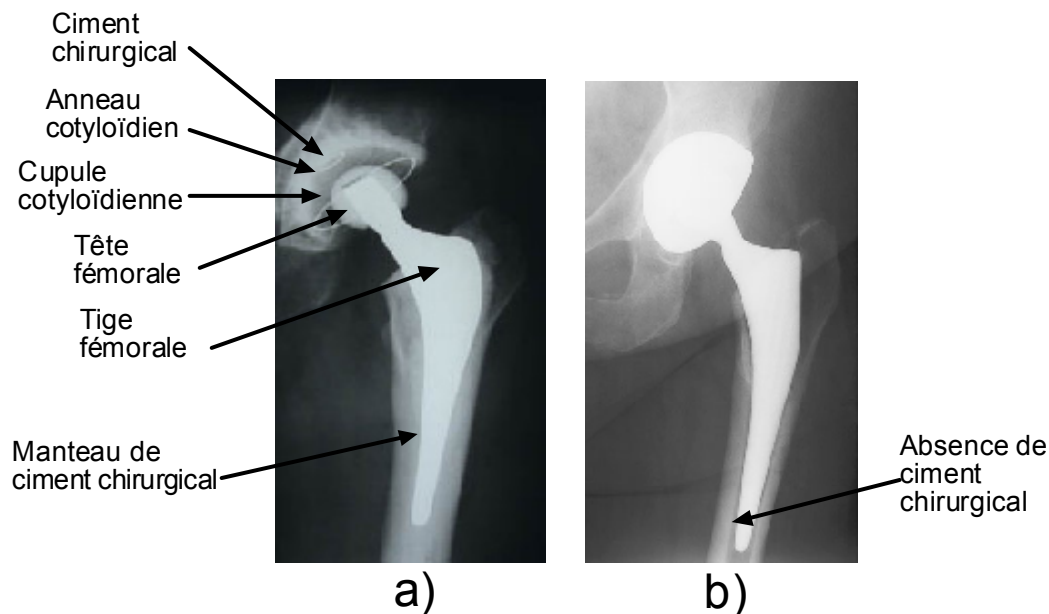


figure 3 : Radiographies X, a) prothèse cimentée, b) prothèse non cimentée.

Nous constatons la présence de ciment sur la photo a). Cette opacité aux rayons X est due à la présence de sels ajoutés dans le polymère constituant le ciment chirurgical. La différence avec la photo b) s'observe le plus facilement entre la tige métallique et l'os. Nous pouvons observer un liseré sombre proche de la tige qui n'existe pas sur la photo a) et qui signale une absence de ciment.

D'après cette description, nous pouvons entrevoir plusieurs endroits de dégradation. Nous avons déjà envisagé le frottement entre la tête fémorale et la cupule. Sous l'action des pas répétés, on peut aisément imaginer, après descellement entre la tige et l'os ou le ciment, qu'un couple de frottement puisse se créer et ainsi produire des débris d'usure. Dans la partie suivante, nous allons décrire les différentes zones de dégradation d'une prothèse de hanche.

1.1.2- Dégradation des prothèses totales de hanche

1.1.2.1- Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée, *figure 4* [20] ; elle est composée de :

- l'os iliaque qui comporte une cavité hémisphérique appelée cotyle à l'intérieur de laquelle vient se positionner la tête fémorale. Le diamètre du cotyle est de 40 à 60 mm chez l'adulte pour 25 à 30 mm de profondeur.
- la tête fémorale, supportée par le col du fémur. Elle représente les deux tiers d'une sphère de 40 à 60 mm de diamètre.

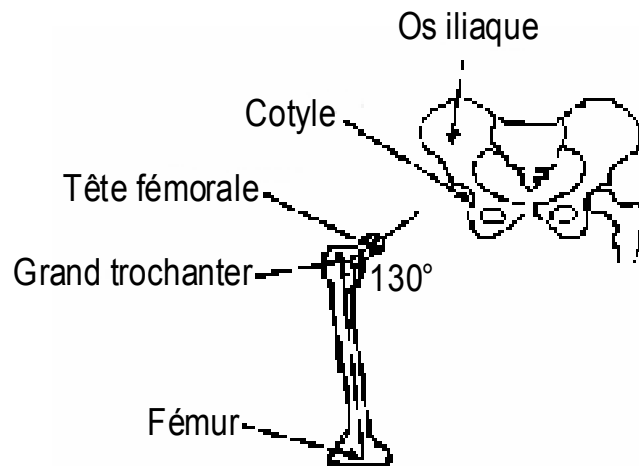


figure 4 : Articulation coxo-fémorale.

➤ le col fémoral, long de 35 à 45 mm, qui fait un angle d'environ 130° par rapport à l'axe fémoral.

Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau du cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort.

L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est représentée *figure 5*, [21,22]. On entend par cycle de marche la durée d'un pas humain. Les phases d'appui talon et appui pointe sur le sol correspondent toutes les deux aux maxima de la courbe. Cette force maximale est environ égale à trois ou quatre fois le poids du corps.

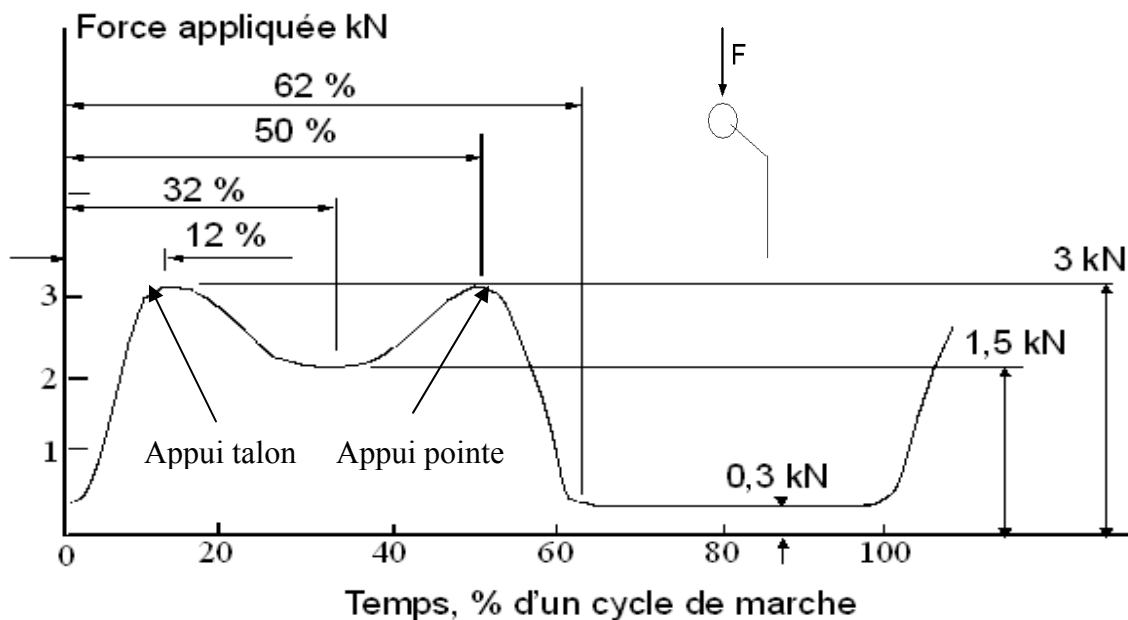


figure 5 : Evolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche.

Les données de la *figure 5* ont été obtenues pour une marche lente. A titre de comparaison, le *tableau 1* donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine [22,23]. On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

Activité	Force	
	Multiple du poids du corps humain	
	Hanche	Genou
Niveau de marche		
lent	4,9	2,7
normal	4,9	2,8
rapide	7,6	4,3
dénivellation positive	5,9	3,7
dénivellation négative	5,1	4,4
montée d'escalier	7,2	4,4
descente d'escalier	7,1	4,4

tableau 1 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche.

Quel est le nombre approximatif de sollicitations de l'articulation coxo-fémorale ? Un cycle de marche dure environ 1 seconde. Si on considère qu'un patient moyen, en bonne santé, effectue 3 kilomètres par jour et qu'il parcourt 1 mètre par pas, l'articulation fémorale est donc sollicitée 3000 fois par jour soit plus d'un million de fois par an.

Quand doit-on alors remplacer l'articulation coxo-fémorale déficiente par une prothèse de hanche ? Le maillon faible de l'articulation est, la plupart du temps, le cartilage. Il est présent sur la tête fémorale et à l'intérieur du cotyle. Il permet une autolubrification du contact, assure le glissement, la transmission, la répartition et l'amortissement des contraintes. L'altération de cette surface frottante entraîne des douleurs importantes pour les patients et nécessite alors la pose d'une prothèse de hanche. Bien entendu, cette dernière s'impose aussi lors de fractures du col du fémur. Cet accident survient de manière significative chez les personnes âgées et notamment les patientes féminines en raison du phénomène d'ostéoporose qui diminue la densité osseuse donc la résistance d'une articulation aussi sollicitée que celle de la hanche.

Grâce à la description de l'articulation coxo-fémorale, nous avons pu dégager deux paramètres physiques déterminants : une fréquence de sollicitation égale à 1 Hz et une force appliquée égale à environ 3 kN. Maintenant qu'une prothèse de hanche est posée, on peut se demander quelles sont les zones qui vont se dégrader. Nous allons nous intéresser à l'étude des phénomènes de dégradation par frottement d'une prothèse de hanche cimentée.

1.1.2.2 Zones sensibles à la dégradation

Un couple de frottement est particulièrement sollicité : tête fémorale/cupule cotyloïdienne. Volontairement, nous n'aborderons pas ce couple de frottement car nous allons nous intéresser au frottement entre la tige fémorale et le ciment chirurgical. En effet, par la suite, nous n'envisagerons que des prothèses de hanche cimentées, sauf s'il nous est nécessaire d'effectuer une comparaison entre les deux modes d'implants.

Différents types d'endommagement sont responsables de la génération de débris ou de rupture de prothèse, *figure 6*, [23]. Le frottement entre la tige fémorale et la couche de ciment chirurgical situé entre cette tige et l'os spongieux fémoral est causé par l'application répétée et non constante de la force appliquée décrite au 1.1.2.1. Lors de la pose de l'implant, étant donné que le ciment polymérise *in situ*, des liaisons covalentes peuvent se créer entre ce dernier et l'os. De plus le ciment adhère à la surface métallique. Nous reviendrons sur les propriétés mécaniques précises des différents matériaux, mais il apparaît clair que, comme le module d'élasticité de l'acier est environ 100 fois plus grand que celui du ciment, le matériau plus souple se déformera davantage. Finalement, dès que l'adhérence est rompue et qu'une force est appliquée de manière alternative, des micro-déplacements sont inévitables entre le métal et le ciment chirurgical. Comme la résistance à la rupture est plus faible pour le ciment, des débris vont être générés par usure ou fissuration suivant le type d'endommagement.

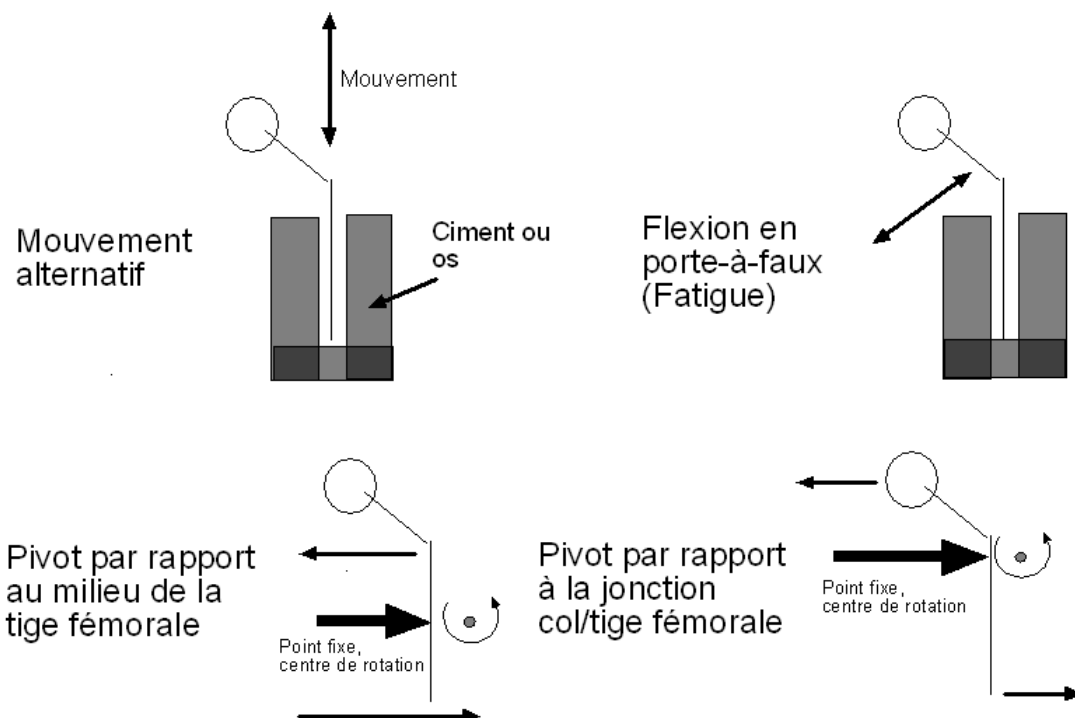


figure 6 : Modes de dégradations d'une tige fémorale.

Lors d'explantations de prothèse, des débris de ciment et des zones de fragmentation ont été observées, *figure 7*, [24]. Cinq zones de production de débris ont été identifiées. Les zones A, B et D correspondent à un morcellement du ciment par hyper pression localisée. Ces zones de dégradation s'expliquent par les deux liaisons pivot, *figure 6*. La zone C est le siège d'un frottement ciment/tige fémorale. Elle est plutôt due au mouvement alternatif. Enfin, la zone E correspond à l'usure entre l'anneau cotyloïdien et le ciment.

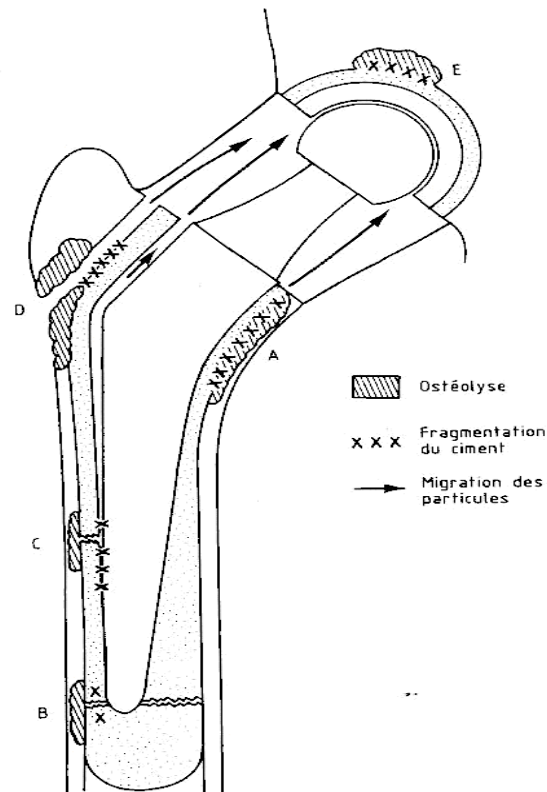


figure 7 : Zones d'observation de fragmentation, d'ostéolyse et de débris de ciment et métalliques.

A chaque endroit où des débris sont observés, une ostéolyse se produit. L'ostéolyse est une destruction osseuse. Elle peut être causée notamment par un effet néfaste des particules émises par l'usure sur l'activité des cellules reconstruisant la matrice osseuse : l'équilibre entre la production d'ostéoblastes, cellules reconstruisant le tissu osseux, et d'ostéoclastes, cellules le détruisant est modifié au profit de ces dernières. Dans la partie suivante, nous allons détailler la réponse de l'organisme face à ces débris d'usure.

1.1.2.3 Conséquences, réponse de l'organisme

Tout d'abord, la rupture d'implant due à l'usure reste très rare. Lorsqu'elle est constatée, elle est causée par un défaut de fabrication des éléments de la prothèse. En revanche, dans le sous-chapitre précédent, nous avons décrit succinctement les étapes permettant d'aboutir aux conditions de

frottement entre la tige fémorale et le ciment chirurgical ; des particules sont alors générées. On peut alors se demander comment des particules de diamètre compris entre 0,05 μm et 5 μm peuvent engendrer chez les patients des douleurs voire des nécroses et la rupture de l'os fémoral. En effet, l'os peut se briser par l'action conjuguée du frottement, de la génération de débris métalliques et/ou de ciment chirurgical, et de réactions biologiques.

Un acier inoxydable possède en surface une couche protectrice dite couche passive d'une épaisseur comprise entre 2 et 4 nm, composée d'oxydes et d'oxyhydroxydes de chrome et de fer [25]. Le frottement peut endommager ou détruire cette couche et permettre la dissolution d'ions métalliques. Sans vouloir détailler tous les mécanismes biologiques, nous allons donner certains éléments pour comprendre la modification des réactions biochimiques en présence d'ions métalliques ou d'oxydes. En présence de cellules, comme il peut se former des complexes entre les protéines et les cations métalliques, on observe alors un déplacement d'équilibre dans le sens de la production de cations, i.e. l'augmentation de la vitesse de la réaction de dissolution. Ce raisonnement est applicable aux aciers inoxydables, il semblerait qu'il ne puisse l'être à l'alliage de titane Ti-6Al-4V [26]. Les cations tels que Cr^{3+} ou Fe^{3+} diminuent l'activité cellulaire en laboratoire, il a été observé, de plus, que les produits de corrosion de l'acier 316L, composés d'ions, d'ions associés à des ligands protéinés et d'oxydes ferreux et/ou ferriques présentaient une toxicité équivalente à celle d'une solution d'eau distillée de Cr^{6+} ; ce dernier est un des cations les plus toxiques pour l'organisme [27]. Plusieurs mécanismes d'action sont proposés pour expliquer la toxicité dont la modification de l'activité des enzymes comme la phosphatase alcaline.

Ensuite, des mécanismes impliquant les débris de ciment chirurgical ont été isolés. Un implant est reconnu comme un corps étranger, des processus immunologiques se déclenchent et des macrophages adhèrent à la surface du matériau [28]. Cette production des 'nettoyeurs de l'organisme' est accélérée par la présence de débris de ciment. Quand les macrophages phagocytent des particules, leur activité augmente et notamment la production d'espèces oxydantes [29]. Une réaction de dismutation de l'anion superoxyde O_2^- en eau oxygénée H_2O_2 catalysée par la dismutase superoxyde se produit. La perméation de H_2O_2 à travers la membrane cellulaire est plus grande que celle de l'anion O_2^- , elle peut donc atteindre plus facilement la surface de l'implant et ainsi favoriser l'oxydation des éléments métalliques [30]. Les réactions impliquant l'eau oxygénée et les cations métalliques produisent aussi le radical HO^\bullet qui est responsable du vieillissement des cellules [31]. Le mécanisme a été isolé pour des surfaces en titane et peut être envisagé pour des implants en acier inoxydable. Dans le même sens, des travaux ont montré que la culture des ostéoblastes est perturbée par la présence de particules de PMMA. Les débris favorisent l'activité des médiateurs cellulaires et des enzymes qui engendrent un effet inflammatoire. Les réactions biologiques dépendent aussi de la taille des débris. En effet, lorsque leur taille est inférieure à 0,1 μm , les macrophages peuvent les phagocyter sans conséquence inflammatoire [32].

Nous avons pu voir que les débris produisent diverses réactions biologiques causant des inflammations. Après ce rapide tour d'horizon de la problématique de l'implantation de prothèse de hanche cimentée, nous allons proposer un cadre de travail. Comme les facteurs essentiels sont aussi bien mécaniques, chimiques et biologiques, nous allons choisir un type d'endommagement et des conditions opératoires applicables en laboratoire.

1.1.3- Cadre de l'étude

La *figure 8* représente de manière schématique les différentes contraintes extérieures qui s'exercent sur les différentes parties d'une prothèse de hanche. Ces contraintes couvrent un domaine important de la physique, de la chimie et de la biologie. Nous avons choisi de nous intéresser, parmi les différentes problématiques, à la science du frottement dont le nom le plus général est la tribologie, à l'influence des contraintes mécaniques, en conséquence, à l'usure et à la corrosion qui s'appliquent au contact entre une tige fémorale et le ciment chirurgical.

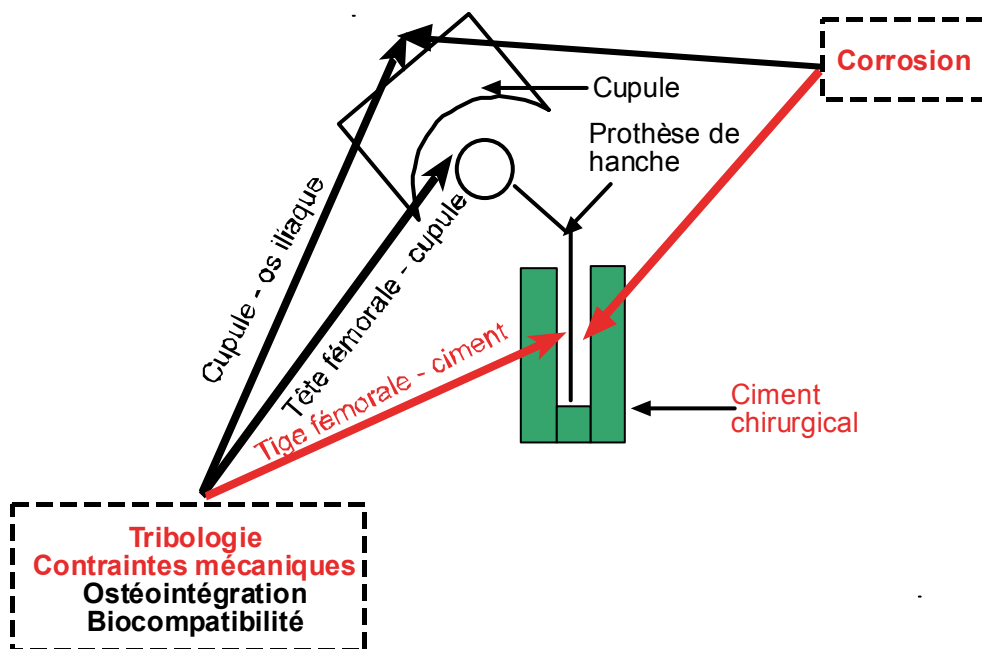


figure 8 : Schéma des contraintes extérieures agissant sur le système prothèse de hanche, les termes en rouge seront étudiés.

L'axe choisi est ainsi physico-chimique. Les résultats pourront alors permettre d'apporter des informations sur la quantité de débris, leur mode de formation et d'évolution dans le contact. Sont reprises, *figure 9*, les différentes causes de rupture ou de rejet de l'implant orthopédique. Au cours du temps, la conjugaison des micro-mouvements et du milieu physiologique corrosif est responsable de l'usure donc de la génération des débris. En rouge, sont représentés les points qui seront abordés durant ce travail.

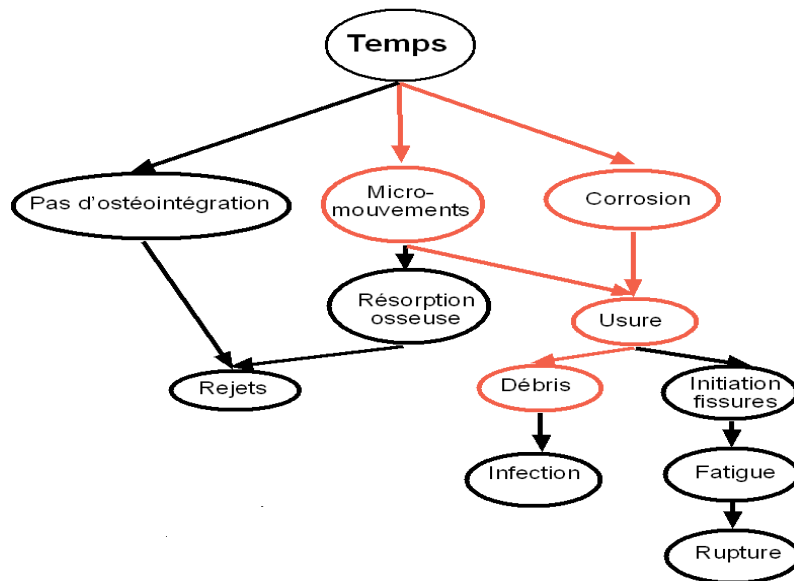


figure 9 : Influence du temps sur la dégradation d'une prothèse de hanche, les éléments entourés en rouge seront étudiés.

Il nous reste encore à apporter quelques éléments d'explication au sujet des micro-mouvements. Ils peuvent se produire entre l'os spongieux et le ciment ou entre ce dernier et la tige métallique. Nous nous intéresserons uniquement au contact ciment-métal. Dans la partie 1.1.2.2, l'origine des micro-mouvements a déjà été évoquée. Une mesure expérimentale de ces déplacements paraît difficile. En revanche, en posant des hypothèses réalistes sur le comportement des matériaux et les lois de frottement, les calculs par éléments finis peuvent donner des informations très intéressantes sur la valeur du déplacement entre les deux matériaux en contact. La distribution des pressions de contact sur une prothèse de hanche a déjà été envisagée [33]. Ensuite, la forme de la prothèse et le type de milieu de frottement ont une grande influence sur la distribution des contraintes dans une prothèse totale de hanche cimentée [34,35]. En conséquence, pour une forme de prothèse donnée, dans un milieu donné, en connaissant la distribution des contraintes, il est possible de calculer, après descellement, les micro-glissements, déplacements tangentiels, entre les deux matériaux en contact [36]. Les calculs présentés, *figure 10*, ont été menés pour une interface os spongieux-métal (alliage de titane). Comme les propriétés mécaniques du ciment sont proches de celles de l'os spongieux, nous considérerons que la répartition du micro-glissement pour l'interface ciment chirurgical-métal reste donc comprise dans le même domaine de valeurs, aux environs de 40 μm . Le ciment et le métal sont ainsi soumis à un frottement sous faible débattement tangentiel dès l'implantation de la prothèse, *figure 10 a*) et après deux ans d'implantation, *figure 10 b*).

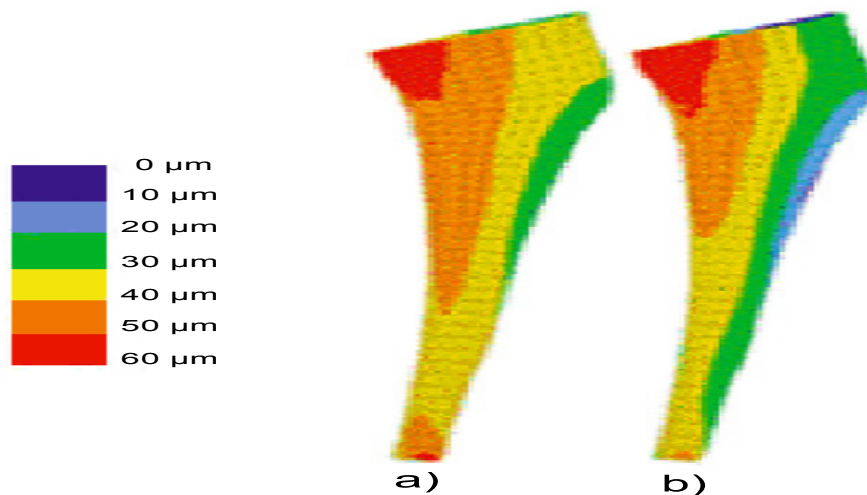


figure 10 : Evolution de la distribution du micro-mouvement à l'interface os spongieux-implant : a) micro-glisserment en post-opératoire ; b) micro-glisserment à deux ans.

1.2- Les concepts tribologiques

Une définition de la tribologie a été donnée en introduction. Elle pourrait être aussi définie comme la science pour maîtriser et comprendre le frottement et l'usure [37]. La tribologie concerne le frottement, la lubrification et l'usure. Cette science, à part entière, fait appel à diverses disciplines comme la science des matériaux, la physico-chimie des surfaces ou la métallurgie, et la mécanique. D'ailleurs, la tribologie peut être considérée comme un cas extrême de la mécanique des fluides [38]. Un modèle de type Reynolds permet de déterminer la pression, le champ des vitesses et les contraintes s'exerçant dans le fluide lorsque le film entre les deux matériaux est épais, i.e. lorsque l'épaisseur du fluide est plus grande que la hauteur des aspérités. En revanche lorsque l'épaisseur du lubrifiant est faible, i.e. inférieure à la rugosité des matériaux en contact, la problématique devient plus complexe car la répartition des contraintes dans les matériaux massifs mais aussi dans les débris générés intervient. Nous rappellerons, dans un premier temps, les notions principales de la tribologie et la théorie du troisième corps, ensuite nous détaillerons l'importance du triplet tribologique. L'application de ce concept permet de déterminer les mécanismes limitant et de comprendre l'usure et le frottement autrement que par la simple perte de matière des matériaux massifs.

1.2.1- Les modèles tribologiques

Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque des deux matériaux en contact. Déjà en 2400 ans avant J.C., des bas reliefs ont été retrouvés où des personnes lubrifient avec de la boue des patins de traîneau. Des solutions ont été trouvées très tôt mais la compréhension du phénomène fut plus épineuse. Plus tard, des auteurs comme Coulomb [39] et Amontons [40] apportèrent une première contribution en reliant les forces normale et tangentielle.

L'évolution historique de la tribologie peut se décomposer en trois étapes :

- la tribologie des corps massifs, elle consiste à faire frotter un corps A contre un corps B afin d'en déduire des lois de frottement et de calculer un taux d'usure [41],
- la tribologie des surfaces [42],
- et la tribologie des interfaces [43].

Actuellement, la tribologie des interfaces est celle utilisée pour décrire le frottement.

1.2.1.1- La tribologie des interfaces

Elle remet en cause les processus classiques d'analyse de l'usure, elle propose un enchaînement complexe des processus suivants [43] :

- ① le détachement des particules des deux matériaux en contact par les mécanismes classiques d'adhésion, d'abrasion, de délamination et de corrosion,
- ② la formation du troisième corps constitué initialement à partir des particules détachées ; la morphologie ainsi que la nature de ces débris vont évoluer au cours du temps. Ce troisième corps assure la séparation des surfaces et la portance,
- ③ l'élimination des débris en dehors du contact,
- ④ la recirculation de ces particules ou leur élimination des zones d'alimentation.

Ces quatre étapes incitent à décrire le frottement et l'usure comme l'évolution du troisième corps.

1.2.1.2- La théorie du troisième corps

L'idée directrice est de transposer les concepts de la lubrification dynamique au frottement sec, i.e. lorsque la couche de lubrifiant est du même ordre de grandeur voire inférieure à la rugosité des deux matériaux en contact. La tribologie des interfaces, basée sur le concept du troisième corps, considère qu'une particule peut être détachée des premiers corps, corps massifs en contact, séjourner et même se transformer entre les deux matériaux puis enfin être éjectée du contact et des pistes de frottement. Les particules piégées peuvent assurer la protection des surfaces et même un effet de portance non négligeable. Les particules seront donc considérées comme des débris d'usure seulement lorsqu'elles seront définitivement éjectées hors du contact. On peut alors dire qu'une bonne combinaison de matériaux anti-usure correspond à des matériaux capables de sacrifier leurs surfaces pour protéger leurs volumes [44-46].

Le troisième corps peut être défini de deux façons :

- au sens des matériaux, le troisième corps est la zone qui marque une nette discontinuité de composition proche de la surface, *figure 11*.

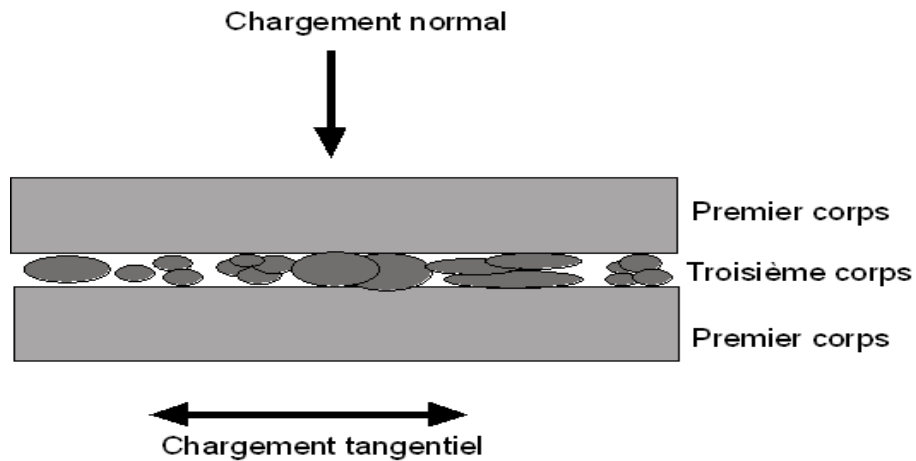


figure 11 : Localisation du troisième corps entre les deux premiers corps en contact.

➤ au sens cinématique, le troisième corps est l'épaisseur au travers de laquelle la différence de vitesse entre les deux premiers corps est accommodée.

La situation apparaît complexe, comme le montre la *figure 12*. Elle représente un contact 316L/PMMA. Elle est acquise grâce à une caméra microscope CCD. Le troisième corps n'est pas réparti uniformément. On peut observer des zones fortement compactées, d'autres sont divisées. Les débris de PMMA semblent se répartir plutôt au bord du contact qu'au centre du contact.

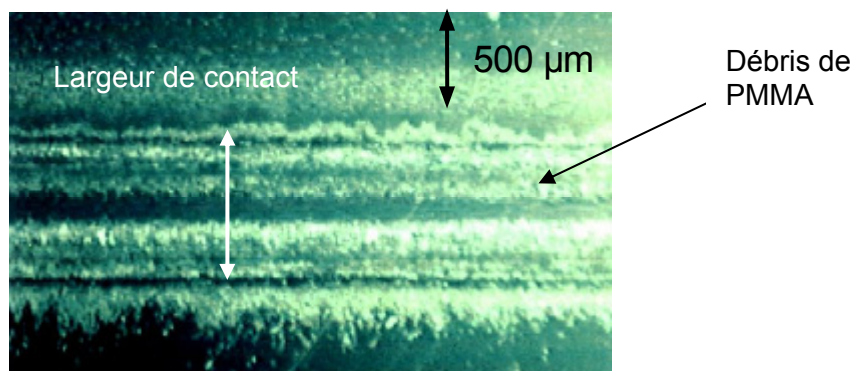


figure 12 : Image d'un contact 316L/PMMA, frottement à sec, vue de dessus.

Cette variété d'apparence suggère une grande variété de mécanismes d'accommodation. Des sites et des mécanismes d'accommodation ont été proposés pour détailler les différentes étapes d'évolution des débris à l'intérieur d'un contact. Ces notions vont être présentées dans la partie suivante.

1.2.2- Le triplet tribologique

Il associe les premiers corps, corps massifs, le troisième corps et les mécanismes de production et d'évolution de ce dernier.

1.2.2.1- Les sites d'accommodation

En tribologie, les mécanismes gouvernent les conditions de travail des contacts en leur transmettant les charges statiques ou dynamiques, et en leur imposant une cinématique, une température et un environnement [38]. Les deux premiers corps accommodent les sollicitations imposées. Leurs ruptures ou avaries sont étudiées dans des domaines variés : l'aéronautique, l'industrie automobile, l'agroalimentaire, la chirurgie orthopédique, etc.

Le troisième corps sépare partiellement ou complètement les premiers corps. Il est formé *in situ* ou par entraînement dans des chaînes cinématiques plus complexes. Il transmet la charge d'un premier corps à l'autre et accommode la différence de vitesse entre ces deux corps.

On peut isoler aussi des écrans entre le troisième corps et les premiers corps. Ils représentent les zones de détachement des particules qui peuvent être de composition différente de celle des débris du troisième corps déjà existant. Un débris peut séjourner longtemps dans le contact et subir des transformations physico-chimiques.

Cinq sites peuvent être alors identifiés dans un contact, *figure 13*, [45] : deux premiers corps (S_1 et S_5), deux écrans (S_2 et S_4) et un troisième corps (S_3).

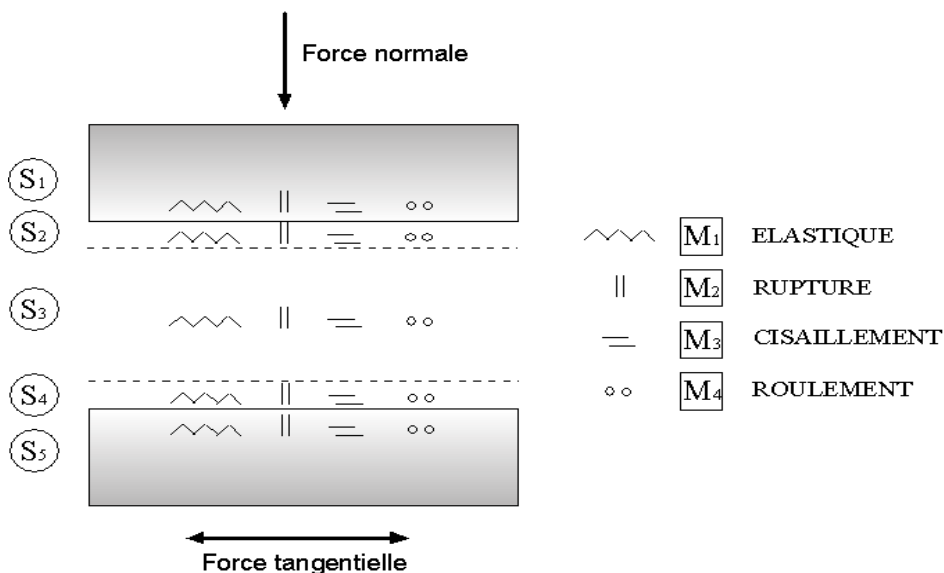


figure 13 : Sites et Modes d'accommodation du déplacement dans un contact soumis à une force normale et à une force tangentielle.

1.2.2.2- Les modes d'accommodation

Chaque site peut posséder quatre modes d'accommodation différents. Le premier, M_1 , est la déformation élastique donc réversible, il est symbolisé par un ressort. Le second, M_2 , représente la rupture lorsque le matériau est sollicité au-delà de sa limite de rupture. M_3 représente l'écoulement de matériau par cisaillement. Les modes M_2 et M_3 donnent lieu à des dégradations irréversibles contrairement au mode élastique. Enfin, le dernier, M_4 , est la formation de rouleaux à l'intérieur du contact. L'énergie dissipée par frottement sera alors plus faible.

La combinaison des différents sites et modes d'accommodation donnent 20 combinaisons possibles $S_i M_j$, *figure 13* [46].

Un contact à trois corps, incluant les deux premiers corps initiaux et les interfaces est caractéristique du frottement et notamment du frottement oscillant sous petits débattements : le fretting que nous allons aborder [47].

1.3- La tribologie du fretting

Les premières manifestations du fretting, reportées dans la littérature, remontent à 1911. Deux éprouvettes mises en contact, sollicitées en traction, présentaient des traces de débris d'oxydes [48]. Le phénomène a été attribué à une dégradation causée par la corrosion. Par la suite, il a été montré que les débris d'oxydes n'étaient, en fait, qu'une conséquence du frottement sous faibles débattements entre les deux éprouvettes [48-50]. De plus, il a été noté que la résistance en fatigue des éprouvettes diminuait. Le fretting a ensuite été étudié du point de vue mécanique pour comprendre et prévoir la variation de la répartition des contraintes dans les matériaux [51,52]. Le fretting sera défini dans une première partie car il convient de le différencier du glissement puis nous verrons qu'il existe plusieurs types de fretting.

1.3.1- Définition du fretting

1.3.1.1- Le fretting

Nous avons parlé de fretting jusqu'à maintenant, sans vraiment le définir. Le fretting est le frottement entre deux matériaux en contact dont l'amplitude du déplacement relatif imposé est inférieure à la largeur de contact. On définit le critère de glissement, e : $e = \frac{D}{a}$ où a est la demi-largeur de contact et D est la demi-amplitude de déplacement, *figure 14*. La condition $e < 1$ satisfait la définition du fretting. Cette définition le différencie du glissement alterné ($e > 1$) car si $e < 1$ une partie de la surface de contact restera toujours confinée dans le contact. Si on se réfère au mode d'analyse du

comportement tribologique en termes de troisième corps et de temps de séjour des débris dans le contact, il apparaît que, dans le cas du fretting, le piégeage des particules d'usure est favorisé dans le contact. Leur temps de séjour sera ainsi différent du glissement alterné. On peut penser que l'usure aura des conséquences différentes suivant le mode de glissement.

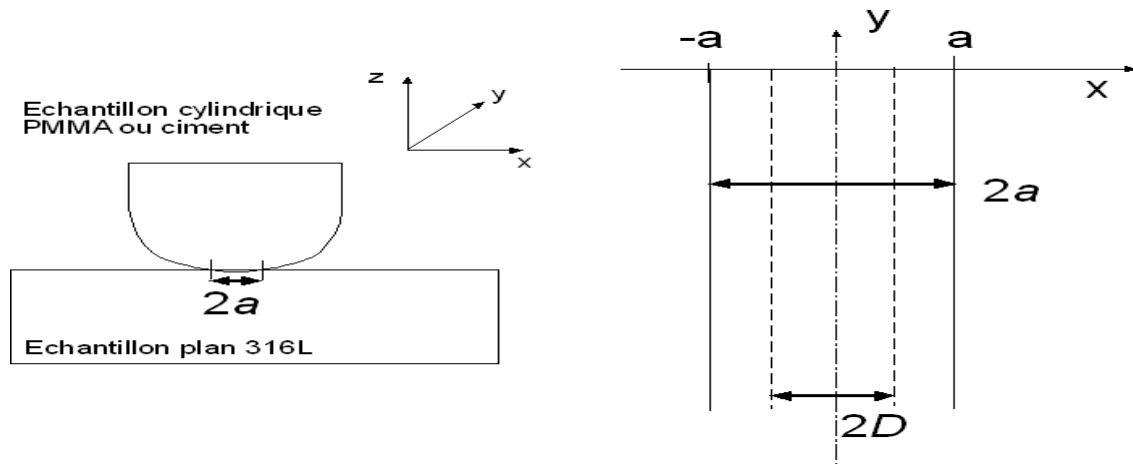


figure 14 : Fretting entre deux échantillons dont l'amplitude de déplacement imposée, $2D$, est inférieure à la largeur de contact, $2a$.

1.3.1.2- Les différents types de fretting

Il existe trois types d'essais de fretting définis de la manière suivante, figure 15 :

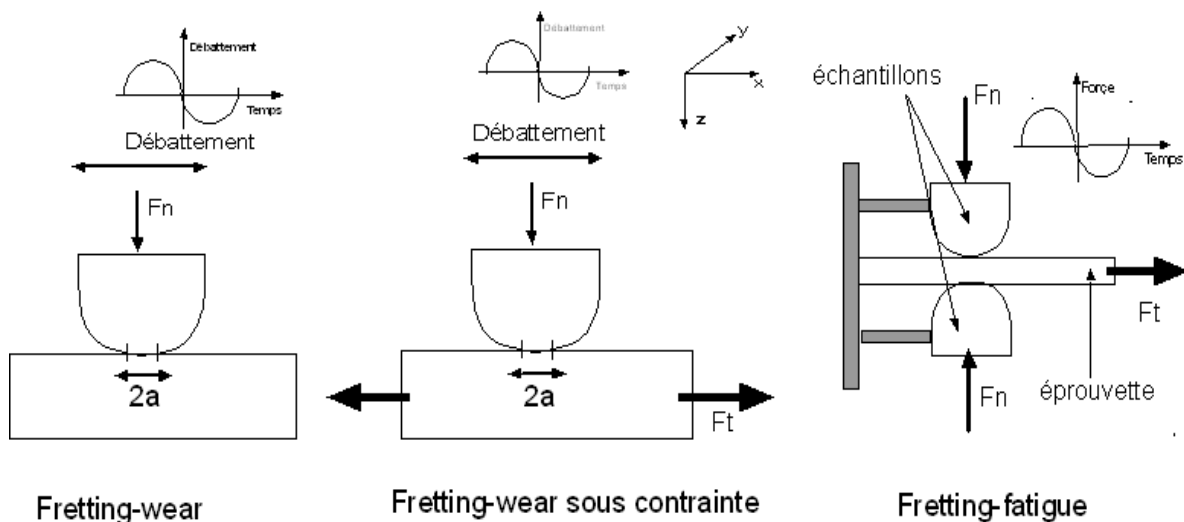


figure 15 : Différents types de fretting.

① le fretting-wear, traduit en français par « l'usure induite par petits débattements ». Pour l'étudier expérimentalement, une configuration de contact sphère/plan ou cylindre/plan est adoptée. Le plan est fixe. On applique un effort normal et l'échantillon sphérique ou cylindrique est soumis à un déplacement imposé par un système hydraulique ou de pots vibrants. Grâce à ce dispositif, on peut mesurer aisément les paramètres de chargement : effort normal, déplacement imposé, effort tangentiel mesuré par des capteurs piézo-électriques insérés dans le montage, coefficient de frottement et énergie dissipée. Ce sera le dispositif utilisé pour nos essais.

② le fretting-wear sous contrainte dans lequel le massif plan est soumis à une contrainte extérieure constante, F_t . Dans ce type d'essais, l'influence de la contrainte statique diminue la résistance en fatigue du matériau ; en effet, la contrainte moyenne F_t favorise la fissuration en surface et la génération de débris. Ce phénomène affecte en particulier la résistance des câbles de ponts [53].

③ le fretting-fatigue. L'éprouvette est soumise à une sollicitation en traction-compression répétée, F_t . Le cycle de chargement tangentiel sur les échantillons et l'éprouvette se compose de la sollicitation en traction-compression et de la composante de frottement entre les échantillons et l'éprouvette. Ce dispositif permet de comparer l'influence du fretting sur la fissuration par rapport au simple essai de traction [54].

Parmi ces différents types de fretting, le fretting-wear sera étudié pour générer des débris (cause principale d'explantations de prothèses de hanche). Il peut être réalisé dans diverses conditions opératoires selon la température, la pression, le milieu aqueux ou non, la teneur en oxygène, etc. On parlera de fretting corrosion lorsque le milieu participe au mécanisme de dégradation du contact. Il peut être défini comme une forme de fretting pour laquelle les débris produits sont une conséquence de réactions chimiques ou électrochimiques entre les composantes des surfaces et de l'environnement [55]. Dans notre cas, il sera observé en solution de Ringer.

On assimilera, par la suite, le fretting à sec ou en milieu aqueux à du « fretting wear », donc sans contrainte tangentielle imposée, car le dispositif expérimental utilisé répondra à ces conditions.

Nous allons voir, dans la partie suivante, que le fretting donne lieu à différents régimes de glissement qui imposent une sollicitation et des dégradations particulières des matériaux en contact.

1.3.2- Les différents régimes de glissement

Parallèlement aux travaux de définitions du fretting, une description mécanique précise des sollicitations a été établie [56-58]. Lorsque deux corps sont en contact sous une sollicitation normale, un champ de pression les maintient collés. Lorsque l'on impose un faible déplacement entre les deux

surfaces, l'accommodation élastique produit une distribution de cisaillement. Tant que ce déplacement reste faible, le cisaillement est proportionnel aux déformations et les deux corps ne bougent pas l'un par rapport à l'autre. Si le déplacement augmente, le glissement se déclenche en raison de l'augmentation de la contrainte de cisaillement. Il existe alors différentes zones glissantes.

1.3.2.1- Les conditions de glissement

Nous avons pu voir que le fretting impliquait des déplacements faibles par rapport aux dimensions de la largeur de contact. Pratiquement, le débattement varie de quelques microns à une centaine de microns. Cet ordre de grandeur varie en fonction des caractéristiques mécaniques des matériaux en contact. Une partie du déplacement imposé est accommodé par des déformations élastiques et/ou plastiques des zones en contact. Ces zones de contact sont liées à la rugosité des surfaces, et en particulier aux aspérités. La force de frottement, force tangentielle, n'est donc pas directement reliée à l'aire apparente de contact, *figure 16*, [59].

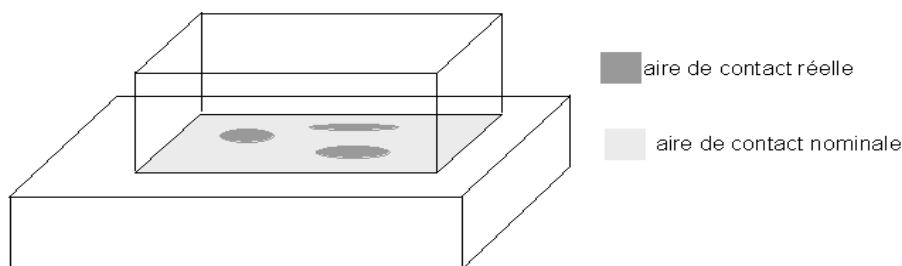


figure 16 : Aires de contact nominale et réelle pour deux surfaces en contact possédant une ondulation.

Mindlin [56] a établi, pour un contact sphère-plan idéal, que, tant que la force tangentielle reste inférieure au produit du coefficient de frottement par la force normale, les deux matériaux restent collés. On retrouve alors les résultats d'Amontons [40].

Chaque surface possède des aspérités qui vont subir des déformations plastiques même sous une sollicitation normale faible en raison de leur faible rayon de courbure. Il se forme alors des jonctions adhésives entre l'aspérité et la surface plane. On considère que la surface plane est lisse et de caractéristiques mécaniques supérieures à la surface antagoniste. Lorsque la force tangentielle augmente, l'apparition du glissement correspond alors à une rupture de ces jonctions adhésives. Il en résulte ainsi un comportement macroscopique résultant de toutes ces ruptures microscopiques lorsque deux corps glissent effectivement l'un par rapport à l'autre. Deux régimes semblent alors pouvoir être définis : le régime de glissement partiel et le régime de glissement total [60].

1.3.2.2- Les cartes de sollicitation locale

Les premières cartes de sollicitation locale ont été tracées pour un contact sphère-plan en 1988 [61]. Dans les essais de fretting envisagés, le débattement est imposé et on mesure la force tangentielle caractéristique du frottement. Dans l'espace des variables de chargement, on peut représenter les différentes formes de cycle F_t (force tangentielle) = $f(d, \text{débattement})$ correspondant aux régimes décrits ci-dessous, *figure 17* :

- le régime de glissement partiel : les cycles sont elliptiques ; la surface de contact peut être divisée en deux parties : une partie intérieure, la zone collée, où le glissement ne se produit pas et une zone comprise entre la limite de la zone collée et le bord du contact où le déplacement relatif est généré par la combinaison des déformations élastiques et de micro-glissements,

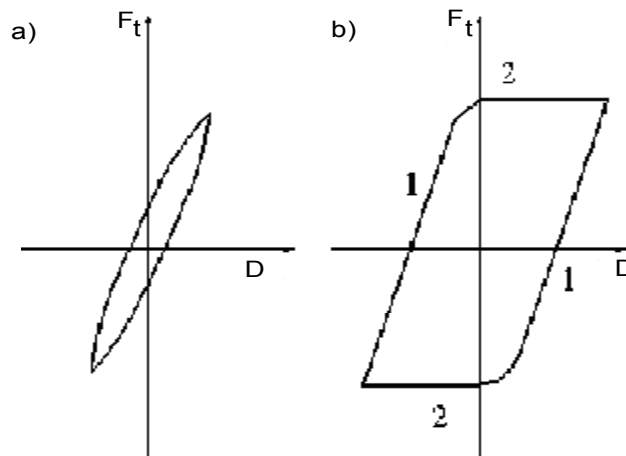


figure 17 : Différents régimes de fretting : a) régime de glissement partiel ; b) régime de glissement total.

- le régime de glissement total : pour de plus grandes valeurs de déplacement, le cycle s'apparente à un parallélogramme ; le domaine 1 correspond à une déformation élastique et le domaine 2 à une phase de glissement qui affecte la totalité des surfaces en contact.

Dans certaines conditions expérimentales et pour un même essai, on peut observer, au cours du temps, un basculement du glissement total vers le glissement partiel, nous sommes alors en présence de régime de glissement mixte [62].

On peut représenter dans le plan F_n (force normale)-débattement les différents domaines de glissement, *figure 18*. Cette représentation est appelée carte de sollicitation locale ou *running condition fretting map*. Le glissement alterné apparaît pour des valeurs de déplacement imposé trop importantes pour ne plus avoir de zone confinée, $e > 1$. Le régime de glissement mixte correspond à un

essai où le régime initial est le régime de glissement total qui évolue en glissement partiel au cours du temps.

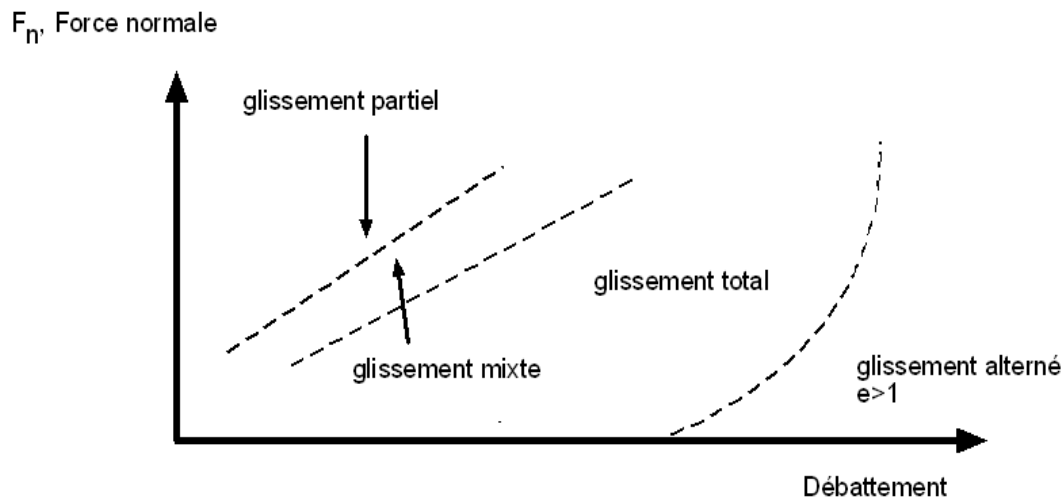


figure 18 : Carte de sollicitation locale.

Afin de tenir compte du temps, on peut tracer une bûche de fretting. Les cycles de fretting sont tracés en fonction de la durée et superposés sur une échelle logarithmique ou non. On peut suivre ainsi l'évolution de la forme du cycle au cours du temps et ainsi déceler facilement les régimes de glissement mixte [63]. La *figure 19* représente une bûche de fretting en glissement total pour un contact acier 316L/PMMA.

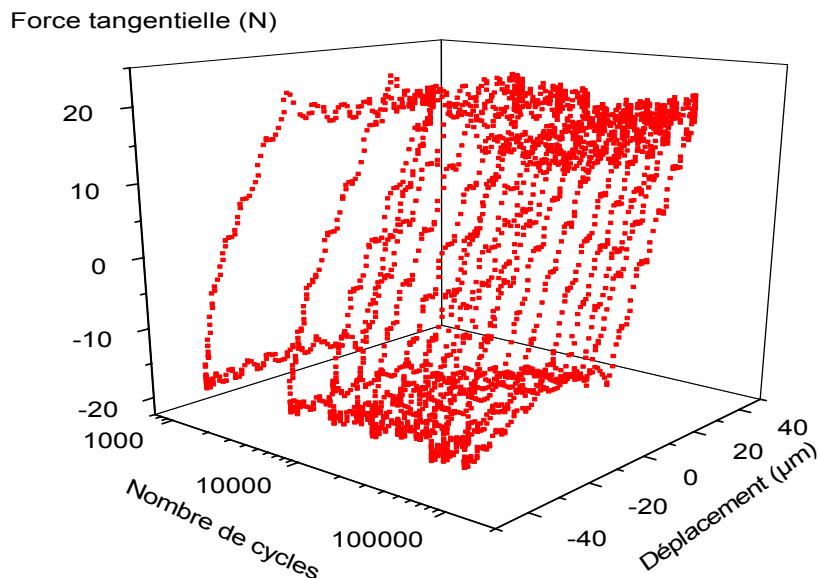


figure 19 : Bûche de fretting pour un contact acier/PMMA, déplacement imposé : $\pm 40 \mu\text{m}$, fréquence : 1 Hz, $F_n = 85 \text{ N}$, air ambiant, humidité relative (HR) égale à 45%.

A chaque type de régime de glissement correspond un type de dégradation des matériaux en contact. Nous allons ainsi présenter les cartes de réponse des matériaux.

1.3.2.3- Les cartes de réponse des matériaux

Il existe deux mécanismes principaux de dégradation : la fissuration et l'usure par formation de débris [63]. Le premier est associé au mode de glissement partiel et le second au glissement total. En ce qui concerne le régime de glissement mixte, on observe, *figure 20*, une compétition entre les deux mécanismes.

La fissuration s'avère être plus dangereuse que l'usure par débris. En effet, pour des installations industrielles, il est très difficile de voir les fissures entre deux matériaux en contact alors que des débris d'usure sont plus facilement visibles autour de la zone usée.

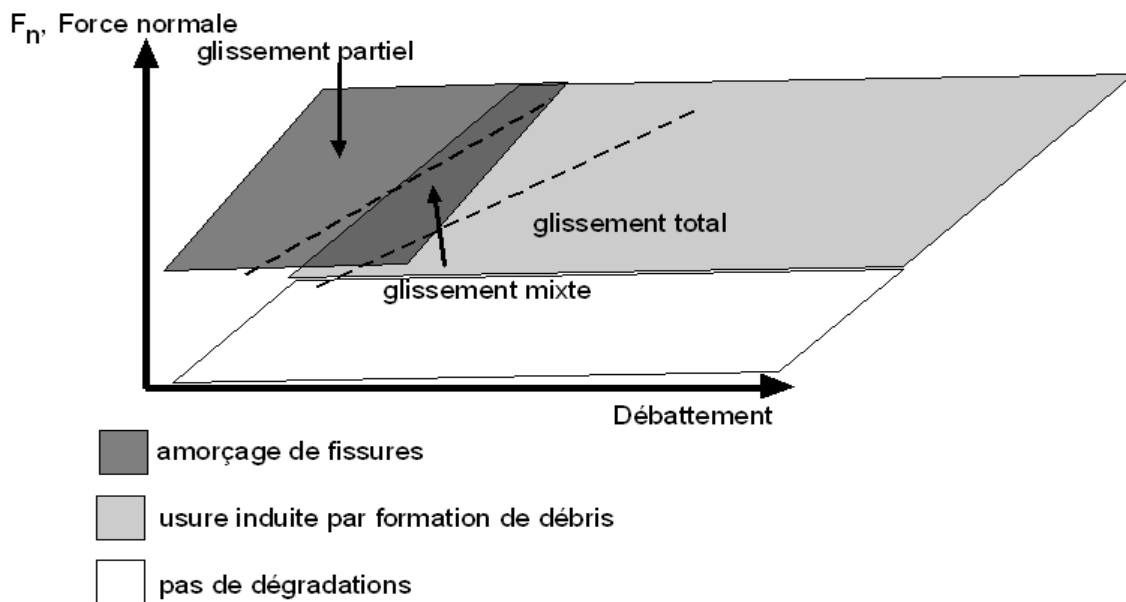


figure 20 : Carte de réponse de matériaux sous sollicitation en fretting.

Pour un contact donné, il conviendra de déterminer les cartes de sollicitation et de réponse pour identifier le régime de glissement. Nous les tracerons expérimentalement pour le contact acier/PMMA. Dans l'approche tribologique, nous avons pu voir que la génération des débris, à partir des premiers corps en contact, était un facteur essentiel. Dans la partie suivante, nous allons décrire la transformation des premiers corps lorsqu'ils sont sollicités en fretting. En effet, les étapes restent les mêmes pour tous les types de contact.

1.3.3- Les transformations des premiers corps en contact

Dans cette partie, nous allons décrire la dégradation des premiers corps en contact. L'étude tribologique dépend de la prédisposition des matériaux à créer des débris, de la création d'un champ de contraintes suffisamment important pour les générer et de leur évolution dans le contact.

Quatre étapes peuvent être mises en évidence au cours d'un essai de fretting :

- l'élimination des écrans naturels tels que la couche de contamination et celle de gaz adsorbés, *figure 21*, pour un matériau métallique,
- le contact entre les corps massifs. L'aire réelle de contact est inférieure à l'aire nominale car le contact s'effectue au niveau des aspérités les plus hautes pour tous les matériaux en général, sauf pour les élastomères. En effet, de petites aspérités sont écrasées élastiquement et peuvent alors créer une aire réelle de contact supérieure à l'aire nominale [64],
- le détachement des particules, i.e. le passage d'un contact de deux à trois corps,

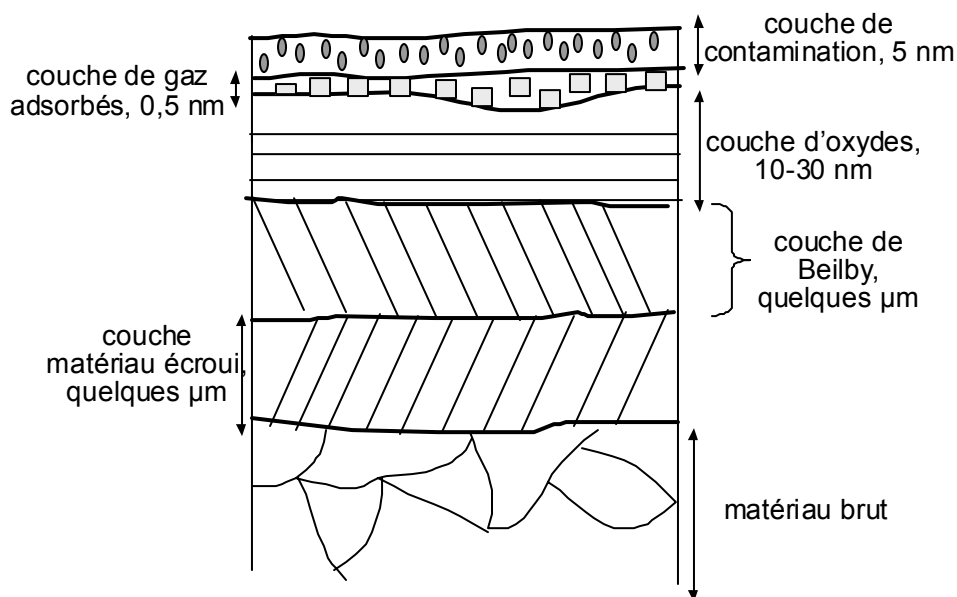


figure 21 : Représentation schématique d'une surface d'un matériau métallique [74].

- l'état stationnaire, atteint en raison de l'égalité approximative entre les flux de production de débris et d'évacuation en dehors du contact. Dès l'élimination des écrans naturels, une couche superficielle spécifique se forme. Cette couche est appelée TTS : structure transformée tribologiquement [65]. Elle a été observée pour les alliages métalliques sollicités en fretting. Dans notre étude, étant donné que l'acier 316L présente une limite d'élasticité presque 5 fois supérieure à celle du polyméthacrylate de méthyle, on ne pourra observer de TTS à sec sur l'acier mais on peut s'attendre à une couche transformée dans le PMMA. En solution de Ringer, la

surface de l'acier sera dégradée mais nous verrons que la structure transformée le sera en grande partie par corrosion.

1.4- Les paramètres clefs du fretting, cas de notre étude

Dans les trois premiers sous-chapitres, la problématique des dégradations des prothèses de hanche a été abordée ; ensuite nous avons apporté quelques éléments pour aborder la science du frottement qu'est la tribologie et plus particulièrement le fretting. A partir des paramètres physico-chimiques mesurés ou simulés de la marche humaine, il va être possible de proposer un protocole expérimental pour étudier *in vitro* les dégradations d'une prothèse de hanche cimentée.

1.4.1- Etude du fretting corrosion relatif aux prothèses de hanche

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la problématique particulière du fretting corrosion relatif à l'implantation de prothèses de hanche.

Des premiers résultats cliniques ont montré que les prothèses de hanche cimentées dont la tige est en alliage de titane, Ti-6Al-4V, ne permettaient pas une utilisation à long terme [66]. En effet, dès que des micro déplacements (fretting corrosion) apparaissent entre la tige fémorale et le manteau de ciment chirurgical, les débris d'usure entraînent des réactions d'ostéolyse qui vont elles-mêmes engendrer des inflammations et aboutir, finalement, au descellement de la prothèse. Ces problèmes de descellement précoces avec des tiges en alliage de titane ont été rencontrés plus fréquemment qu'avec des tiges en acier inoxydable. Toutefois, à condition d'utiliser des tiges fémorales polies, un bon cimentage et un bon design de prothèse (diamètre du col supérieur à 11 mm), ce type de prothèses donne d'aussi bons résultats en termes de durée de vie (supérieure à dix ans) que celles en acier inoxydable 316L [67]. De façon à éviter les problèmes de descellements précoces, la communauté scientifique des chirurgiens a adopté préférentiellement, jusqu'à maintenant, des tiges fémorales en 316L pour l'implantation de prothèses cimentées.

Les débris d'usure seront dus à l'action conjuguée du fretting, dégradation mécanique, et de la corrosion, dégradation physico-chimique. On s'attend à observer de nouvelles phases à la surface des alliages métalliques. En effet, les nouvelles phases qui apparaissent, ne sont pas métalliques et sont constituées des oxydes dont la composition dépend de celle du matériau brut dégradé [68].

Les débris d'usure provenant du métal seront, ainsi, majoritairement constitués d'oxydes métalliques. Le problème de la bio-compatibilité de ces débris avec les cellules du corps humain se pose donc. Il a été montré que l'inflammation des cellules musculaires est plus importante lorsqu'elles sont mises en contact avec des débris d'acier inoxydable 316L produits par fretting corrosion que pour des débris de Ti-6Al-4V. Toutefois, il n'a pas été possible de montrer une réaction cellulaire plus

importante lorsque le milieu de culture contient des particules de matériau massif ou des débris d'usure [69].

Des études ont porté sur l'influence des protéines (solution d'albumine) dans des phénomènes de dégradation par fretting corrosion se produisant entre des vis et des plaques insérées dans le corps humain. Elles ont montré que les protéines réduisent la perte de masse, lors d'expériences de fretting, des échantillons de Ti-6Al-4V et de Co-Cr. De plus, l'usure de ces échantillons est inférieure à celle d'échantillons d'acier inoxydable 316L [70]. En revanche, à notre connaissance, aucune étude ne porte sur la dégradation de cet alliage contre du ciment chirurgical, dans des conditions de fretting corrosion.

Dans des solutions d'essais contenant des protéines, le pH a une influence sur l'usure de l'acier inoxydable 316L. Il se dégrade moins à pH basique qu'à pH acide. Par ailleurs, dans des solutions salines contenant des protéines, la proportion de nickel augmente comparativement à celle de chrome. Ce dernier, lors de la dissolution anodique, peut se trouver au degré d'oxydation (VI) ; il présente alors des dangers de toxicité beaucoup plus importants que le nickel. Toutefois, dans le sang, les cellules réduisent rapidement le chrome (VI) en chrome (III) [71,72].

Enfin, des expériences de fretting corrosion ont été menées entre des échantillons d'acier inoxydable (vis et plaques servant à la consolidation des os, par exemple) dans une solution saline. Le potentiel libre des échantillons en contact diminue, ce qui montre une activation des surfaces dégradées. Les débris de corrosion observés lors d'explantation de prothèses sont dus au phénomène de fretting corrosion, comme montré précédemment. L'élément important est que les auteurs proposent qu'une corrosion caverneuse se développe dans le contact après qu'elles sont dégradées par fretting [73].

Cette revue bibliographique nous a permis de mettre en évidence que le phénomène de fretting corrosion est celui qui permet d'expliquer la présence de débris d'oxydes lors d'explantation de prothèses de hanche. Dans le cadre des prothèses totales de hanche cimentées, à notre connaissance, très peu de travaux existent sur l'étude qualitative mais aussi quantitative de la dégradation par fretting corrosion entre l'acier inoxydable 316L et le ciment chirurgical. Ce travail se justifie donc pour apporter des connaissances sur ce type particulier de dégradation.

1.4.2- Méthodologie

La tribologie est une science jeune, elle nécessite des études expérimentales importantes pour appréhender le problème concret de frottement-usure qui nous concerne. Une méthodologie est proposée *figure 22* [74].

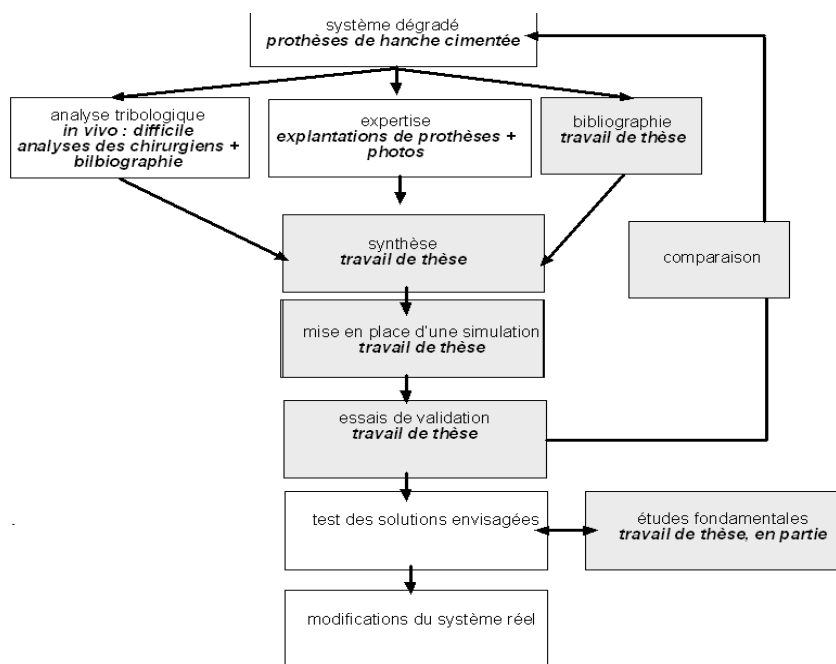


figure 22 : Méthodologie pour résoudre un problème de tribologie, les textes grisés seront abordés dans ce document.

Les rectangles grisés correspondent aux domaines abordés, pour la plupart en partie, dans ce travail de thèse. Après une revue bibliographique, nous allons présenter la simulation du fretting, extraire les informations mécaniques du frottement puis analyser, en direct, les dégradations grâce à la transparence du PMMA et, après usure, caractériser la morphologie des débris.

Cette étude se déroulera à l'air ambiant, pour étudier uniquement les dégradations mécaniques puis en solution de Ringer afin de simuler le fretting corrosion. Une étude plus fondamentale sera abordée. En effet, nous avons voulu comprendre l'influence du potentiel imposé à l'échantillon de 316L, en milieu aqueux sur les dégradations des matériaux.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les paramètres utilisés pour cette étude de fretting.

1.4.3- Simulation en laboratoire

Ce travail de thèse va porter sur l'étude du fretting du couple ciment chirurgical/métal en milieu physiologique. Nous reviendrons sur la composition précise du ciment chirurgical dans la partie 2.1.1.1, mais comme il contient, en majeure partie, du polyméthacrylate de méthyle, PMMA, nous avons choisi d'étudier principalement le couple de frottement PMMA/métal. Le PMMA présente la propriété d'être transparent. L'observation du fretting apparaît possible par un microscope ou une caméra CCD. Il sera ainsi possible de comprendre la génération et l'évolution des débris.

L'acier inoxydable a été sélectionné comme composant préférentiel de la tige fémorale cimentée. Toutefois, il nous a paru intéressant de nous focaliser sur cet alliage car l'étude de

l'endommagement de ce dernier dans un milieu corrosif s'inscrit dans une problématique scientifique pouvant construire des passerelles entre le domaine des biomatériaux et d'autres domaines industriels comme l'agroalimentaire, par exemple. Les deux couples de frottement seront donc 316L/ciment et 316L/PMMA.

La prothèse de hanche est insérée dans le corps humain, elle est, alors, dans un liquide physiologique. Une solution de Ringer a été utilisée dont la composition est donnée dans le *tableau 2*. Elle s'approche de la composition en sels du liquide physiologique.

Le pH de cette solution est égal à 7,8. Sa teneur en dioxygène dissous correspond aux conditions d'aération naturelle, température et pression standards. Le choix de la solution de Ringer écarte l'étude de l'impact des protéines qui sont présentes dans le véritable liquide physiologique. Cependant, les protéines augmentent la viscosité et améliorent ainsi les propriétés lubrifiantes par rapport à la simple solution de Ringer. Les expériences réalisées s'effectueront donc dans des conditions de frottement plus sévères que dans la réalité.

Sel	Teneur
NaCl	8,50 g.L ⁻¹
KCl	0,25 g.L ⁻¹
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,22 g.L ⁻¹
NaHCO ₃	0,15 g.L ⁻¹

tableau 2 : Composition de la solution de Ringer.

1.4.4- Les paramètres

Le déplacement imposé entre les deux échantillons a été choisi égal à 40 μm . Cette valeur correspond aux résultats donnés dans la partie 1.1.3, *figure 10*, et les capacités de la machine de fretting utilisée.

L'effort normal appliqué prendra, de la même manière, en compte les caractéristiques mécaniques du dispositif expérimental et l'ordre de grandeur des forces pouvant s'exercer dans la réalité. Si on considère la masse d'un individu comprise entre 60 et 80 kg, la force due à son poids est égale à 700 N \pm 100 N. Au cours du cycle de marche, le poids du corps humain peut être multiplié jusqu'à 4 soit une force appliquée égale à 2800 N \pm 400 N. La pression qui peut s'exercer sur un anneau cotyloïdien de rayon égal à 2 cm est de l'ordre du mégapascal ; celle qui peut s'exercer au niveau de la zone A, *figure 7*, est de l'ordre de la dizaine de MPa. La surface de contact entre l'échantillon cylindrique et plan est environ égale à 6 mm² (15 mm de longueur de contact et environ 400 μm de largeur de contact). Ainsi en appliquant une force normale entre les deux échantillons comprise entre 42,5 et 170 N, la pression a une valeur comprise entre 7 MPa et 28 MPa. Nous balayerons ainsi le domaine des valeurs de pression s'appliquant en réalité.

La *figure 23* présente les outils d'investigation, notamment les méthodes d'analyse, et le suivi des grandeurs physiques. Nous tenterons ainsi d'apporter des résultats expérimentaux pour caractériser les débris d'usure, leur mode de formation et d'évolution dans le contact.

Le fretting corrosion a été identifié comme un des mécanismes engendrant la diminution de la durée de vie des prothèses de hanche. Nous avons choisi de nous intéresser au type de prothèse de hanche cimentée pour étudier, en laboratoire, le fretting corrosion entre un alliage métallique, l'acier inoxydable 316L, et le ciment chirurgical, modélisé par l'utilisation du polyméthacrylate de méthyle.

Les objectifs principaux de ce travail sont doubles :

- le premier est de pouvoir trouver des relations quantitatives entre le volume d'usure des échantillons et les paramètres physiques adéquats pour décrire les phénomènes observés, de façon à prévoir l'enlèvement de matière,
- le deuxième est d'apporter des informations sur les mécanismes de dégradations de l'acier inoxydable et du PMMA à sec et en solution de Ringer.

Nous allons aborder dans le deuxième chapitre de ce mémoire la présentation des méthodes expérimentales plus en détails. Elle sera composée de trois parties : la présentation de la machine de fretting utilisée et aménagée, la description non exhaustive des dispositifs d'imagerie et celle des analyses physico-chimiques des débris d'usure pour les caractériser.

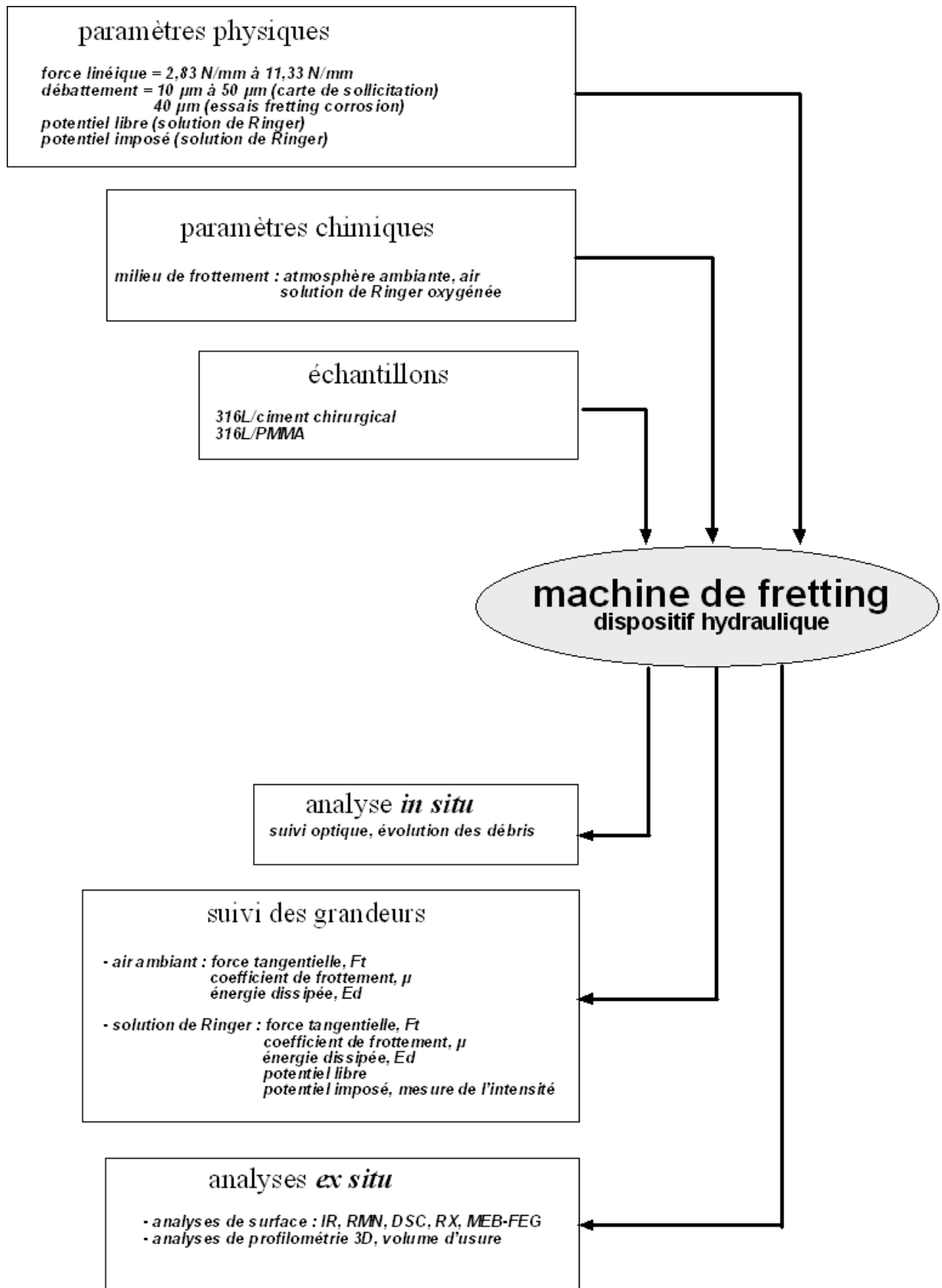


figure 23 : Outils d'investigation du problème de fretting corrosion d'une prothèse de hanche cimentée.

BIBLIOGRAPHIE, chapitre 1 :

- [5] J.B. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials an introduction*, Plenum Publishing Corporation Press, New York, 1992, pp. 3-4
- [6] R.A. Lehmann, M. Jenny, Tierexperimentelle und Histologische Ergebnisse bei der Frakturheilung mit dem Polyurethanpolymer Ostamer®, *Schweiz. Med. Wochenschr.* 91 (1961) 908-914
- [7] E. Heinrichen, K. Jansen, W. Krogh-Poulson, Experimental investigation of the tissue reaction to acrylic plastics, *Acta Orthop. Scand* 22 (1953) 130-137
- [8] L. Hullinger, Untersuchungen über die Wirkung von Kunstharzen in Gewebekulturen, *Arch. Orthop. Unf. Chir.* 54 (1962) 581
- [9] J. Charnley, Anchorage of the femoral head prosthesis of the shaft of the femur, *J. Bone Joint Surg.* 42 (1960) 28-30
- [10] J. Charnley, *Acrylic cement in orthopaedic surgery*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1970
- [11] D.F. Williams, *Corrosion of orthopaedic implants, Biocompatibility of Orthopaedic Implants*, CRC Press, Boca Raton, 1982, p. 197
- [12] D.F. Williams, *Current Perspectives on Implantable Devices*, JAI Press Inc, Vol. 1, 1989, pp. 47-70
- [13] J.M. Dorlot, P. Christel, L. Sedel, J. Witvoet, P. Boutin, Examination of retrieved hip prosthesis: Wear of alumina/alumina components, In: P. Christel, A. Meunier, A.J.C. Lee (Ed.), *Biological and biomechanical performances of biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, pp. 495, 1986.
- [14] J.R. Cooper, L. Caravia, D. Dowson, J. Fisher, Ceramic bearing surfaces in total artificial joints, *J. Med. Eng. Tech.* 15 (1991) 63
- [15] M. Semlitsch, M. Lehmann, H. Weber, E. Doerre, H. Willert, New prospect for a prolonged functional life-span of artificial hip joints by using the material combination polyethylene/aluminium oxide ceramic/metal, *J. Biomed. Mater. Res.* 11 (1977) 537-552
- [16] Caisse nationale d'assurance maladie des professions indépendantes, Contrôle d'un acte de spécialité réalisé en cliniques privées : la chirurgie de la prothèse de hanche, 29-32 (2002) pp. 5-8, <http://www.canam.fr/docs/2f0--er-hanche.php>
- [17] L. Lhotellier, <http://www.hopital-dcss.org/actes/pth.htm>
- [18] S. Breusch, Les conditions de la cimentation pour les PTH, *Maîtrise orthopédique* 126 (2003), http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/126_breusch/index.php
- [19] J.L. Cartier, La cupule à double mobilité, principes de fonctionnement et conditions opératoires, *Maîtrise orthopédique* 121 (2003), http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/121_cartier/cartier.shtml
- [20] A. Lopez, Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de Paris, 1992, n°63TD
- [21] Norme ISO 14242-1, *Implants for surgery - Wear of total prostheses Part 1 : Loading and displacements parameters for wear-testing machines and corresponding environmental conditions for test* (2002)
- [22] J.P. Paul, Loading on normal hip and knee joints and joint replacements, in : M. Schaldach and D. Hohmann (eds.), *Advances in hip and knee joint technology*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 53-70, 1976.
- [23] T. Gruen, G.M. Mc Neice, H.C. Amstutz, Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening, *Clin. Orthop.* 141 (1979) 17-27

- [24] F. Langlais, Prothèses articulaires : facteurs biologiques et mécanismes de tolérance, Conférences d'enseignement, cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°19, Expansion scientifique française, Paris, 1983.
- [25] V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, X-ray photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystals Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) pp. 909-920
- [26] R.L. Williams, S.A. Brown, K. Meritt, Electrochemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys, *Biomaterials* 9 (1988) 181
- [27] M.G. Shettlemore, K.J. Bundy, Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity, *Biomaterials* 22 (2001) 2215-2228
- [28] L. Tang, J.W. Eaton, Fibrin(ogen) mediates acute inflammatory responses to biomaterials, *J. Exp. Med.* 178 (1993) 2147
- [29] R.B. Johnston Jr., C.A. Godzik, Z.A. Cohn, Increased superoxide anion production by immunologically activated and chemically elicited macrophages, *J. Exp. Med.* 148 (1978) 115
- [30] T. Hanawa, Metal ion release from metal implants, *Materials Science and Engineering C.* 24 (2004) 745-752
- [31] P. Tegvall, I. Lundstrom, L. Sjoqvist, H. Elwing, L.M. Bjursten, Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants, *Biomaterials* 10 (1989) 166
- [32] C.H. Lohmann, D.D. Dean, G. Kôster, D. Casasola, G.H. Buchhorn, U. Fink, Z. Schwartz, B.D.D. Boyan, Ceramic and PMMA particles differentially affect osteoblast phenotype, *Biomaterials* 23 (2001) 1855-1863
- [33] J.M. Crolet, P. Christel, P. Derethe, F. Lelong, L. Sedel, A mathematical model for distribution of contact pressures in total hip prosthesis, *Journal of Biomechanics* 13 (1980) 807
- [34] P. Christel, A. Meunier, D. Blanquaert, J. Witvoet, L. Sedel, Role of stem design and material on stress distributions in cemented total hip replacement, *J. Biomed. Eng.* 10 (1988) 57-63
- [35] S.A. Brown, K. Merrit, Fretting corrosion in saline and serum, *J. Biomed.* 15 (1981) 479-488
- [36] P.J. Rubin, R.L. Rakotomanana, P.F. Leyvraz, P.K. Zysset, A. Curnier, J.H. Heegaard, Frictional interface micromotions and anisotropic stress distribution in a femoral total hip component, *J. Biomechanics* 26 (1993) 725-739
- [37] M. Barquins, La tribologie : la science pour maîtriser et comprendre le frottement et l'usure, *Bulletin de l'union des physiciens, France*, 765 (1994) 949-972
- [38] Y. Berthier, Systèmes tribologiques, Matériaux et contacts : une approche tribologique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, pp. 3-8, 1998.
- [39] C.A. Coulomb, Essai sur une application des règles de Maximis et Minimis à quelques problèmes de statique relatifs à l'architecture, *Mémoires de mathématiques et de physique de l'Académie Royale des Sciences, Paris*, 1773, pp. 343-382.
- [40] G. Amontons, Du frottement de diverses matières les unes contre les autres, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris*, 1699, pp. 432-445.
- [41] F.P. Bowden, D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Clarendon Press, Oxford, 1954, p. 180.
- [42] D. Tabor, The role of surface and intermolecular forces in thin film lubrication, In: J.M. Georges (Ed.), *Microscopic aspects of adhesion and lubrication*, Tribology Series, Elsevier, Amsterdam, pp. 651-682, 1982.
- [43] M. Godet, The third body approach: a mechanical view of wear, *Wear*, 100 (1984) 437-452

- [44] Y. Berthier, L. Vincent, M. Godet, Fretting fatigue and fretting wear, *Tribology International* 22 (1989) 235-242
- [45] Y. Berthier, Mécanismes et tribologie, Thèse INSA de Lyon, 1988, n° : 88 ISAL 0050
- [46] Y. Berthier, L. Vincent, M. Godet, L'usure et la fissuration induite en petits débattements, genèse, formalismes et remèdes, *Mécanique Matériaux Electricité* 428 (1988) 20-26
- [47] M. Antler, Electrical effects of fretting connector contact materials: a review, *Wear* 106 (1985) 5-33
- [48] E.M. Eden, W.N Rose, F.L. Cunningham, The endurance of metals, *Proc. Instn. Mech. Engrs*, 875 (1911)
- [49] G.A. Tomlison, The rusting of steel surfaces in contact, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A.* 115 (1927) 472-483
- [50] O.J. McDowell, Fretting corrosion tendencies of several combinations of materials, *Symposium on fretting corrosion*, ASTM, Philadelphia, 1953, pp. 40-53.
- [51] C. Cattaneo, Sul contatto di due corpi elastici : distribuzione locale degli sforzi, *Rendiconti dell'Accademia dei lincei* 27 (1938) pp. 343-348 pp.434-436 pp. 474-478
- [52] R.D. Mindlin, Compliance of elastic bodies in contact, *ASME, Serie E, Journal of Applied Mechanics* 16 (1949) pp. 259-268
- [53] R.B. Waterhouse, Fretting wear, *Wear* 100 (1984) 107-118
- [54] R.B. Waterhouse, Fretting fatigue, *Intern. Mater. Rev.* 37 (1992) 77-97
- [55] R.B Waterhouse, Fretting corrosion, Pergamon Press, Oxford, 1975, p.4.
- [56] R.D. Mindlin, H. Deresiewicz, Elastic spheres in contact under varying oblique forces, *ASME, Serie E, Journal of Applied Mechanics* 20 (1953) 327-344
- [57] K.L. Johnson, Surface interaction between elastically loaded bodies under tangential forces, *Proc. R. Soc. Ser. A*230 (1955) 531-548
- [58] F.P. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford, 1975, pp. 5-17
- [59] M. Odfalk, O. Vingsbo, Influence of normal force and frequency in fretting, *Tribology Transactions* 33 (1990) 604-610
- [60] O. Vingsbo, S. Soderberg, On fretting maps, *Wear* 126 (1988) 131-147
- [61] Z.R. Zhou, L. Vincent, Mixed fretting regime, *Wear* 181-183 (1995) 531-536
- [62] C. Colombié, Usure induite par petits débattements, Thèse Ecole Centrale de Lyon, 1986, n°: 86-11
- [63] V. Pellerin, Etude du comportement en usure induite sous petits débattements d'alliages d'aluminium et de titane, Thèse Ecole Centrale de Lyon, 1990, n°: 90-01
- [64] P. Rougier, M. Barquins, R. Courtel, Mechanisms of the sliding wear of rubber, *Wear* 43 (1977) 141-150
- [65] P. Blanchard, C. Colombié, V. Pellerin, S. Fayeulle, L. Vincent, Material effect in fretting wear: application to iron, titanium and aluminium alloys, *Metall. Trans.* 22A (1991) 1535-1544
- [66] E. Salvati, F. Betts, W. Brien, A comparison of stainless steel, cobalt chrome and titanium alloy metal levels in well fixed and failed cemented THR, 20th Meeting Hip Society, Washington (1992)
- [67] F. Langlais, Tolérance des prothèses totales de hanche en alliage de titane, *Ann. Orthop. Ouest*, 25 (1978)

- [68] A.M. Rozanova, S.V. Perfil'ev, Nature and properties of secondary structures formed during fretting corrosion, *Metal Science and Heat treatment*, 20 (1978) 629-632
- [69] S.D. Cook, G.J. Gianoli, A.J. Clemow, R.J. Haddad, Fretting corrosion in orthopaedic alloys, *Biomater. Med. Devices Artif. Organs*, 11 (1983-1984) 281-292
- [70] C.N. Kraft, B. Burian, O. Diedrich, M.A. Wimmer, Implications of orthopedic fretting corrosion particles on skeletal muscle microcirculation, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 12 (2001) 1057-1062
- [71] K. Meritt, S.A. Brown, Effect of proteins and pH on fretting corrosion and metal ion release, *J. Biomed. Mater. Res.*, 22 (1988) 111-120
- [72] K. Meritt, S.A. Brown, Release of hexavalent chromium from corrosion of stainless steel and cobalt-chromium alloys, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 (1995) 627-633
- [73] S.A. Brown, J.P. Simpson, Crevice and fretting corrosion of stainless-steel plates and screws, *J. Biomed. Mater. Res.*, 15 (1981) 867-878
- [74] P. Kapsa, Tribologie et contact, Contacts entre solides, Cours 13-15 octobre 1998, Institut pour la Promotion des Sciences de l'Ingénieur.

CHAPITRE 2 :

Les méthodes expérimentales

2- Les méthodes expérimentales

Le contexte de l'étude a été présenté dans le premier chapitre. La *figure 23* propose d'utiliser un dispositif hydraulique pour simuler le fretting puis différentes techniques d'analyse.

Ce chapitre listera les choix effectués pour effectuer ces analyses et tenter de comprendre la dégradation par fretting corrosion des matériaux. Dans un premier temps, nous allons décrire, plus précisément que dans le premier sous-chapitre, les matériaux utilisés, en exposant leurs propriétés physiques et mécaniques et leur mode de préparation spécifique, puis la machine de fretting. Seront présentés, ensuite, les aménagements faits pour permettre l'étude du fretting à sec et du fretting corrosion en solution de Ringer.

La deuxième partie décrira les dispositifs d'observation 2D, 3D et de microscopie électronique à balayage.

Dans une troisième partie, les analyses physico-chimiques seront énumérées et détaillées. La méthode des rayons X rasants permettra d'avoir des informations sur le type d'oxydes observés à la surface du métal. Ensuite, seront abordées des techniques plus spécifiques à l'analyse des polymères comme la spectrométrie infrarouge et des mesures de calorimétrie différentielle de façon à connaître la température de transition vitreuse du polyméthacrylate de méthyle et son évolution pour les débris formés par fretting. Enfin, nous aborderons succinctement les techniques analytiques employées pour caractériser le PMMA, i.e. la détermination de la masse molaire et la viscosité.

2.1- La simulation mécanique du fretting

Les trois matériaux utilisés seront l'acier inoxydable 316L, le ciment chirurgical Palacos R40[®] et un polyméthacrylate de méthyle, le Perspex[®]. La connaissance de leurs propriétés mécaniques permettra grâce à la mécanique du contact de prévoir la répartition des contraintes et leur comportement respectif dans les conditions de chargement définies dans le premier chapitre.

2.1.1- La présentation des matériaux étudiés

2.1.1.1- La composition et les propriétés physiques

➤ *L'acier inoxydable austénitique : 316L ou Z2CND18.12M ou X2CrNiMo 17-13-3*

L'acier inoxydable austénitique 316L provient de la société Aubert et Duval et a été fourni par la société SERF, fabricant de prothèses articulaires. Il a subi un traitement thermique : hypertrempe après un maintien à 1065 °C pendant une demi-heure. Il présente une teneur en carbone inférieure à 0,03 % (% massique). Il possède une structure austénitique. Afin d'assurer une haute pureté inclusionnaire, une refusion sous vide est réalisée. Sa composition chimique répond à la norme ISO 5832-1 qui satisfait le cahier des charges imposé pour la fabrication d'implants orthopédiques. Elle est donnée *tableau 3*. La haute teneur en chrome lui assure une couche passive formée d'oxydes de chrome (III) impliquant une bonne résistance à la corrosion. Le nickel, élément gammagène, augmente la ténacité de l'alliage, sa résistance à la rupture fragile et la déformabilité à froid. Le molybdène, élément alphagène, tend à faire perdre la structure γ mais renforce la dureté et la résistance à la traction de l'alliage. Il augmente aussi sa résistance à la corrosion localisée en milieux chlorurés, propriété recherchée en raison des réactions allergiques de l'organisme vis-à-vis des produits d'oxydation. Enfin, la faible teneur en soufre contribue à la propreté inclusionnaire recherchée dans les nuances orthopédiques et notamment à l'absence de précipités de sulfure de manganèse qui constituent des sites d'amorçage préférentiels de la corrosion par piqûre.

Eléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S	Fe
Composition % massique	17,4	12,3	2,7	1,7	0,63	0,029	0,025	< 0,01	reste

tableau 3 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316L, analyses réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Le module d'Young, E, et le coefficient de Poisson, ν , ont été déterminés par des mesures ultrasonores. Sur un échantillon d'épaisseur connue, la vitesse de propagation d'une onde polarisée est reliée aux constantes élastiques du matériau. On mesure alors la durée qui sépare les 'pulses' d'émission et de réception. On a alors accès à la vitesse de propagation et donc au module d'Young et

au coefficient de Poisson [75], page 65. Ces résultats sont donnés dans le *tableau 4 a)*. Le *tableau 4 b)* a été établi d'après les renseignements donnés par le fabricant.

a)		b)	
Module d'Young, E	197 GPa	Limite d'élasticité (0,2 %)	280 MPa
Coefficient de Poisson, ν	0,30	Résistance ultime à la traction	635 MPa
		Allongement à la rupture	49 %
		Dureté Vickers	155
		K_{IC}	55 MPa. \sqrt{m}

tableau 4 : a) Module d'Young, E, et coefficient de Poisson, ν , de l'acier inoxydable 316L déterminés par des mesures ultrasonores ; b) Caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable 316L, données fabricant, sortie de laminage Aubert et Duval.

➤ **Le polyméthacrylate de méthyle : PMMA, Perspex®**

Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère dont le monomère est un des plus importants industriellement : le méthacrylate de méthyle, MMA. Le polymère est connu sous différents noms commerciaux : Altuglass®, Plexiglass® et le Perspex® qui a été choisi.

Le monomère possède un caractère hydrophobe, une odeur violente et est un très bon solvant des lipides. Il est synthétisé à partir de l'acétone, *figure 24*. La polymérisation en masse est souvent employée, on utilise une réaction par étapes avec formation de prépolymères. Cette méthode, rendue possible par le fait que le polymère est soluble dans le monomère, permet d'obtenir un polymère de haut poids moléculaire [76].

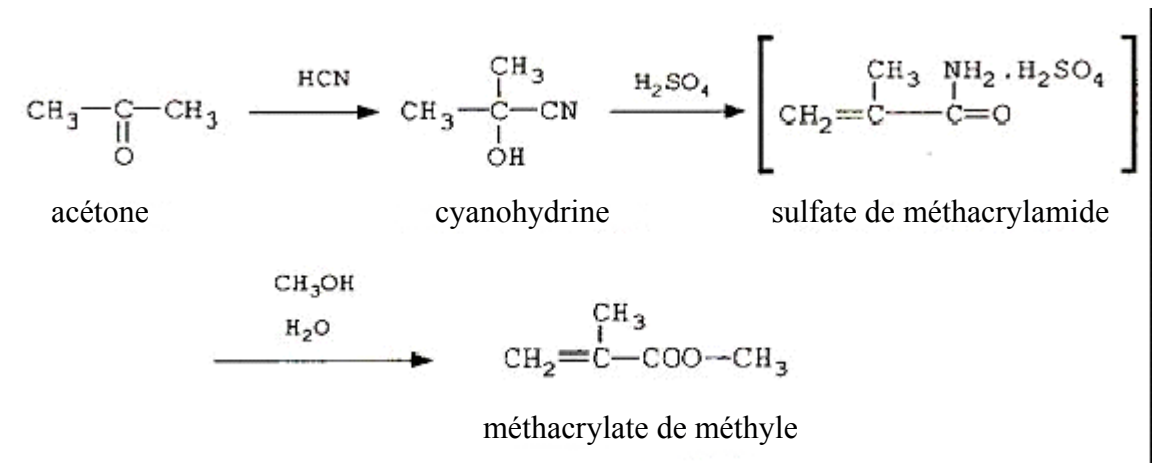


figure 24 : Synthèse du méthacrylate de méthyle à partir de l'acétone.

Le PMMA est un matériau thermoplastique transparent. Il possède des propriétés optiques exceptionnelles : 92 % de transmission lumineuse dans le domaine du visible [77]. Il présente une transition vitreuse T_g comprise entre 45 °C et 135 °C suivant la configuration du polymère. Tant que la température reste inférieure à T_g , le PMMA est un polymère dur, fragile et présentant un faible allongement à la rupture de quelques pour-cent. Le *tableau 5* présente les propriétés physiques et

mécaniques du PMMA. L'humidité relative du laboratoire est comprise entre 45 % et 70 %. Il a été montré, [78], qu'une dépendance linéaire entre la dureté et le module d'élasticité en tension régissait le comportement du PMMA hydraté.

a)		b)	
Masse volumique	1,18 g.cm ⁻³	Module d'Young, E	2,5 GPa
Indice de réfraction	1,491	Coefficient de Poisson, ν	0,39
Température de fusion	190-240 °C	Limite d'élasticité (0,2%)	65 MPa
Dilatation thermique	0,7.10 ⁻⁴ K ⁻¹	Résistance ultime à la traction	75 MPa
Masse molaire en nombre *	242000 ± 2000 g.mol ⁻¹	Allongement à la rupture	9 %
Masse molaire en poids *	368000 ± 12000 daltons	Dureté Rockwell M	95
Polydispersité *	1,52 ± 0,03	Microdureté Vickers 70% humidité relative	21 ± 0,3
Viscosité réduite *	0,15 ± 0,04 L.g ⁻¹	K _{IC}	1,32 MPa√m

tableau 5 : a) Propriétés physiques du PMMA, * : mesures expérimentales, cf annexe ; b) Propriétés mécaniques du PMMA, le module d'Young et le coefficient de Poisson ont été déterminés par mesures ultrasonores, les autres sont génériques.

Le PMMA a des propriétés mécaniques proches du ciment chirurgical, il sera alors utilisé comme matériau modèle du ciment chirurgical. En effet, le PMMA présente la particularité d'être transparent, ainsi permet-il de visualiser les dégradations sous sollicitation de fretting. Ces observations, *in situ*, apporteront des informations intéressantes sur l'évolution du troisième corps.

➤ *Le ciment chirurgical, Palacos R40*[®]

Il a été choisi parmi une soixantaine de marques différentes existant sur le marché. Elles diffèrent par le type de viscosité, d'additifs, et de teneur en polymère. Il est constitué de deux produits différents, l'un en poudre contenu dans un sachet et l'autre liquide contenu dans une ampoule. Le *tableau 6* donne la composition de ces deux produits.

Composés, 40 g de poudre		Masse	Composés, 18,78 g de liquide		Masse
Copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de méthyle		33,55 g	Méthacrylate de méthyle		18,40 g
Dioxyde de zirconium		6,13 g	N,N-diméthyl-p-toluidine		0,38 g
Peroxyde de benzoyle		0,32 g	Chlorophylle		0,4 mg
Chlorophylle		1 mg			

tableau 6 : a) Composition du ciment chirurgical déjà polymérisé et des additifs ; b) Composition du ciment chirurgical non polymérisé et des additifs.

Le dioxyde de zirconium sert à opacifier le ciment lors d'imageries par rayons X. Dans d'autres compositions, il peut être remplacé par du sulfate de baryum. Le peroxyde de benzoyle permet classiquement la réaction d'initiation de la polymérisation radicalaire lorsque le liquide contenant le monomère est mélangé avec la poudre. La chlorophylle permet de donner une couleur au ciment. En effet, lors d'explantation de prothèses, il devient alors plus facile d'enlever les débris de ciment. Enfin, la N,N-diméthyl-p-toluidine empêche la polymérisation du monomère lorsqu'il est stocké dans une ampoule opaque qui empêche l'action des rayonnements ultraviolets [79].

Le *tableau 7* décrit les propriétés mécaniques de ce ciment chirurgical. Suivant notre mode de préparation des échantillons grâce à un moule en polyéthylène, la porosité des échantillons a été évaluée à $23 \pm 3 \%$. Il a été montré que le module d'élasticité et la limite d'élasticité dépendent de la porosité. Lorsqu'elle passe de 10 à 17 %, le module et la limite d'élasticité sont diminués de 20 % [78]. Il faut donc s'attendre à une variation importante des propriétés mécaniques en fonction de la porosité qui ne peut être maîtrisée avec précision.

Porosité	$23 \pm 3 \%$
Module d'Young	2,6 GPa
Coefficient de Poisson	0,39
Limite d'élasticité (0,2 %)	40 MPa
Résistance ultime à la traction	72,2 MPa
Allongement à la rupture	8 %
K_{IC}	$1,81 - 2,02 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$

tableau 7 : Propriétés mécaniques du ciment chirurgical Palacos R40®, données fabricant.

Enfin, pour une meilleure reproductibilité des essais, il a été choisi de travailler avec un échantillon possédant une face cylindrique en PMMA ou en ciment chirurgical et un autre en 316L parallélépipédique. Les dimensions sont données, *figure 25*. Le contact et le frottement seront réalisés entre une surface cylindrique et une surface plane. Dans le premier chapitre, nous avons pu voir que les tiges fémorales implantées avec du ciment chirurgical étaient polies. Les modes de préparation des échantillons vont être détaillés dans la partie suivante.

2.1.1.2- Les modes de préparation des échantillons

➤ *L'acier inoxydable austénitique : 316L*

Chaque échantillon est découpé par électroérosion à partir d'un barreau massif. Cette technique de découpe s'effectue dans l'huile. Une couche d'hydrocarbures se forme alors en surface du matériau sur une profondeur d'environ 1 μm et le matériau est électro-fondu sur une profondeur

d'environ $1 \mu\text{m}$. L'acier inoxydable est alors poli avec une pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. La rugosité a été mesurée grâce à un rugosimètre mécanique 2D, Talysurf 10. Une longueur égale à $0,6 \text{ cm}$ a été choisie pour mesurer le R_a . Il est inférieur à $0,05 \mu\text{m}$ pour chaque échantillon utilisé. Ils sont alors nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons, conservés sous vide puis nettoyés au méthanol et au savon Neutracon Decon[®] avant leur utilisation.

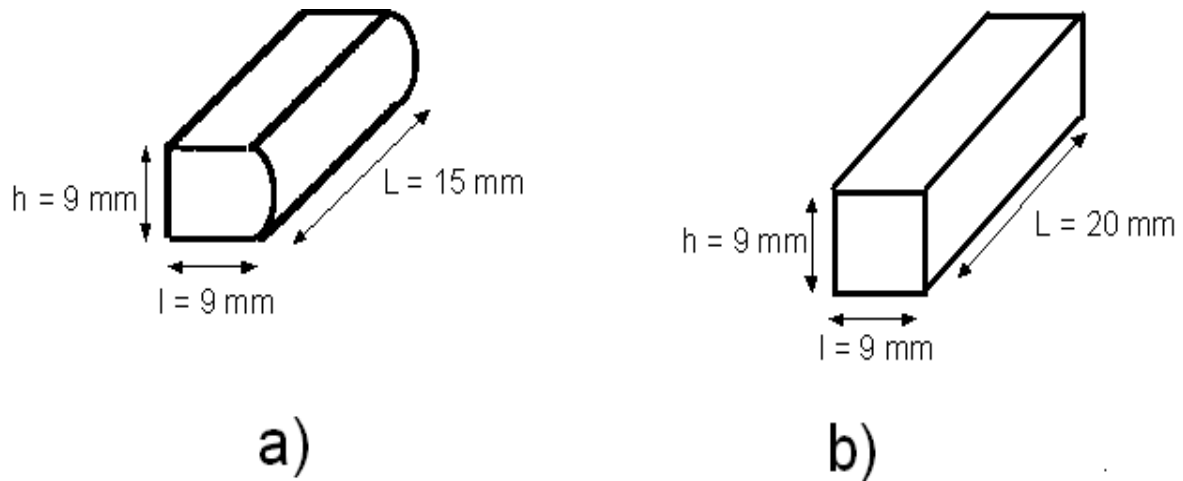


figure 25 : Dimensions des échantillons utilisés, a) échantillon en ciment chirurgical ou en PMMA ; le rayon de courbure est égal à 10 mm ; b) échantillon en acier inoxydable, 316L.

➤ **Le PMMA, Perspex[®]**

Le polissage de ces échantillons a nécessité la mise au point d'un protocole expérimental pour atteindre une rugosité moyenne, R_a , inférieure à $0,05 \mu\text{m}$. Aucune norme n'oblige à une telle valeur mais la transparence du matériau et, par conséquent, la qualité des images se trouvent améliorées pour de telles valeurs. La *figure 26* montre l'évolution de l'état de surface en fonction des étapes de polissage adoptées. Dans l'ordre, on utilise une pâte diamantée, une solution d'Altuglas[®] polish 1, polish 2 et enfin une solution de silice colloïdale dont la granulométrie ne dépasse pas $0,06 \mu\text{m}$. Cette méthode assure une rugosité inférieure à $0,05 \mu\text{m}$. Les échantillons sont conservés sous vide puis nettoyés au savon Neutracon Decon[®] avant leur utilisation.

➤ **Le ciment chirurgical, Palacos R40[®]**

Le ciment chirurgical Palacos R40[®] sera simplement nettoyé et non poli. En effet, en raison de la porosité des échantillons de ciment, des produits de polissage restent dans les pores du matériau malgré un nettoyage énergique sans ultrasons. Un échantillon soumis aux ultrasons présente des fissures qui résultent de l'action des vibrations [80]. Le nettoyage aux ultrasons n'a donc pas pu être utilisé, ce qui explique la présence de pâte diamantée dans les pores du matériau, en cas de polissage. Comme les particules de pâte diamantée peuvent affecter les conditions de frottement et d'usure, il a été décidé de conserver les échantillons de ciment chirurgical brut de moulage et simplement nettoyés au savon Neutracon Decon[®].

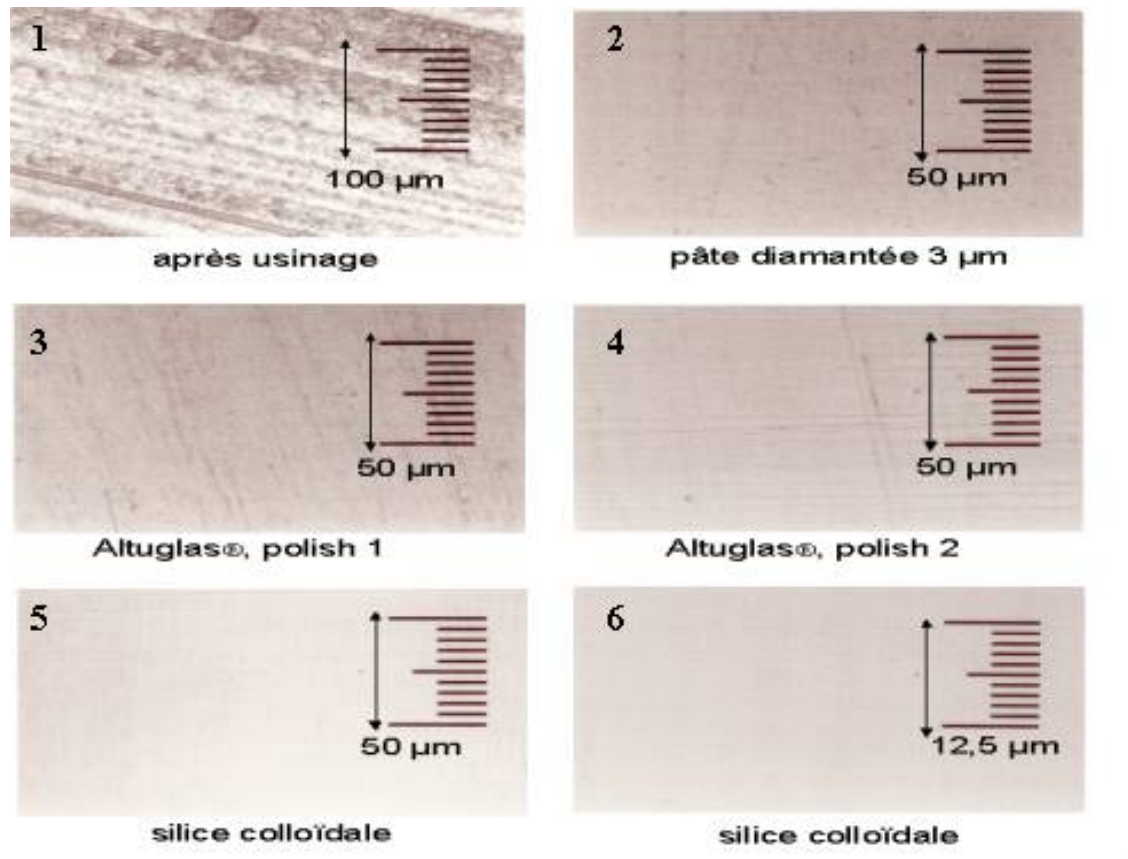


figure 26 : Evolution de l'état de surface du PMMA en fonction des étapes de polissage.

2.1.2- La machine de fretting

2.1.2.1- Le dispositif de fretting

Le fretting entre un échantillon plan métallique et un échantillon cylindrique polymère est simulé sur le dispositif Tribomines[®] développé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSM-SE), *figure 27*. On pourra retrouver les différents éléments de la machine sur la *figure 28*. La base de ce dispositif est une machine hydraulique de traction-compression Schenck-PSA 10. Un bras fixé sur une rotule permet l'application d'une force normale F_n , entre les deux matériaux en contact. La force normale sera exercée via le couple du bras articulé et sera comprise dans un intervalle allant de 42,5 N à 170 N. Un capteur piézo-électrique précontraint permet de mesurer l'effort tangentiel lors du fretting.. L'échantillon en polymère est fixé sur un élément relié au bras articulé dont une ouverture conique permet l'observation de la surface de contact.

On contrôlera grâce au dispositif optique, sur lequel nous reviendrons, que l'aire de contact théorique, un rectangle, n'est pas transformée en ellipse. En effet, un serrage mécanique drastique induit des contraintes de compression et transforme l'essai de fretting-wear en fretting-fatigue, cette déformation est appelé « effet tonneau » [81].

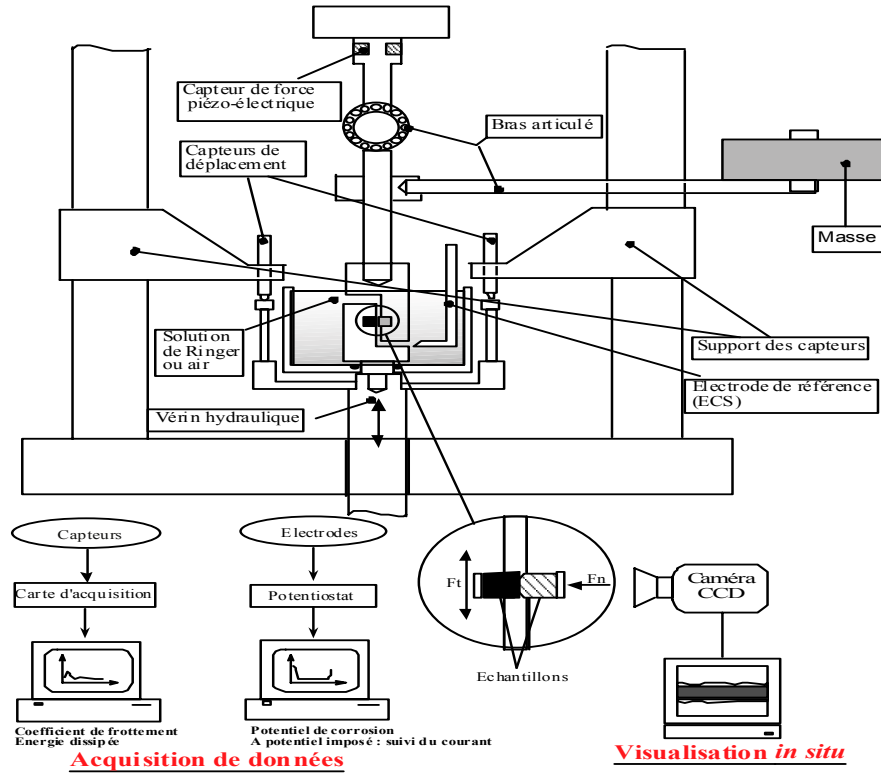


figure 27 : Dispositif Tribomines®.

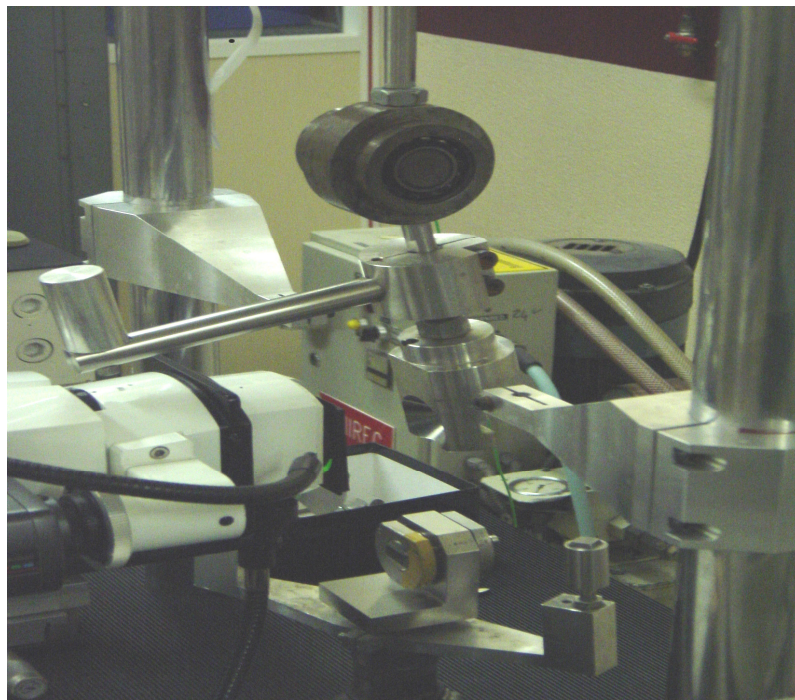


figure 28 : Dispositif Tribomines® réel.

L'échantillon métallique est positionné dans une rotule fixée sur le vérin de la machine de traction-compression. Lors de la mise en contact des échantillons, la rotule est laissée libre de façon à assurer le parallélisme des surfaces en contact. Après contrôle optique de la forme de l'aire de contact qui doit être un rectangle, la rotule est bloquée, donc rendue solidaire du vérin hydraulique.

Le déplacement du vérin est asservi grâce aux mesures moyennées de deux capteurs inductifs. Ce déplacement imposé peut être égal de $\pm 10 \mu\text{m}$ à $\pm 100 \mu\text{m}$ et est sinusoïdal. La force tangentielle et le déplacement sont acquis grâce à une carte et un logiciel de programmation TestPoint®. Le programme d'acquisition existant déjà, il n'a nécessité que des mises à jour et quelques modifications pour correspondre à notre application. L'exploitation des données, déplacement et force tangentielle, a été réalisée grâce à un programme développé sur Origin7. Afin d'assurer des conditions d'essai reproductibles, la recherche des paramètres d'asservissement a été réalisée complètement car chaque contact implique des paramètres différents, réglage de PID (asservissement Proportionnel Intégral Dérivé) notamment.

2.1.2.2- Le suivi potentiométrique

Pour les mesures réalisées en solution de Ringer, une mise au point du dispositif a été nécessaire pour isoler l'échantillon métallique du montage et pour réaliser des mesures électrochimiques, i.e. mesure de potentiel libre du 316L et/ou essais en conditions potentiostatiques. Une correction du schéma électrique de la machine a été effectuée et l'isolation de l'échantillon métallique a été assurée par l'insertion de plaquettes de zircaloy oxydées, *figure 29*.

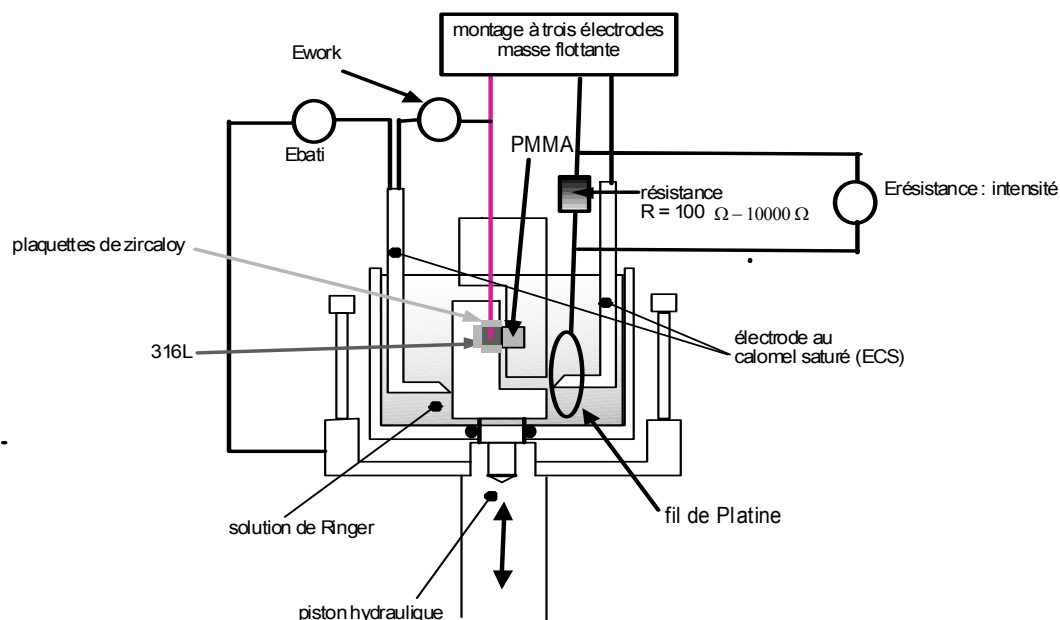


figure 29 : Montage potentiométrique autour du dispositif Tribomines®.

Ces plaquettes ont une épaisseur de 1 mm et ont les mêmes largeurs et longueurs que les échantillons métalliques. Elles subissent un décapage avec un mélange d'acide fluorhydrique, 5 %, d'acide nitrique, 45 % et d'eau distillée, puis le traitement thermique suivant qui assure la formation d'une couche de zircone isolante : montée en température avec une pente de 100 °C/h puis un palier de 500 heures à 500 °C.

Le montage à trois électrodes correspond à un potentiostat Tacussel PGP 201. Un fil de platine est utilisé comme électrode auxiliaire pour mener les essais à potentiel imposé. Trois électrodes au calomel saturé sont utilisées. Une est insérée dans le montage à trois électrodes, une autre sert de référence pour la mesure du potentiel de l'échantillon métallique et enfin, la troisième permet de suivre le potentiel du bâti de la machine de façon à détecter d'éventuelles fuites de courant.

2.2- L'imagerie des échantillons dégradés

2.2.1- La visualisation *in situ*

Cette visualisation s'effectue avec un bloc optique Stereozoom Z45X. Comme l'observation de la surface de contact s'effectue dans deux conditions différentes de fretting, l'air et la solution de Ringer, un étalonnage du dispositif a été effectué pour les mesures à travers les échantillons de PMMA puis à travers les différents milieux optiques, PMMA (bac) + solution de Ringer + PMMA (échantillon). Grâce à des cales calibrées de 100 µm à 1000 µm, le grandissement a été mesuré pour différents réglages de l'objectif, *tableau 8*.

Position objectif	Grandissement Moyenne	Grandissement Intervalle de confiance 95%
1,0	76,0	2,6
1,5	102,7	0,0
2,0	143,5	0,2
2,5	186,2	3,4
3,0	233,7	8,3
4,0	303,2	

tableau 8 : Valeurs du grandissement moyen du dispositif microscopique obtenues expérimentalement avec différents milieux optiques de mesures, air, échantillon de PMMA puis PMMA, solution de Ringer et PMMA.

Pour la suite des mesures, nous retiendrons les valeurs moyennes de grandissement. L'image est transmise, via une caméra CCD, sur l'écran d'un moniteur télévisuel. Des dispositifs d'enregistrement permettent de conserver le film ou des photos des dégradations des surfaces en contact. La *figure 30* donne un exemple d'image obtenue grâce au dispositif décrit ci-dessus.

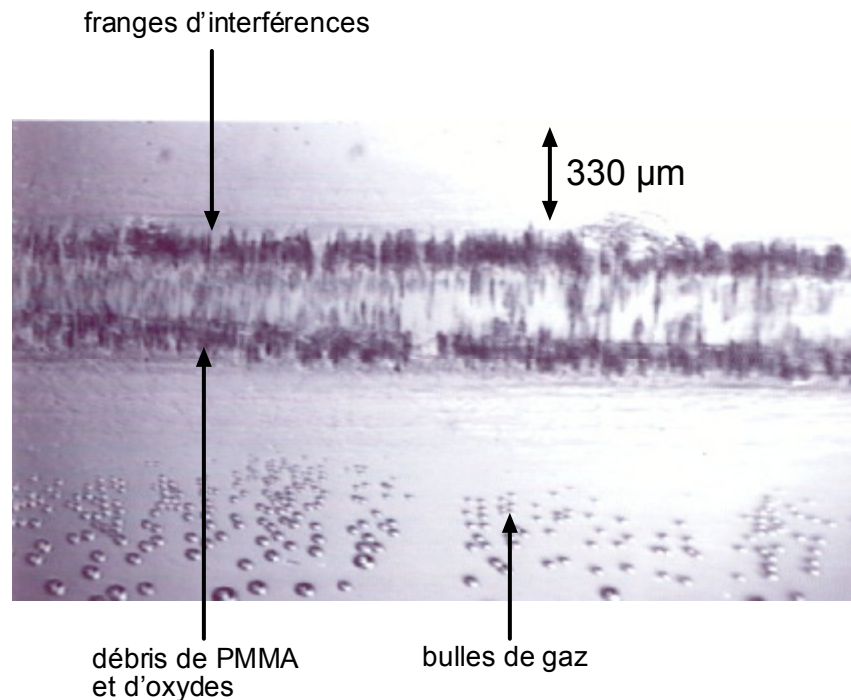


figure 30 : Photos obtenues grâce au dispositif optique utilisé, contact 316L/PMMA en solution de Ringer dégradé par fretting, déplacement = $\pm 40 \mu\text{m}$, fréquence = 1 Hz, $F_n = 170 \text{ N}$.

2.2.2- L'imagerie 3D, rugosimètre mécanique

Cette technique permet d'obtenir un relevé topographique des surfaces d'usure. Elle donne accès à la mesure des paramètres de rugosité 3D, aux profils 2D et aux images 3D. Grâce à une utilisation de la courbe de portance 3D, caractérisant la répartition des amplitudes sur la surface, les volumes de matière et de vide, de part et d'autre d'un plan de référence, sont mesurables. Ce dispositif SOMICRONIC a été disponible à l'ENISE (Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne) et les données ont été traitées avec le logiciel Surfscan[®]. La méthode d'exploitation des données a été réalisée de la manière suivante :

- les dimensions de la surface analysée sont de $3 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$. Le pas de mesure, dans les deux directions X et Y, est de $4 \mu\text{m}$. Chaque analyse dure environ sept heures,
- les surfaces ont été redressées grâce à une régression des plans de moindre carré,
- les données ont été filtrées, pour les deux types d'échantillons, avec un filtre B-spline de longueur de coupure 2 mm. Celle-là a été choisie de façon à filtrer les défauts de premier et de second ordre (défauts de forme et défauts d'ondulation) sans couper les irrégularités dues aux dégradations engendrées par le fretting,
- un plan moyen de référence a été défini pour chaque échantillon à partir des surfaces non usées. Dans la zone d'usure, il devient alors possible, en mesurant les volumes de vide,

d'avoir accès au volume d'usure. Cette définition a été effectuée à partir de l'étude de cinq courbes de portance 2D. Elle présente une certaine imprécision qui a été estimée à environ 10% en ce qui concerne la mesure du volume d'usure. Le protocole de mesure a été choisi en fonction des références [82,83]. La *figure 31* propose un exemple d'image 3D et de profil 2D obtenu grâce au rugosimètre 3D à palpeur mécanique.

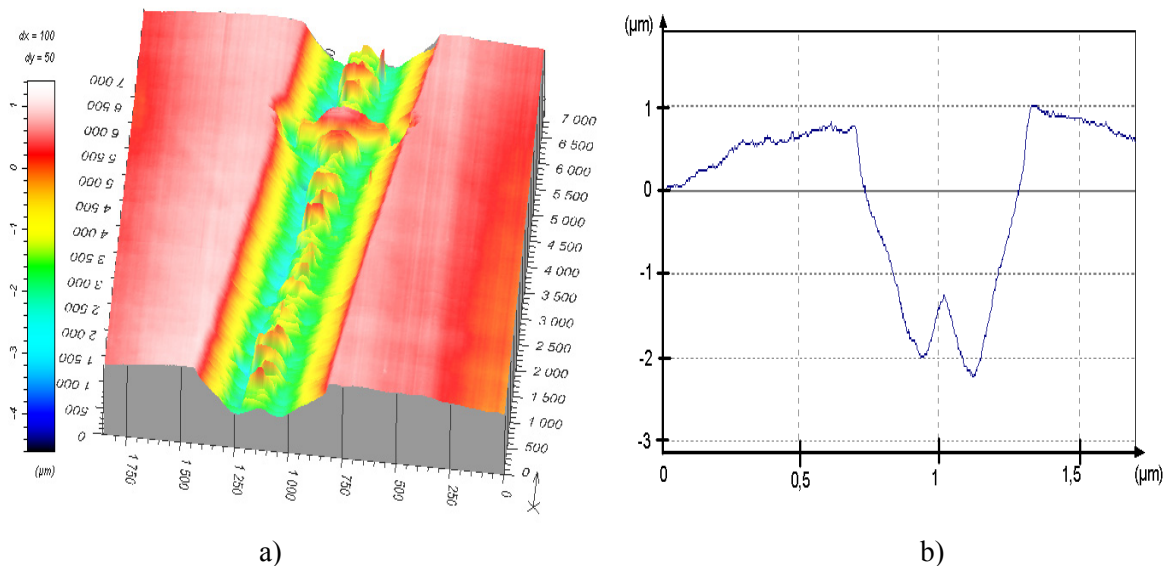


figure 31 : a) Image 3D d'une surface d'usure de 316L sollicitée en fretting en solution de Ringer ;
b) Profil 2D de la même surface d'usure de 316L.

2.2.3- La microscopie électronique à balayage

2.2.3.1- Description succincte de l'appareillage

Les surfaces frottées seront observées grâce à des dispositifs de microscopie optique ou de microscopie électronique à balayage. Vont être détaillés deux appareils, le JMS-840 et le 6500 F de la marque JEOL. Le premier est un Microscope Electronique à Balayage, MEB, doté d'une microsonde d'analyse à dispersion d'énergie (EDS). Le second est aussi un MEB doté d'une microsonde d'analyse avec un canon à émission de champ, MEB-FEG (Field Emission Gun).

Le principe d'un MEB est de faire correspondre point par point à l'aide d'un balayage de type télévision, le point d'impact d'un faisceau d'électrons finement focalisé sur un objet, et le spot d'un tube cathodique d'observation. Trois éléments essentiels constituent un tel appareillage : la colonne où sont placées la source du faisceau d'électrons, les lentilles qui permettent la focalisation et la chambre contenant l'objet ; le système de vide et une console de commande [84]. Les électrons sont produits à partir d'un métal chauffé (W ou LaB₆) pour le MEB et d'une pointe froide (W) pour le MEB-FEG et accélérés grâce à de hautes tensions (20 à 30 kV). Les surfaces de polymère ou contenant des débris

polymères doivent donc être métallisées pour évacuer les charges excédentaires qui vont faire perdre en résolution.

2.2.3.2- Intérêt du MEB-FEG pour les matériaux utilisés

Le PMMA se dégrade sous l'action d'un faisceau d'électrons produit dans un MEB classique, même en étant métallisé. Les canons à émission de champ permettent, grâce à leur grande brillance et leur faible taille de source, d'utiliser de faibles tensions (quelques volts) en conservant une bonne résolution. Le *tableau 9* montre la différence notable du courant émetteur et de la brillance entre un canon thermoélectrique et un canon à émission de champ. Les observations seront donc effectuées grâce au dispositif JEOL 6500 MEB-FEG de façon à ne pas dégrader les échantillons de PMMA et les débris se trouvant à la surface de l'acier inoxydable.

Canon Emetteur	Thermoélectrique Filament W	Emission de champ Pointe froide W
Température (K)	2800	300
Diamètre cathode (µm)	100	< 0,1
Diamètre source	30 µm	5 nm
Densité de courant émetteur (A.cm⁻²)	3	2.10⁴
Courant total émis (µA)	200	5
Brillance 20 kV (A.cm⁻²)	1.10⁴	2.10⁷
Courant max du faisceau (nA)	1000	0,5
Dispersion d'énergie à la sortie de la cathode (eV)	0,6	0,3
Dispersion d'énergie à la sortie du canon (eV)	1,5-2,5	0,3-0,7
Bruit faisceau (%)	(1-2)	(5-10)
Dérive courant émission	< 1	> 5
Pression dans le canon (× 100 Pa)	< 1.10 ⁻⁵	< 1.10 ⁻¹⁰
Durée de vie (h)	10-100	2000
Régénération cathode	inutile	flash-6 h
Etuvages canon	inutile	6 mois + changement

tableau 9 : Comparaison des performances, non exhaustive, de deux types de canons à électrons utilisés en microscopie électronique ; en gras, sont mis en évidence les éléments de comparaison importants.

L'appareil utilisé est, de plus, doté d'une microsonde d'analyse à dispersion d'énergie (EDS). Cette sonde permet d'effectuer des analyses chimiques semi-quantitatives des éléments se trouvant en surface. En raison de l'interaction électron-matière, la réponse du détecteur correspond, en fait, aux éléments se trouvant dans un volume, à l'intérieur du matériau, appelé 'poire d'interaction', d'environ 2 µm de profondeur. Les résultats devront donc être interprétés comme l'analyse de ce volume de matière.

Dans la partie suivante, nous allons aborder les principes d'analyse physico-chimique pour caractériser les débris d'usure et leur évolution en fonction de la durée de fretting.

2.3- Les analyses physico-chimiques

2.3.1- Diffraction par rayons X sous incidence rasante

2.3.1.1- Les principes physiques

Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes de la matière : les résultats des expériences de diffraction X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans les mailles cristallines. Les atomes d'un réseau sont arrangés de façon périodique. Alors, les rayons X ont des relations de phases entre eux qui peuvent être destructives ou constructives. Pour avoir des interférences constructives, il faut que le chemin optique supplémentaire parcouru par les rayons pénétrant dans le matériau soit égal à un multiple de la longueur d'onde du rayon incident. Cette condition s'appelle la loi de Bragg, *figure 32*. En fixant la longueur d'onde, le paramètre ajustable est alors l'angle d'incidence ; il n'y aura diffraction que lorsque le faisceau incident fait un angle θ avec une famille de plans cristallins repérés par les indices de Miller (hkl). Grâce à un détecteur mobile, on obtient l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ . Chaque phase cristalline correspond à un spectre. Ensuite, grâce à une base de spectres contenant toutes les structures cristallines, nous pouvons identifier les structures cristallines [85-87]. En appliquant cette propriété de diffraction dans le domaine des faibles angles incidents, il devient possible d'analyser les couches minces et les interfaces car la profondeur des rayons incidents diminue.

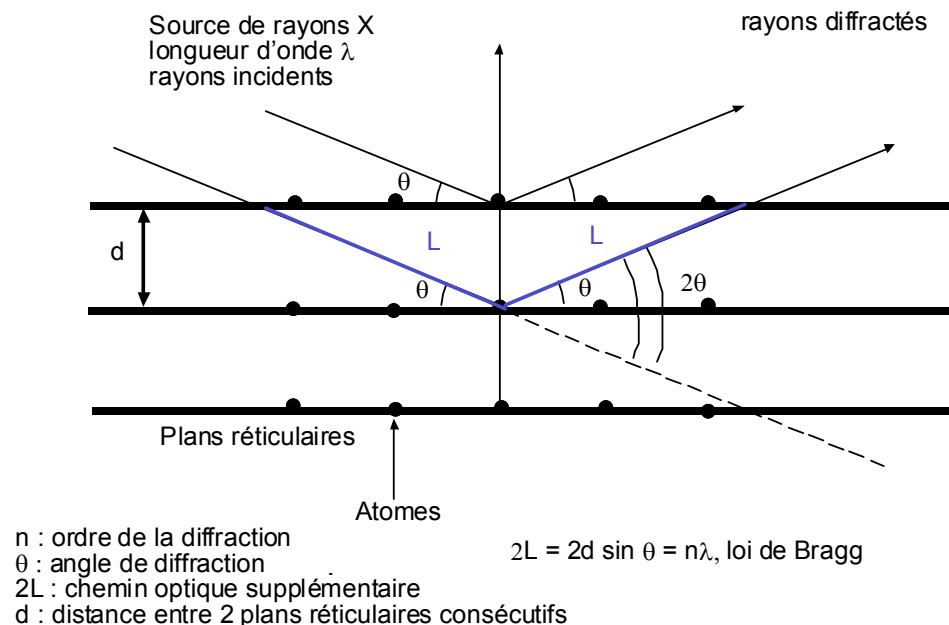


figure 32 : Diffraction des rayons X par un réseau d'atomes, loi de Bragg.

2.3.1.2- Intérêt de la technique

En solution de Ringer, des dépôts d'oxydes de faible épaisseur seront à analyser en utilisant la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante. On utilisera un appareil Siemens à anode tournante. La longueur d'onde du cuivre sélectionnée est égale à 0,15418 nm ; une fente verticale de 0,2 mm et un collimateur horizontal permettent de rendre le faisceau aussi mince que possible. Le détecteur a été développé à l'ENSM-SE [87]. L'angle d'incidence sera variable et prendra les valeurs suivantes : 1°, 0,75° et 0,5°. En réduisant la profondeur de pénétration des rayons X, les spectres correspondront à la structure du matériau en surface, *tableau 10* [88]. C'est dans cette optique que nous utiliserons ce dispositif afin d'avoir des informations sur la structure des couches d'oxydes formées en raison de la dissolution du 316L sollicité en fretting. Dans la deuxième partie, nous allons aborder la spectrométrie infrarouge qui nous permettra d'avoir des informations sur l'évolution des débris de polymère.

angle θ (°)	20	5	1	0,5
profondeur (μm)	3,20	0,62	0,16	0,05

tableau 10 : Profondeur d'analyse des rayons X en fonction de l'angle d'incidence θ .

2.3.2- La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge a connu un essor avec le développement de l'infrarouge à transformée de Fourier, IRTF, pour l'analyse des matériaux polymères. Elle permet d'avoir des informations sur la composition d'un polymère, les interactions intra ou intermoléculaires, la configuration ou encore la conformation des chaînes de polymère. Nous allons ainsi présenter quelques éléments de compréhension des principes physiques de cette méthode spectroscopique et des détails sur l'instrumentation utilisée pour caractériser le polyméthacrylate de méthyle dégradé par le fretting contre un acier inoxydable 316L.

2.3.2.1- Les principes physiques

Deux champs, électrique et magnétique, constituent le champ électromagnétique. Lorsqu'ils se propagent, ils définissent une onde électromagnétique. D'après la mécanique quantique, ce rayonnement présente une nature ondulatoire et corpusculaire. La nature ondulatoire engendre les phénomènes d'interférences, de diffraction et de polarisation. La nature corpusculaire permet de considérer le rayonnement comme un flux de photons. Ces particules, sans masse au repos, se déplacent à la vitesse de la lumière dans le vide. L'énergie d'un photon associé à une onde

électromagnétique, vibrant à la fréquence ν , est égale au produit de la constante de Planck par cette même fréquence, $E = h\nu$. Une onde peut être caractérisée par sa période spatiale, λ , et sa période temporelle ou sa fréquence, ν . L'infrarouge correspond à un domaine spectral précis, *tableau 11*, [89].

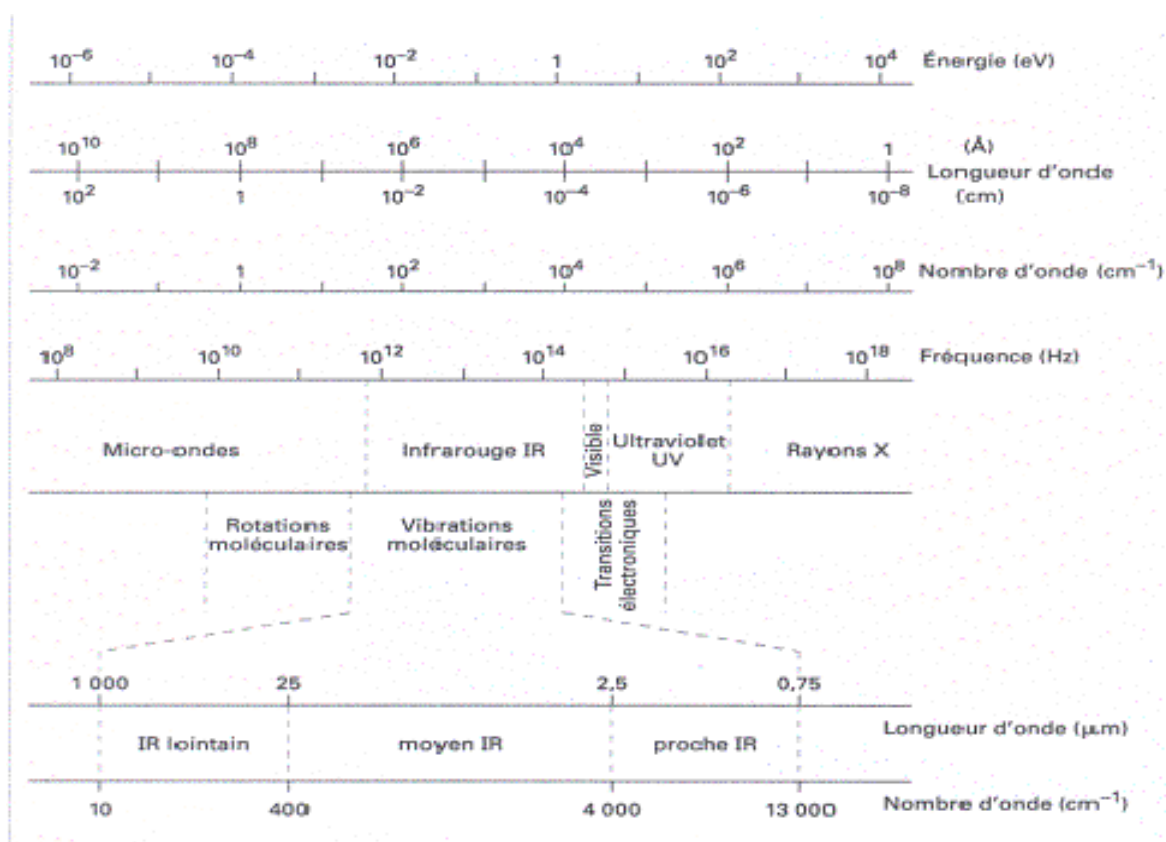


tableau 11 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [89].

L'énergie, autre que l'énergie cinétique, d'une molécule est quantifiée. En considérant un découplage entre le mouvement des noyaux et des électrons (approximation de Born Oppenheimer), l'énergie peut s'écrire comme la somme de l'énergie électronique, E_e , de l'énergie de vibration, E_v et de l'énergie de rotation, E_r . Les niveaux vibrationnels correspondent au domaine énergétique du moyen infrarouge qui sera étudié par la suite. Si le rayonnement incident est dans l'infrarouge, l'énergie vibrationnelle d'une molécule sera modifiée. Plus précisément, si un faisceau lumineux traverse un milieu matériel et si la fréquence de ce rayonnement correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels d'une molécule, les photons correspondants pourront être absorbés. L'absorbance, définie comme le logarithme décimal du rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise, augmentera donc si la longueur d'onde du faisceau incident correspond à celle d'une vibration autorisée. En prenant l'exemple d'un groupement de trois atomes, deux modes d'élongation peuvent donner lieu à une absorption : un symétrique et l'autre antisymétrique. De plus, quatre modes de déformation peuvent produire une absorption : le cisaillement, le balancement, la rotation pure et la torsion, *figure 33*.

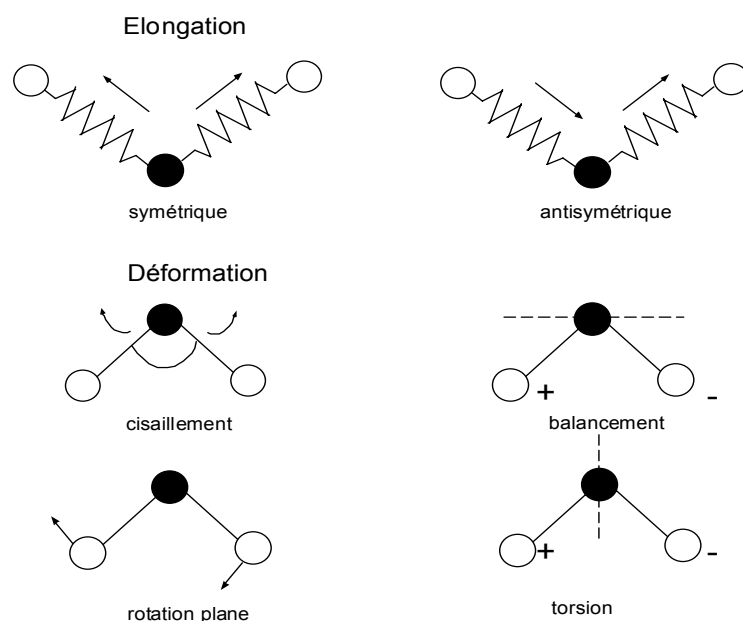


figure 33 : Modes de vibration d'un groupement de trois atomes.

Dans une molécule, il peut y avoir plusieurs groupements d'atomes susceptibles d'absorber. La fréquence propre d'oscillation d'un groupement particulier peut alors être modifiée en raison d'un couplage. Nous allons ainsi faire l'approximation qu'un groupement peut vibrer alors que le reste de la molécule reste immobile. Ceci permet d'attribuer à chaque groupement une fréquence propre, en conséquence, son identification devient possible. En revanche, si deux groupements sont susceptibles de vibrer aux mêmes fréquences propres, les possibilités de couplage seront à prendre en compte.

D'après la description ci-dessus, il suffit de produire un faisceau incident de longueur d'onde connue et de mesurer l'intensité incidente et transmise à travers l'échantillon à analyser. Afin de parcourir tout le spectre moyen infrarouge qui correspond aux absorptions des fonctions organiques classiques, la longueur d'onde doit donc varier après chaque mesure. L'utilisation d'un système dispersif, afin de sélectionner une longueur d'onde, entraîne une perte importante d'énergie. En conséquence, dix milligrammes de produits à analyser sont nécessaires pour obtenir un spectre exploitable. L'acquisition est longue et la résolution de la longueur d'onde pose problème. En revanche, l'envoi d'une lumière infrarouge polychromatique permet une augmentation de l'intensité incidente entraînant une meilleure résolution et une diminution corrélative de la masse de l'échantillon. L'échantillon absorbe donc tout le rayonnement. La séparation des différentes radiations et la mesure de l'énergie correspondant à chacune d'elle est réalisée en utilisant un système de franges d'interférence à deux ondes. L'interféromètre de Michelson permet ce traitement grâce à l'utilisation des fonctions de Fourier qui transforment le spectre temporel en spectre fréquentiel. De tels appareils rendent alors possibles des mesures d'absorbances sur de très faibles masses [89,90].

Après ce rapide rappel des principes physiques, nous allons détailler le type d'échantillonnage utilisé pour analyser le polyméthacrylate de méthyle.

2.3.2.2- Les appareillages

Afin d'analyser, à la fois, les débris de PMMA se fixant sur la surface d'acier et les surfaces de PMMA usées, deux appareillages ont été utilisés.

Le premier appareillage est un spectromètre Spectrum GX Systems Perkin Elmer. Il permet grâce à l'utilisation d'une fenêtre en KBr d'avoir accès à un spectre allant de 7000 à 300 cm^{-1} . Le détecteur est un FR-DGTS Mid-IR (KBr) 15000-370 cm^{-1} . 256 spectres ont été réalisés pour augmenter le rapport signal/bruit. La résolution de l'appareil est d'environ 0,3 cm^{-1} . L'analyse sera effectuée par réflexion-absorption externe. Le faisceau incident est transmis à travers l'échantillon, réfléchi et transmis à nouveau à travers l'échantillon. Le spectre obtenu est un spectre de transmission conventionnel, *figure 34*. L'angle d'incidence du faisceau est égal à 30°. Cette utilisation est rendue possible grâce à l'état de surface de l'acier inoxydable. La réflexion-absorption est le phénomène prépondérant par rapport à la réflexion spéculaire car les spectres ne présentent pas l'allure de dérivées. L'épaisseur des échantillons est généralement comprise entre 1 et 20 μm . Cet appareillage sera ainsi utilisé pour mesurer l'absorbance des débris de PMMA se trouvant à la surface du 316L après usure.

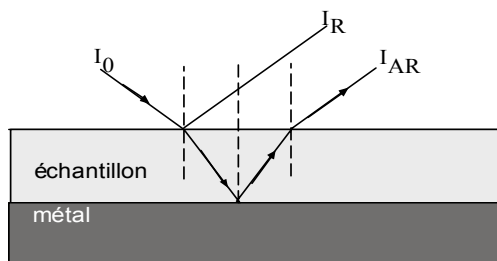


figure 34 : Schéma d'une réflexion-absorption, I_0 : intensité incidente, I_R : intensité réfléchie, I_{AR} : intensité absorbée et réfléchie.

Le second appareillage est un spectromètre FTS 185 Biorad. Le domaine de mesures est sensiblement le même que celui décrit précédemment. En revanche, l'échantillonnage est différent. Il s'agit d'une analyse par réflexion totale atténuée, ATR, *figure 35*, grâce à une plateforme Golden Gate Simple Reflexion Specac P/N 10500. Nous cherchons à analyser la zone usée d'un échantillon de PMMA, elle est rectangulaire d'une longueur de 15 mm et de largeur environ égale à 1 mm. Or le matériau est trop épais pour effectuer des mesures en simple transmission. Plus précisément, la zone endommagée étant de faible épaisseur, la variation d'absorbance du faisceau traversant l'épaisseur du matériau est trop faible.

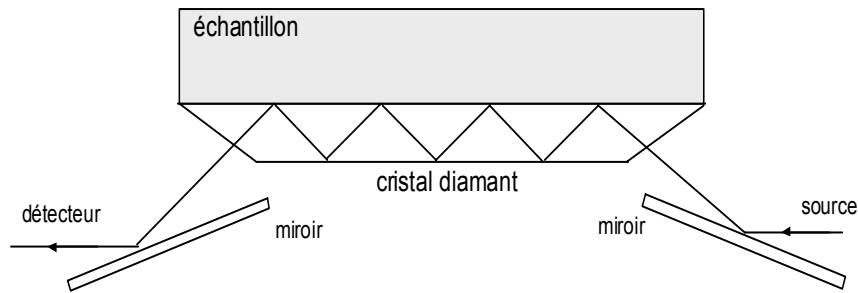
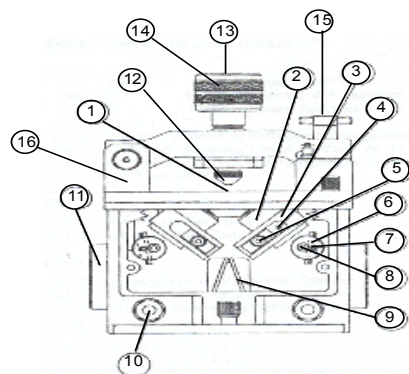


figure 35 : Schéma d'un accessoire de réflexion totale atténuée.

Cet appareillage permet ainsi d'obtenir les spectres de matériau en surface. La longueur de pénétration est donnée par la relation : $l_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$; λ : longueur d'onde, n_1 : indice de réfraction du cristal, θ : angle d'incidence, n_{21} : rapport de l'indice de réfraction de l'échantillon sur l'indice du cristal. Dans notre cas, le cristal est le diamant, n_1 égal à 2,42, la longueur d'onde est comprise entre $25 \mu\text{m}$ (400 cm^{-1}) et $2,5 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}) et l'indice de réfraction du PMMA est égal à 1,49. La pénétration est ainsi comprise entre $2,7 \mu\text{m}$ et $0,27 \mu\text{m}$. Par comparaison des spectres entre un échantillon usé et un échantillon non usé, on a accès aux changements structuraux du PMMA. La difficulté de cette technique est d'assurer un contact intime entre le cristal et l'échantillon. En utilisant une enclume de compression, on peut pallier cet inconvénient. Une platine ATR, comprenant le dispositif de compression, est présentée *figure 36*. Le PMMA est d'ailleurs un matériau adéquat en raison de son faible module d'Young [91].

Un spectre classique de PMMA va être décrit dans la partie qui suit afin d'isoler les vibrations caractéristiques de ce polymère.



- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1 : cristal ATR | 9 : miroir double |
| 2 : lentille | 10 : canules de purge |
| 3 : support de la lentille | 11 : ouverture |
| 4 : tige de la lentille | 12 : enclume de compression |
| 5 : vis de fixation de la lentille | 13 : adaptateur pour clé dynamométrique |
| 6 : support du miroir | 14 : molette de friction |
| 7 : vis de réglage de l'inclinaison | 15 : vis de fermeture |
| 8 : vis de réglage de la rotation | 16 : système de retenu de pont |

figure 36 : Platine ATR avec un dispositif de compression.

2.3.2.3- Description d'un spectre IR

Les bandes spectrales caractéristiques du PMMA sont présentées *figure 37*.

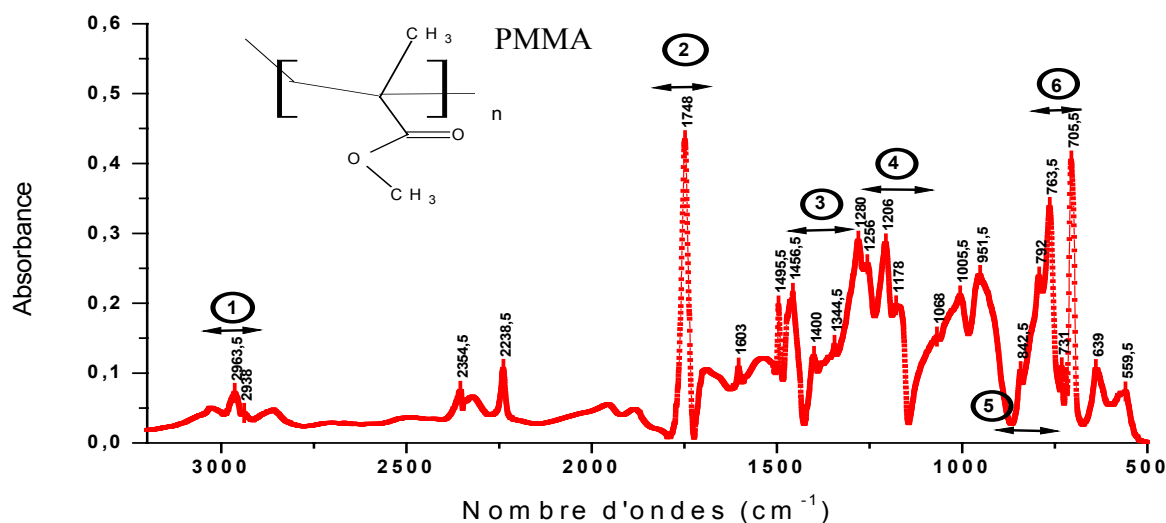


figure 37 : Spectre infrarouge du PMMA, Perspex[®], brut obtenu par ATR.

Six intervalles sont identifiables [92,93] :

- ① : élongation des liaisons C-H dans les groupements CH_2 et CH_3 .
- ② : élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$, fonction carbonyle. Le déplacement de cette bande vers des nombres d'ondes plus faibles, soit une énergie plus faible, signifie que la liaison carbonyle est liée grâce à des interactions acide-base par exemple [94].
- ③ : cisaillement de la liaison C-H. Dans le spectre du PMMA, elle est difficilement exploitable en raison de la multiplicité des bandes.
- ④ : élongation de la liaison C-O, symétrique et antisymétrique, et plus globalement du couplage entre cette liaison et la liaison C-C qui lui est adjacente. D'après la *figure 38*, nous pouvons constater que l'environnement de cet ensemble de liaisons change en fonction des trois configurations accessibles aux chaînes de polymère, i.e. isotactique (les groupements liés au carbone le plus substitué sont disposés de la même façon dans l'espace), syndiotactique (alternance parfaite) et atactique (répartition statistique). Les quatre vibrations sont différentes en fonction de la configuration du PMMA, *figure 39* [95].
- ⑤ : deux vibrations sont caractéristiques de deux conformations différentes d'une chaîne de PMMA, la première se situe à 860 cm^{-1} correspondant à la conformation Trans-Trans, la deuxième se situe à 840 cm^{-1} correspondant à la conformation Trans-Gauche [96].
- ⑥ : ce domaine est difficilement exploitable, il correspond à la rotation plane des groupements CH_3 et CH_2 .

D'après les spectres infrarouges expérimentaux, nous tenterons de déterminer l'évolution du PMMA au cours du fretting.

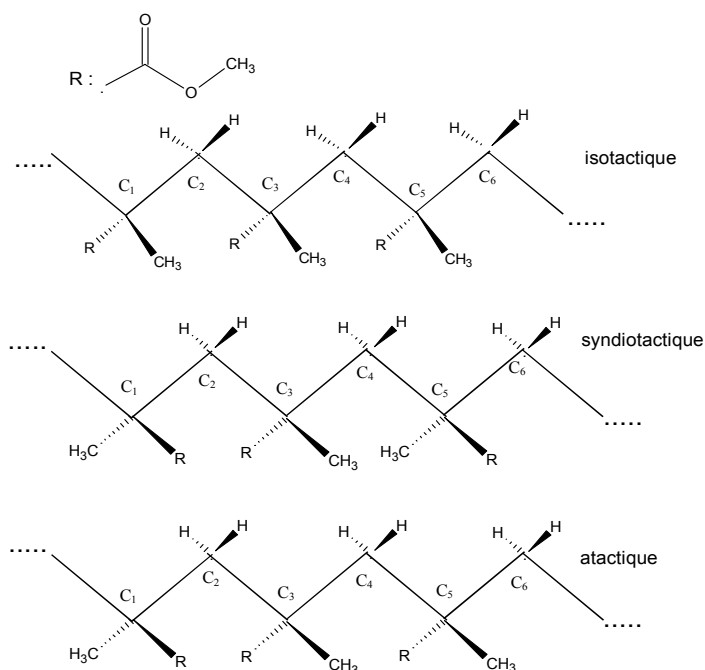


figure 38 : Configurations du PMMA.

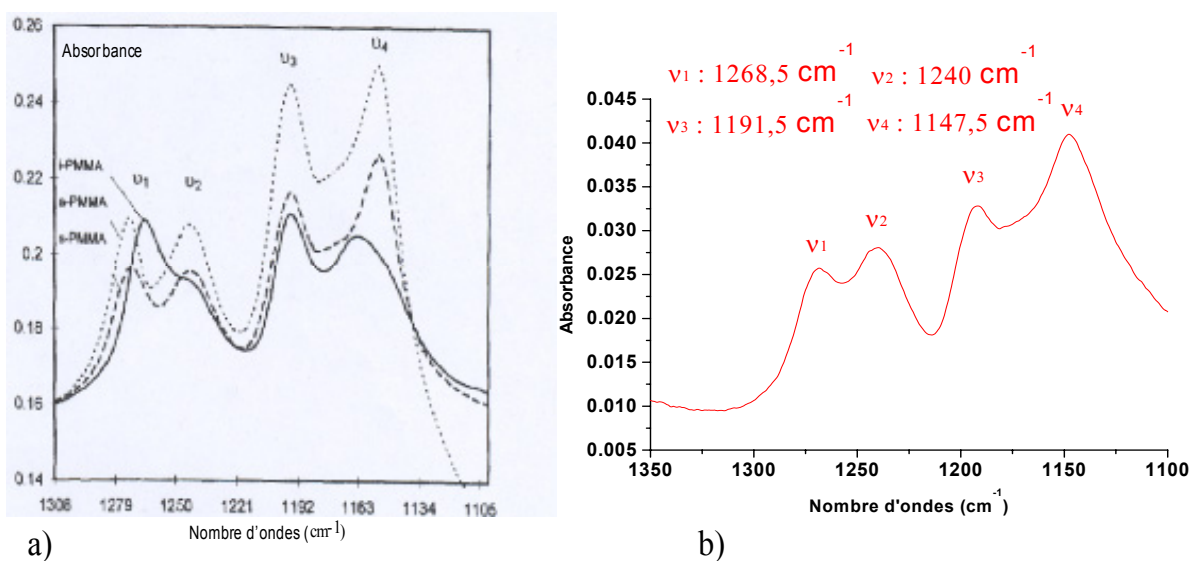


figure 39 : a) Quatre pics caractéristiques de l'élongation C-O en fonction de la configuration du PMMA, i-PMMA (isotactique), s-PMMA (syndiotactique), a-PMMA (atactique) ;
 b) Extrait du spectre du PMMA brut obtenu par ATR.

2.3.3- La Calorimétrie Différentielle Programmée

La calorimétrie différentielle programmée, Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet de mesurer le flux de chaleur (puissance thermique) en fonction du temps ou de la température.

2.3.3.1- Le principe physique et l'appareillage

L'appareillage utilisé est le SETARAM DSC 131. Deux creusets, l'un vide et l'autre contenant l'échantillon à analyser, sont disposés dans un four à résistor métallique. Un thermocouple assure le contrôle de l'enceinte où se trouvent deux autres thermocouples soudés sous chaque logement des creusets. Grâce à une mesure différentielle, il est possible d'avoir accès au flux de chaleur correspondant aux transformations physico-chimiques se produisant au sein de l'échantillon. Il a été choisi de travailler avec des creusets en aluminium d'un volume égal à 75 mm^3 . L'atmosphère inerte est le diazote. En effet, il convient d'assurer la protection des creusets et des échantillons face aux réactions d'oxydation. Une programmation de température a été choisie de façon à pouvoir mesurer, dans un temps raisonnable, la température de transition vitreuse, *figure 40 a*).

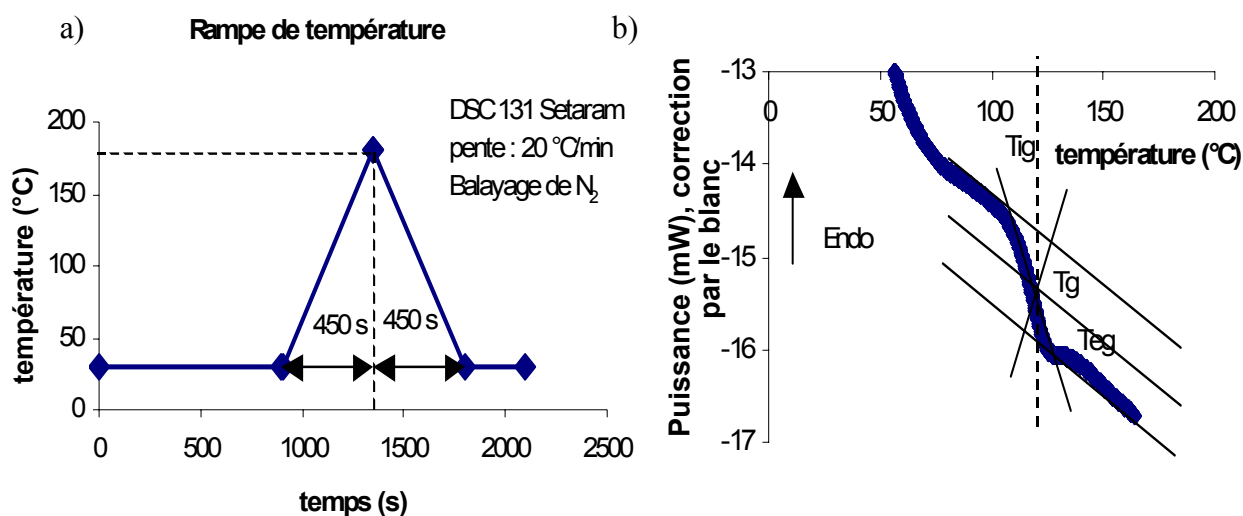


figure 40 : a) Rampe de température choisie pour la détermination de la température de transition vitreuse du PMMA ; b) Transformation endothermique correspondant à la transition vitreuse du PMMA ; T_{ig} : température de début de transition vitreuse, T_{eg} : température de fin de transition vitreuse, T_g : température de transition vitreuse.

Cette technique a été utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse du PMMA. Cette transition de phase est du second ordre, on observe uniquement un changement de pente des fonctions thermodynamiques primaires telles que la chaleur spécifique ou le volume spécifique. Les polymères amorphes tels que le PMMA ne subissent que des transitions du second ordre. Soit T_g la température de transition ; lorsque T est inférieure à T_g , le polymère est vitreux, dur et cassant ; lorsque T est supérieure à T_g , le polymère est caoutchouteux, visqueux et élastomère. Le phénomène est lié à la

mise en mouvement des chaînes polymériques. En conséquence le volume libre, volume non occupé par de la matière dans un échantillon, augmente. Comme cette température varie en fonction des propriétés du PMMA, masses molaires, tacticité, addition de plastifiant ou encore effet de copolymérisation, il sera alors possible d'avoir une idée de l'évolution de la structure du PMMA après le fretting contre une surface métallique.

La *figure 40 b)* montre un exemple de transformation endothermique, absorption d'énergie, causée par la transition vitreuse. Comme la transformation est progressive, on définit trois températures caractéristiques : la température de début de transition, T_{ig} , est définie par l'intersection de la ligne de base (avant transition) avec la tangente au point d'inflexion ; la température de fin de transition, T_{eg} , est définie par l'intersection de la ligne de base (après transition) avec la tangente au point d'inflexion puis la température conventionnelle de transition vitreuse, T_g , définie comme l'intersection entre la courbe et la médiane entre les deux lignes de base. On peut constater d'ailleurs un phénomène de relaxation après la transition caractéristique du PMMA.

2.3.3.2- Les différents comportements du PMMA

Les valeurs de T_g dépendent des propriétés du polymère considéré. Tout d'abord, la proportion de volume libre dû aux extrémités de chaîne, diminue lorsque la masse molaire, M , augmente. La température de transition vitreuse augmente donc lorsque la masse molaire du polymère augmente. Les lois de variations, $T_g = f(M)$, sont empiriques. Expérimentalement, pour des masses molaires supérieures à 10^5 g.mol^{-1} , la variation de T_g devient indécélable.

En ce qui concerne le PMMA, la tacticité a une influence notoire. Un PMMA isotactique, Iso, (100%) présente une $T_g = 45 \text{ °C}$ alors qu'un PMMA syndiotactique, Syn, (100 %) a une $T_g = 150 \text{ °C}$. Le *tableau 12* présente la variation de la transition vitreuse en fonction de la tacticité [97]. Il a été montré que cette différence est due à la différence d'énergie rotationnelle entre les deux configurations. Les chaînes de PMMA syndiotactiques peuvent plus facilement s'enchevêtrer les unes dans les autres, ce qui nécessite un apport d'énergie supplémentaire pour les mettre en mouvement [98]. En mesurant cette température pour des échantillons dégradés et en la comparant avec celle d'échantillons non dégradés, il sera possible d'avoir des informations sur le changement de tacticité au cours du fretting.

Tg (°C)	Tacticité (analyse de triades)		
	Iso (%)	Hétéro (%)	Syn (%)
41,5	95	5	0
54,3	73	16	11
61,6	62	20	18
101	7	37	56
114,2	10	31	59
119	4	37	59
120	10	20	70
125,6	9	36	64
134	1	18	81

tableau 12 : Variation de la transition vitreuse en fonction de la configuration du PMMA.

Cette étude sera menée sur les débris de PMMA récupérés à la surface du 316L. La zone usée du PMMA ne permettra pas d'obtenir une sensibilité suffisante de la technique.

2.3.4- La résonance magnétique nucléaire

Dans cette partie, nous allons succinctement décrire d'autres techniques analytiques qui vont permettre de confirmer ou non les modifications du PMMA observées en infrarouge et en DSC.

Le principe peut se résumer en quelques mots : placé dans un champ magnétique, un atome doté d'un spin nucléaire est susceptible d'absorber une énergie électromagnétique correspondant à la transition entre deux niveaux énergétiques dont la dégénérescence a été levée par l'application d'un champ magnétique [99-101].

La RMN ^1H sera utilisée pour confirmer les résultats obtenus par DSC, i.e. l'étude configurationnelle du PMMA. La *figure 41* donne l'ordre de grandeur du déplacement chimique des protons appartenant aux groupements d'une unité monomère du PMMA.

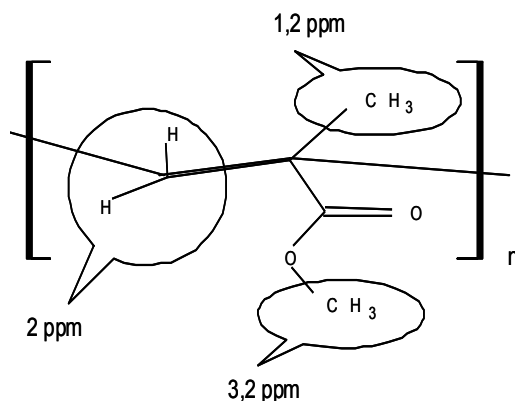


figure 41 : Déplacement chimique approximatif, RMN ^1H , des groupements caractéristiques du PMMA.

En fonction de la configuration, *figure 38*, l'environnement magnétique des protons méthyléniques sera différent. En effet, lorsque le PMMA est syndiotactique, ces protons sont magnétiquement équivalents, le spectre présente donc un signal unique. En revanche, lorsque le PMMA est isotactique, ces protons ne sont plus équivalents. Ils existent alors une constante de couplage $^2J_{\text{HH}}$ donnant lieu à deux doublets. De plus, les spectres correspondant aux protons méthyliques comportent des signaux distincts en raison d'un environnement magnétique différent. Cependant les chaînes de PMMA ne possèdent pas uniquement des enchaînements iso ou syndiotactiques. On considère alors les signaux dus aux triades, enchaînement de trois unités monomères, *figure 42*. En relevant les hauteurs de pics correspondant aux signaux des différentes triades, nous pouvons avoir accès au pourcentage de triades mr, rm, mm ou rr d'où le % de configuration iso, syndio ou hétérotactique. Nous reviendrons, dans le troisième chapitre, sur les spectres caractéristiques des protons méthyliques en fonction des enchaînements méso ou racémiques.

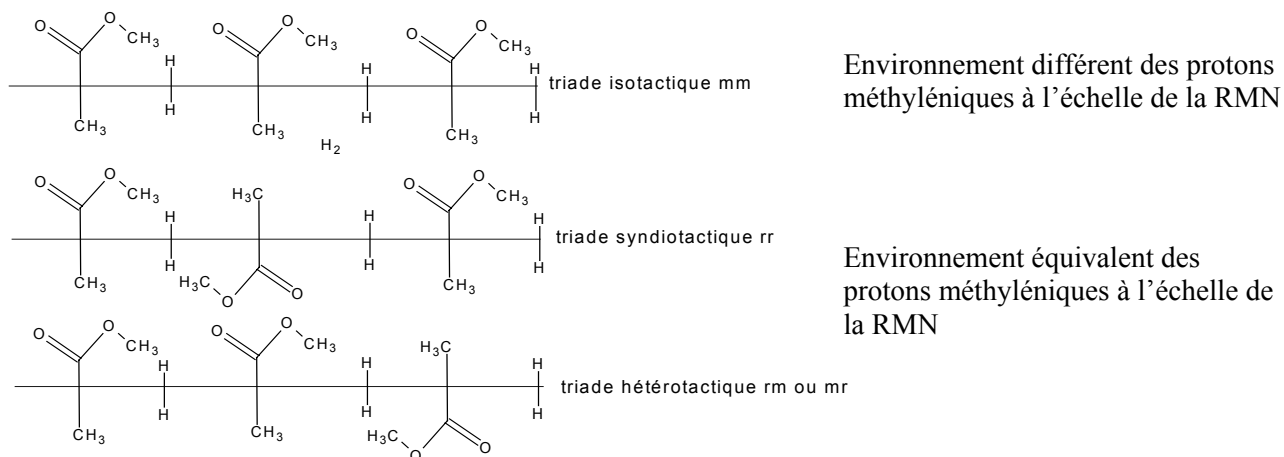


figure 42 : Trois types de configurations de triades du PMMA ; m : méso, r : racémique.

L'appareillage utilisé est un Brücker (300 MHz). Le nombre de mesures est égal à 16 pour augmenter la résolution du signal. Le temps de relaxation spin-spin est égal à 1 seconde. L'échantillon de PMMA a été mis en solution dans du chloroforme deutéré, 100%. La température de mesure, afin d'assurer une bonne solubilité du PMMA dans le solvant, a été prise égale à 60°C même pendant la réalisation du spectre RMN.

Dans ce chapitre, nous avons pu voir comment le fretting allait être simulé entre un échantillon d'acier inoxydable 316L et un autre en PMMA utilisé comme un composé modèle du ciment chirurgical. Un dispositif d'imagerie 2D, microscope couplé avec une caméra CCD, permettra de suivre les dégradations des matériaux en contact. Un rugosimètre 3D donnera la possibilité d'accéder au volume d'usure qui, grâce à l'exploitation de l'énergie dissipée dans le contact, conduira à déterminer les lois d'usure. Enfin des techniques analytiques nous donneront accès à l'identification des produits de dégradation générés par le fretting. L'accent sera mis sur le suivi du PMMA grâce, principalement à l'infrarouge et à la DSC. La *figure 43* propose un synopsis de l'intérêt des dispositifs d'analyse faisant suite aux dégradations des échantillons par fretting.

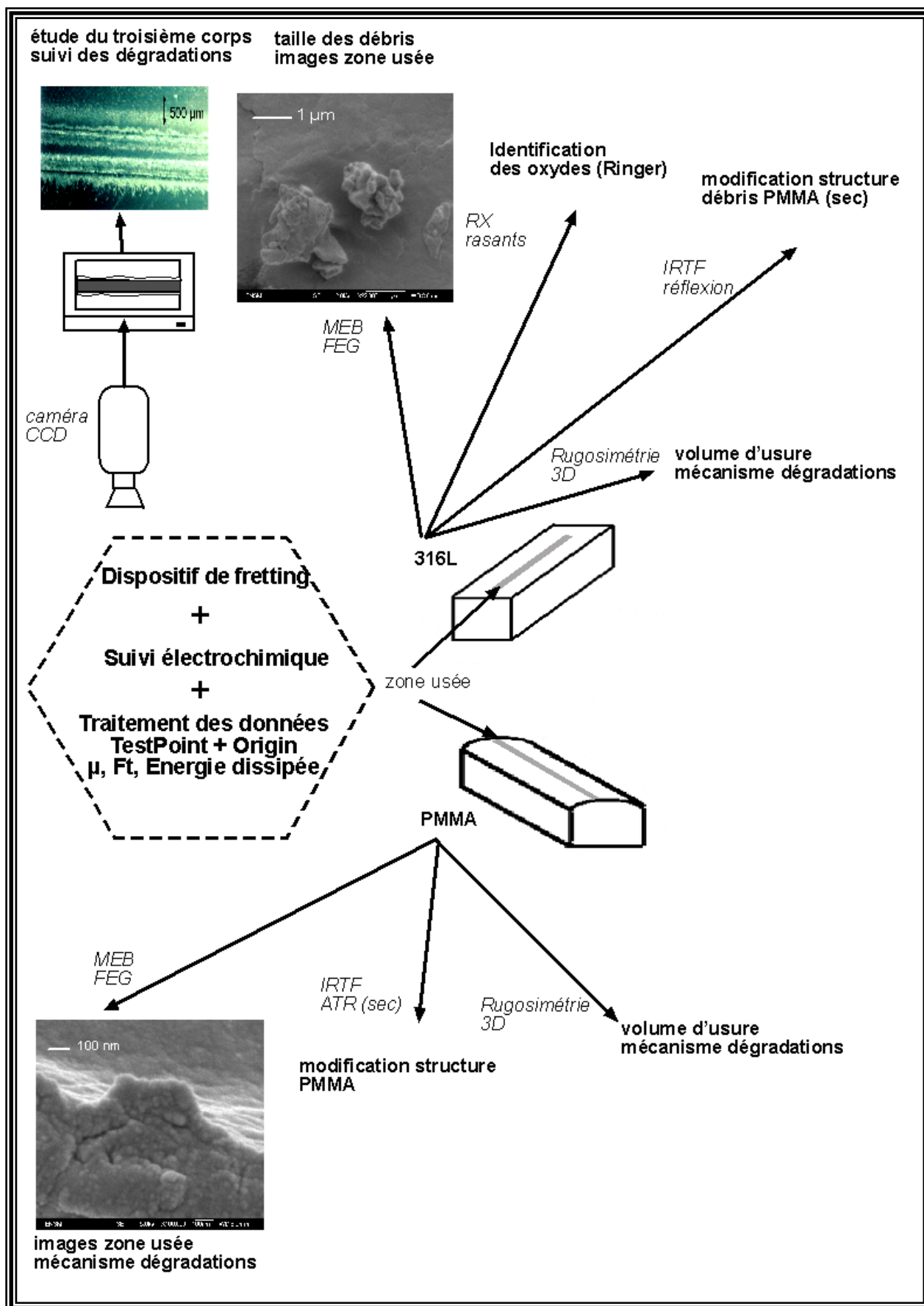


figure 43 : Schéma synoptique de l'utilisation des techniques expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE, chapitre 2 :

- [75] J.L. Pignet, Méthodes non destructives pour l'étude et le contrôle des matériaux, Editions de la revue optique, Paris, ISMCM, 1957, pp. 102-110.
- [76] D. Chappard, J.P. Montheard, C. Alexandre, Utilisations biomédicales du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), *Innov. Tech. Biol. Med.* 13 (1992) 527-566
- [77] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, *Matières Plastiques Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Nathan Editions, Paris, 1996, p. 53.
- [78] R.P. Kusy, J.Q. Whitley, S. Kalachandra, Mechanical properties and interrelationships of poly(methyl methacrylate) following hydratation over saturated salts, *Polymer* 42 (2000) 2585-2595
- [79] K.D. Kühn, *Bone Cements Up-to-Date Comparison of Physical and Chemical Properties of Commercial Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2000, pp. 109-113.
- [80] J. Geringer, Etude mécanique du contact entre biomatériaux, rapport de DEA, 2002.
- [81] N. Dahmani, L. Vincent, B. Vannes, Y. Berthier, M. Godet, Velocity accommodation in polymer fretting, *Wear* 158 (1992) 15-28
- [82] Manuel de l'utilisateur du logiciel Surfscan 2D et 3D[®], HOMMEL SOMICRONIC, ZI la Vernangère 01390 SAINT ANDRE DE CORCY France.
- [83] M. Dursapt, Métrologie dimensionnelle, cours ENISE, 2001.
- [84] D. Goeuriot, Y. Surrel, Méthodes d'analyse, cours ENSM-SE, 1995.
- [85] J.P. Lauriat, Introduction à la cristallographie et à la diffraction des rayons X et des neutrons, Paris onze édition, Orsay, 1999.
- [86] R. Fillit, Diffraction des rayons X-Méthodes d'analyse et de caractérisation des matériaux, cours ENSM-SE, 2000.
- [87] R. Fillit, H. Bruyas, F. Patay, European patent, n° 0161992, 1992.
- [88] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Techniques de l'ingénieur PE 1 080* (2005) 7
- [89] M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur P 2 845* (2005) 3
- [90] M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahuzier, *Chimie analytique-méthodes spectrales et analyse organique*, Masson, Paris, 1990, pp. 51-92.
- [91] P.R. Griffiths, J.A. Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Interscience publication, New York, 1986, pp. 81-119.
- [92] J.L. Gardette, Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, *Techniques de l'ingénieur PE 3 762* (2005) 3
- [93] B. Jasse, Analyse de la structure des polymères par spectroscopie de vibration, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol 8, Structure des polymères et méthodes d'études*, Groupe Français d'Etudes et d'Application des Polymères, 1990, pp. 81-89.
- [94] F.M. Fowkes, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adh. Sci. Tech* 1 (1987) 7-27
- [95] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, J. Schultz, Interfacial conformation energies of stereoregular poly(methyl methacrylate) by infra-red reflection absorption spectroscopy, *Polymer* 38 (1997) 5913-5920
- [96] J. Chen, G. Zheng, L. Xu, J. Zhang, Y. Lu, G. Xue, Y. Yang, Spectroscopic study of ordered structures of atactic poly(methylmethacrylate) freeze-extracted from poly(ethylene glycol) solution, *Polymer* 42 (2001) 4459-4462

[97] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc, New York, 1999.

[98] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2002, pp. 375-384.

[99] F. Laupetre, Résonance magnétique nucléaire en solution-Principes et applications à l'étude de la structure chimique des polymères, Vol 8, Structure des polymères et méthodes d'études, Groupe Français d'Etudes et d'Application des Polymères, 1990, pp. 51-79.

[100] J.L. Koenig, Spectroscopy of polymers, American Chemical Society, Library of congress Cataloging-in-Publication Data, Washington, 1992, pp. 137-162.

[101] H. Günther, Spectrométrie de RMN, Masson, Paris, 1993.

CHAPITRE 3 :

étude du fretting, milieu : atmosphère ambiante

3- Etude du fretting, milieu : atmosphère ambiante

Nous allons présenter dans cette partie l'étude du fretting entre un échantillon métallique plan et un échantillon de PMMA cylindrique dans une atmosphère sèche, i.e. dans l'air ambiant.

Nous aborderons le contact dynamique dans des conditions de fretting. Tout d'abord, étant donné l'influence du montage sur de telles expériences, nous avons déterminé l'accommodation de la machine. Ce travail préliminaire a permis de tracer la carte de sollicitation locale.

Grâce aux dispositifs de rugosimétrie et d'imageries 2D et 3D, nous présenterons l'évolution quantitative et qualitative de l'usure et de la morphologie du contact.

Enfin, nous tenterons d'identifier les transformations du PMMA dégradé en fretting. En effet, les analyses infrarouges des débris de PMMA apporteront des informations sur le changement de configuration et de conformation. Ces résultats seront confirmés par des mesures de calorimétrie différentielle programmable et de résonance magnétique nucléaire.

Dans un premier temps, nous proposerons une méthode pour déterminer la carte de sollicitation locale du contact 316L/PMMA sollicité en fretting. Comme la force normale, F_n , peut varier de 42,5 N à 170 N et le déplacement imposé de $\pm 10 \mu\text{m}$ à $\pm 100 \mu\text{m}$, nous souhaitons déterminer les domaines correspondant aux deux types de glissement, partiel ou total. De plus, pour que l'analyse soit complète, l'accommodation de la machine de fretting sera examinée pour déterminer les valeurs réelles du déplacement imposé. Ensuite, nous détaillerons une analyse quantitative de l'usure où le volume d'usure sera représenté en fonction du temps et de l'énergie dissipée. Puis, nous présenterons une analyse qualitative des dégradations du PMMA en reliant les valeurs d'énergie dissipée dans le contact, le suivi *in situ* de l'évolution des débris dans le contact, les images 3D et la répartition des contraintes durant le fretting. Enfin, grâce à différentes techniques d'analyse, nous identifierons les transformations de structure du PMMA après dégradation par fretting.

3.1- La carte de sollicitation locale

3.1.1- La problématique de la détermination de la transition glissement partiel-glissement total

Dans le contact statique, la force tangentielle est limitée par la loi de Coulomb : $F_t = \mu.F_n$. Dans le contact dynamique, i.e. sous sollicitation en fretting, l'effort tangentiel augmente progressivement avant d'atteindre la limite donnée par la loi de frottement. D'après la *figure 44*, une première phase correspond à la déformation élastique du montage et du couple d'échantillons en contact.

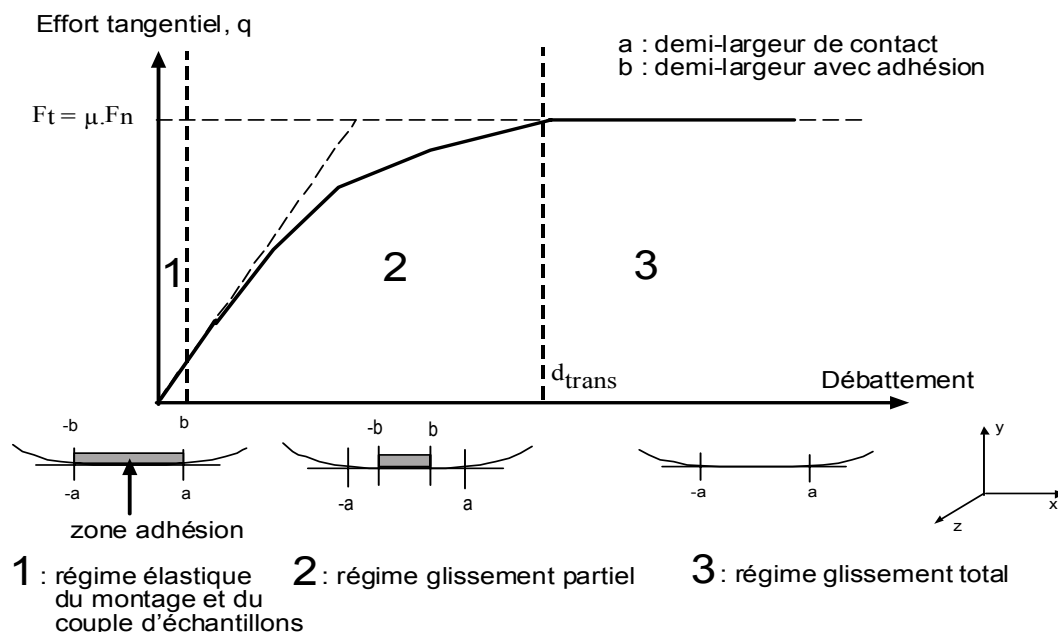


figure 44 : Variation de l'effort tangentiel, q , en fonction du débattement imposé, prédominance des trois régimes de glissement.

Pratiquement, dès qu'un déplacement faible est imposé entre les deux matériaux en contact, région 1, la courbe $q = f(d)$ est assimilée à une droite. d est ici la valeur du déplacement asservi et q est la valeur de la force tangentielle variable. La pente de cette courbe est l'inverse de la complaisance du montage sur laquelle nous reviendrons. La région 2 correspond au glissement partiel. En effet, comme $q < F_t$ (F_t est fixe et est donnée par la loi de Coulomb), il existe forcément une zone collée dans le contact que nous avons défini par la demi-largeur de la zone avec adhésion, b . Ce régime s'applique jusqu'à une valeur seuil de déplacement, d_{trans} . Ensuite, région 3, le glissement total correspond à un glissement relatif entre le 316L et le PMMA où la loi de Coulomb est vérifiée [50].

Les deux régimes de glissement, *figure 45*, vont provoquer des dégradations différentes. Le glissement partiel entraîne plutôt des dégradations par fissures alors que le glissement total produit des débris.

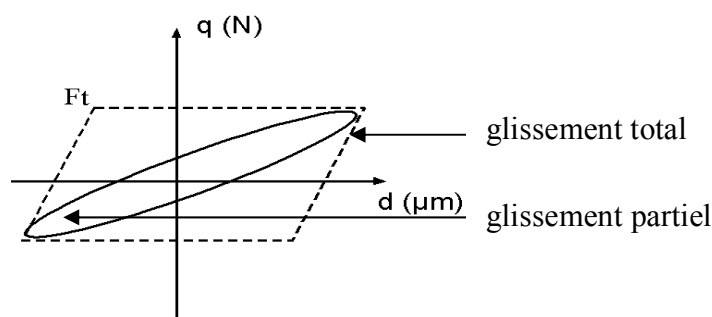


figure 45 : Surfaces, dans le repère (q, d) , correspondant au glissement partiel et au glissement total.

Il convient ainsi de pouvoir déterminer la valeur d_{trans} pour connaître le type de régime de glissement en fonction des conditions initiales de chargement, F_n et de déplacement imposé. Ce déplacement de transition apparent dépend de la complaisance du montage. Il est possible de déterminer la raideur du montage et le déplacement accommodé par le montage, $d_{accommodé}$. Ce déplacement correspond au déplacement du montage lors d'un cycle de fretting. Il est caractéristique du montage utilisé et du couple d'échantillons. Pour connaître le déplacement réel, $d_{réel}$, il conviendra de soustraire $d_{accommodé}$ du déplacement total, *figure 46*. Nous considérerons que la déformation du montage est uniquement élastique donc l'énergie du cycle (q, d) ne sera pas modifiée.

Afin d'évaluer d_{trans} , il convient, d'après ce qui a été souligné plus haut, d'établir un protocole expérimental pour déterminer l'accommodation du montage.

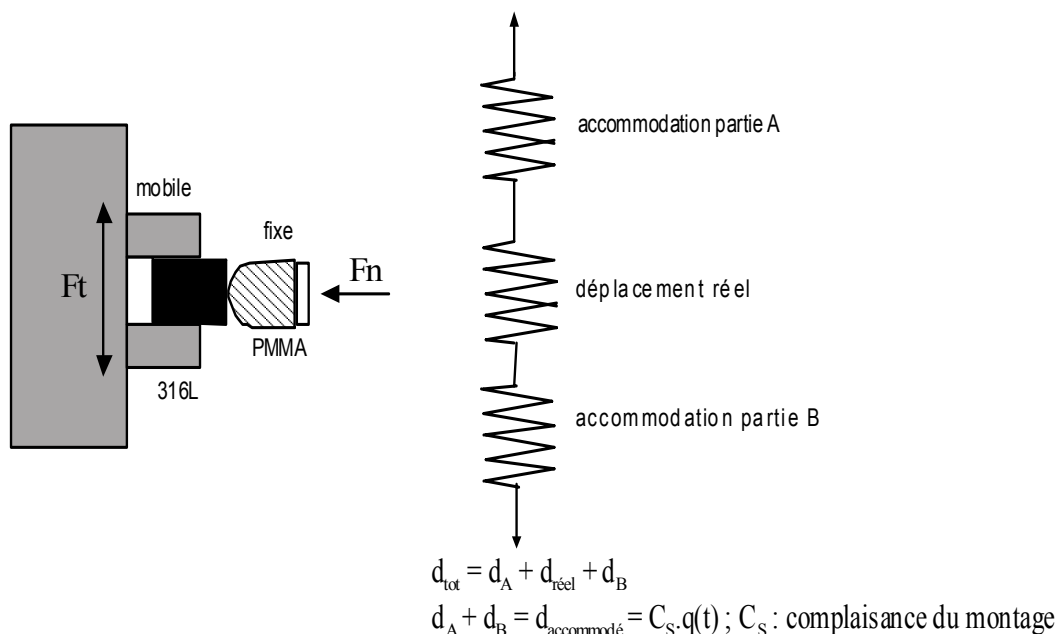


figure 46 : Accommodation du montage de fretting.

3.1.2- Le protocole expérimental

Tout d'abord, nous allons définir précisément la complaisance, C . Elle représente l'inverse de la pente $\frac{\Delta q}{\Delta d}$ ($\mu\text{m} \cdot \text{N}^{-1}$) mesurée au début d'un cycle de fretting, figure 47.

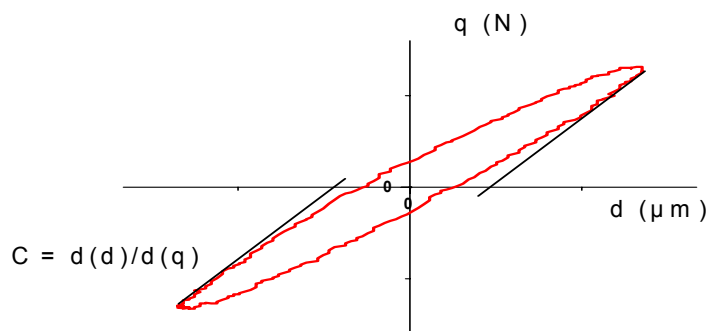


figure 47 : Mesure de l'accommodation élastique pour un cycle de fretting en glissement partiel.

Quatre forces normales, F_n , variant de 42,5 N à 170 N, vont permettre d'obtenir quatre valeurs de demi-largeur de contact différentes mesurées grâce à la caméra CCD. En traçant $C = f(1/a)$, nous obtenons une droite de pente α_c et d'ordonnée à l'origine C_s . Le déplacement réel sera obtenu par la relation suivante : $d_{réel} = d - C_s \cdot q(t)$ [102], page 106, d est le déplacement total, $C_s \cdot q(t)$ est le déplacement accommodé par la machine.

Maintenant que nous pouvons avoir accès au déplacement réel, il nous faut tracer la carte de fretting et déterminer les conditions de chargement normal et de déplacement imposé correspondant aux régimes de glissement partiel et total. De façon à diminuer le temps et le coût de l'expérimentation, nous avons choisi d'utiliser la méthode des débattements variables [103]. Elle consiste à augmenter par paliers successifs la valeur du déplacement imposé pour un même couple de matériaux. Le dispositif expérimental utilisé permet de faire varier le déplacement de 10 μm jusqu'à 100 μm par palier de 5 μm . Comme le contact ne doit pas être modifié par la génération des débris sinon l'interface entre les deux massifs en contact interviendrait, une durée de palier égale à 200 cycles a été choisie. Elle est suffisante pour atteindre un régime stationnaire et passer les premiers instants de l'essai où la frontière entre le glissement partiel et total est floue. En effet, les franges d'interférences dues au coin d'air entre le cylindre et le plan en contact sont perturbées dans ces premiers cycles. Initialement, une zone collée existe puis sa taille diminue dans les premiers instants du fretting. Un problème similaire a été reporté dans la référence [104]. Nous obtenons alors une carte de fretting à température et pression ambiantes pour le contact 316L/PMMA non lubrifié, *figure 48*.

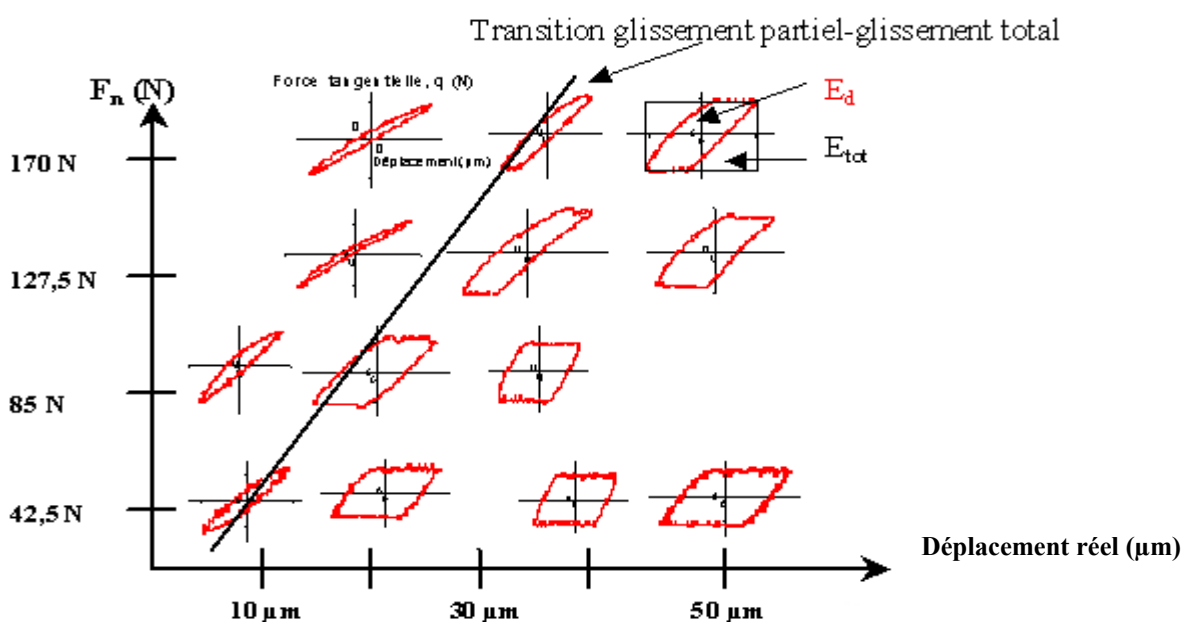


figure 48 : Carte de fretting représentant les différents régimes de glissement pour un débattement total de 10 à 50 μm et une force normale de 42,5 N à 170 N.

Une ligne noire indique la transition approximative entre le glissement partiel et total. Enfin, nous devons choisir un critère de transition entre les deux régimes de glissement. Il existe quatre critères [102] : un critère faisant appel à un calcul différentiel X, un critère d'énergie A, un critère d'ouverture du cycle B et un critère indépendant du montage C. Le critère énergétique possède une très bonne résolution [102]. On définit alors $A = E_d/E_{tot}$. E_d correspond à l'énergie dissipée, surface du cycle $q = f(d)$ et E_{tot} à l'aire du rectangle égale à $2d_{réel} \cdot 2F_t$. En prenant en compte le déplacement accommodé par

le montage, A devient égal à $\frac{E_d}{4F_t(d_{tot} - C_s F_t)}$. Pour chacun des cycles de la carte de fretting, nous traçons $A = f(d)$.

La résolution analytique du rapport A et du critère de transition, A_{trans} , est possible pour un contact sphère/plan. En ce qui concerne un contact cylindre/plan, les efforts ne peuvent être reliés analytiquement aux composantes du déplacement. Pour la suite, nous nous baserons sur les valeurs proposées pour le contact sphère/plan et discuterons de la pertinence du critère en fonction des valeurs expérimentales obtenues.

Si $A < 0,2$, le régime de glissement est partiel et total si $A > 0,2$. Ce critère a été établi pour un contact sphère-plan, il sera discuté en fonction des valeurs expérimentales. Pour $A = 0,2$, d_{trans} est déterminé sur le graphe suivant, *figure 49*. On trace de même la variation du coefficient de frottement en fonction du débattement imposé. μ_{trans} peut être déterminé, *figure 49*. On constate que la valeur seuil de $A_{trans} = 0,2$ correspond quasiment au maximum du coefficient de frottement. Entre le glissement partiel et le glissement total, la zone collée doit disparaître. F_t , donc μ , doit donc atteindre un maximum au voisinage de cette transition. Ce fait est un premier élément pour confirmer la validité du choix de A_{trans} .

Dans la partie suivante, les résultats expérimentaux concernant la complaisance du montage à sec et la transition glissement partiel-glissement total vont être présentés.

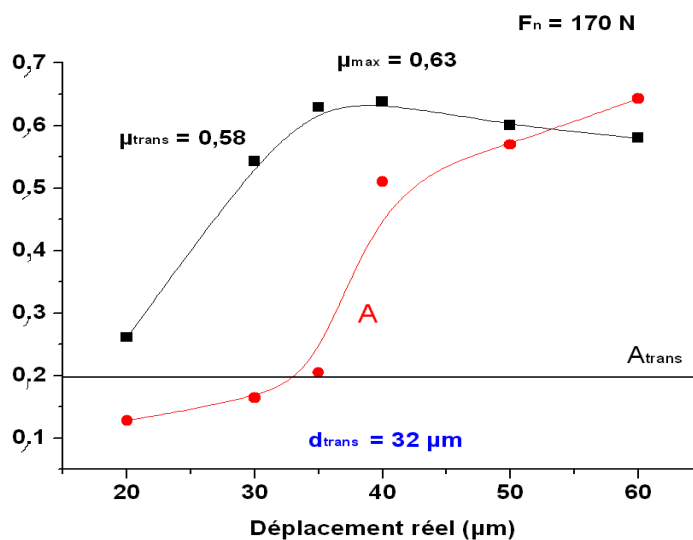


figure 49 : Tracé de $A = f(d)$ et $\mu = f(d)$, $F_n = 170 \text{ N}$, $f = 1 \text{ Hz}$, interpolation B-spline.

3.1.3- Résultats et discussion

➤ la complaisance du montage.

La *figure 50 a)* présente $C = f(1/a)$. Les barres d'incertitude représentent l'intervalle à 95 % calculé à partir de 5 valeurs expérimentales pour chaque condition de chargement normal. Nous pouvons conclure que la complaisance du montage, C_s , ordonnée à l'origine de cette courbe, est égale à $0,12 \mu\text{m.N}^{-1}$.

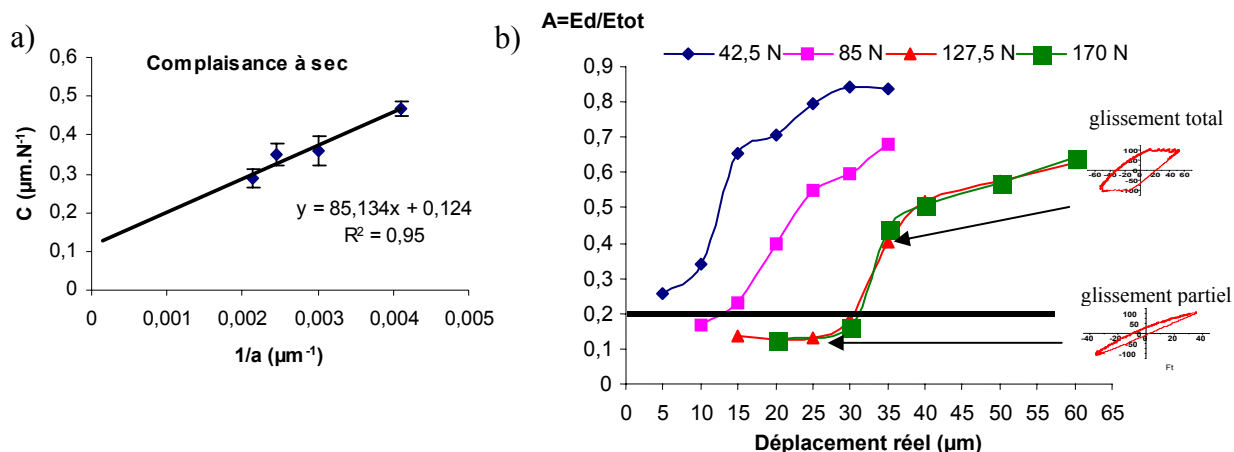


figure 50 : a) Complaisance, à sec, pour le contact 316L/PMMA et la machine de fretting utilisée ;
 b) Tracé de $A = f(d_{réel})$ pour quatre forces normales : 42,5 N, 85 N, 127,5 N, 170 N, $f = 1$ Hz.

➤ les déplacements de transition.

La *figure 50 b)* permet d'obtenir les déplacements seuils entre les deux types de glissement. Nous pouvons constater que les d_{trans} déterminés, *figure 51 a)*, correspondent aux valeurs trouvées qualitativement sur la carte de fretting, *figure 48*. Nous pouvons donc conclure que la valeur de A_{trans} égale à 0,2 semble pouvoir être conservée pour un contact cylindre-plan, à sec. La carte de sollicitation est présentée dans le repère (F_n, d) , *figure 51 b)*. Il existe une troisième dimension qui est la fréquence. Dans notre cas, elle restera constante (représentativité de la marche).

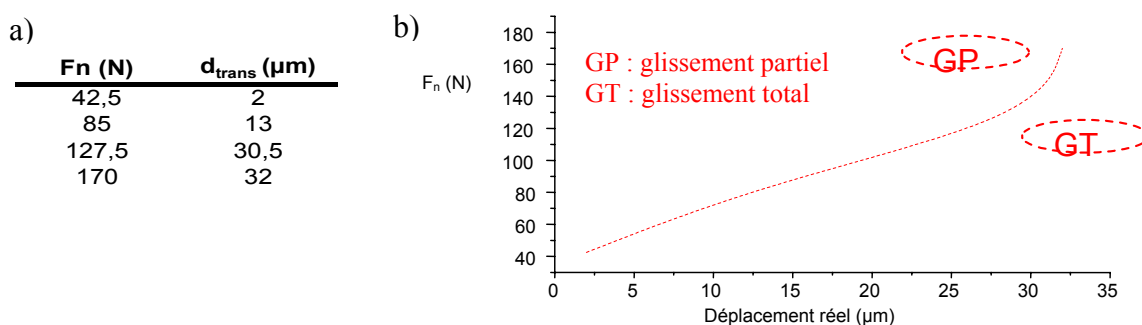


figure 51 : a) Valeurs des déplacements de transition réels pour le contact 316L/PMMA, à sec ; b) Carte de sollicitation locale, $\mu_{trans} = 0,6$, $f = 1$ Hz.

Des essais ont été réalisés pour des valeurs de déplacement imposé légèrement supérieures à celui de la transition. Aucun régime mixte, i.e. la transformation du parallélogramme (glissement total) en ellipse (glissement partiel) en cours d'essai, n'a été mis en évidence même après plus de 1,5 million

de cycles. Nous pouvons ainsi conclure que pour les conditions suivantes : F_n comprise entre 42,5 N et 170 N, un débattement réel imposé égal à $\pm 40 \mu\text{m}$ et une fréquence de 1 Hz, *le régime de glissement est total pour tous les essais qui seront réalisés, figure 51 b*). Le régime de glissement total pourrait être assimilé à du glissement alterné uniquement du point de vue mécanique. Toutefois, nous conserverons cette définition car le régime de glissement total a été défini dans le cadre du fretting où l'amplitude du débattement imposé est inférieure à la largeur de contact. Enfin, la moindre transformation de cycle dans ces conditions expérimentales, peut alors être imputée à un défaut de l'ensemble hydraulique et mécanique et non à une transformation tribologique.

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'étude quantitative de l'usure, réalisée dans les conditions de glissement total validées ci-dessus.

3.2- Evolution de l'énergie dissipée et du volume d'usure

Une des préoccupations pratiques, lors de l'assemblage de la tige fémorale prothétique avec le ciment chirurgical, est de prévoir la durée de vie de la couche de ciment. Un des paramètres expérimentaux maîtrisé est la durée de fretting. Le nombre de cycles correspond au nombre de secondes car la fréquence d'essai est égale à 1 Hz. Le volume d'usure peut être mesuré après un essai de fretting grâce à l'utilisation du rugosimètre 3D. Dans un premier temps, nous allons présenter la reproductibilité de l'énergie dissipée. Ensuite, les variations du volume d'usure vont être confrontées en fonction du temps ou de l'énergie dissipée. Nous discuterons, alors, les résultats obtenus par rapport à la première loi de frottement : loi d'Archard. Puis nous tenterons d'avoir une idée de l'utilisation de l'énergie dissipée lors du frottement. Enfin, nous discuterons de la dépendance de la profondeur d'usure en fonction de l'énergie dissipée.

3.2.1- La reproductibilité de la mesure de l'énergie dissipée

3.2.1.1- La matrice d'essais

Il a été déjà précisé que la demi-amplitude du déplacement sinusoïdal réel a été fixée à $40 \mu\text{m}$. La fréquence est égale à 1 Hz pour tous les essais. Quatre forces normales ont été fixées : 42,5 N ; 85 N ; 127,5 N et 170 N. Le deuxième paramètre variable sera donc le temps : un cycle correspond à une seconde. Comme la durée des essais a été croissante, il a été possible de s'assurer de la reproductibilité des résultats. La *figure 52* présente la matrice d'essais des différents essais réalisés à sec.

Note : Les variations du coefficient de frottement et de l'énergie dissipée seront présentées à l'état brut, non lissées afin de rendre compte de la variabilité des résultats, au détriment toutefois d'une meilleure lisibilité.

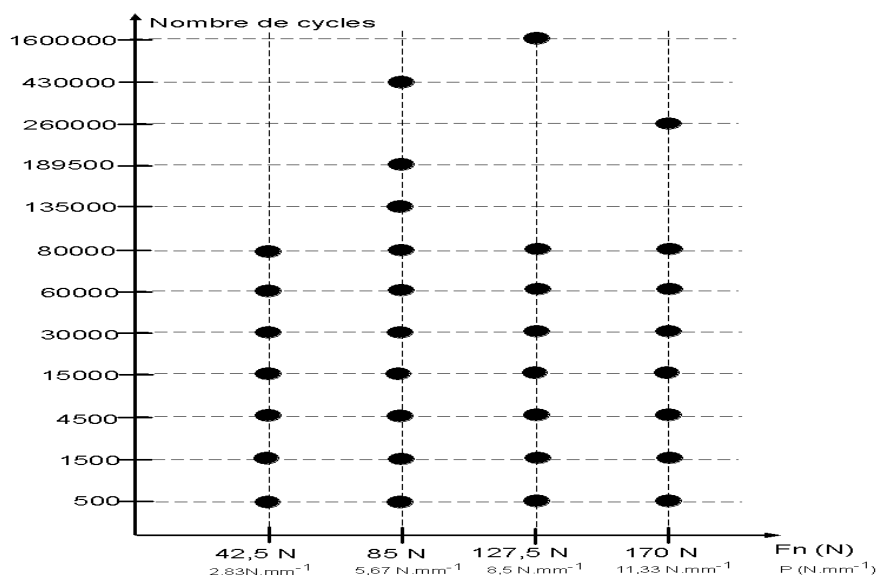


figure 52 : Matrice d'essais pour l'étude du fretting à sec du contact 316L/PMMA ; $f = 1$ Hz ; $d_{réel} = \pm 40 \mu\text{m}$.

La *figure 53* présente, pour une force normale égale à 127,5 N, les variations du coefficient de frottement, μ , et de l'énergie dissipée par cycle, E_d . Le graphe b) représente l'énergie dissipée par cycle. Elle semble égale à 5 mJ par cycle mais elle présente des variations plus significatives que le coefficient de frottement. Des écarts égaux à 1 mJ sont observables, ce qui représente 20 % de la valeur moyenne. Lorsque ces essais ont été doublés, cet écart n'a pas forcément été observé au même instant. Un point important semble se détacher de cette analyse de reproductibilité : les variations d'énergie dissipée semblent donner des informations plus fines que le coefficient de frottement. Le coefficient de frottement a été mesuré pour d'autres forces normales appliquées. Il ressort que μ diminue lorsque la force normale augmente. Par la suite, nous n'envisagerons que les variations de l'énergie dissipée.

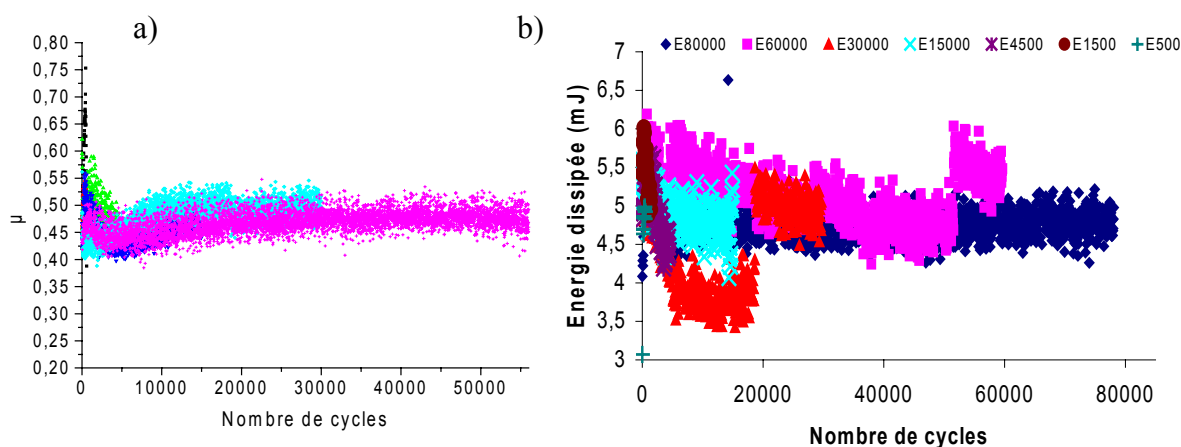


figure 53 : a) Coefficient de frottement, μ , $F_n = 127,5$ N, six essais différents ; b) Energie dissipée par cycle, E_d , $F_n = 127,5$ N, sept essais, E(durée) : durée de l'essai.

3.2.1.2- Comparaison de l'énergie dissipée en fonction de F_n

Pour une même force normale, les énergies dissipées ne sont pas exactement superposables. Nous pouvons cependant voir, *figure 54*, que l'énergie augmente avec la force normale appliquée. Tous les essais n'ont pas été représentés sur cette figure pour plus de clarté. Nous constatons aussi que l'énergie peut augmenter brutalement au cours d'un même essai. Etant donné que l'évolution du contact dépend de la génération du troisième corps, les évolutions constatées peuvent être la conséquence d'un comportement tribologique différent au cours d'un même essai. De plus, un phénomène très local de collage-glissement, broutement, pourrait être un élément d'explication de ces variations de l'énergie dissipée en cours d'essai. Ce dernier point va être discuté dans la partie suivante.

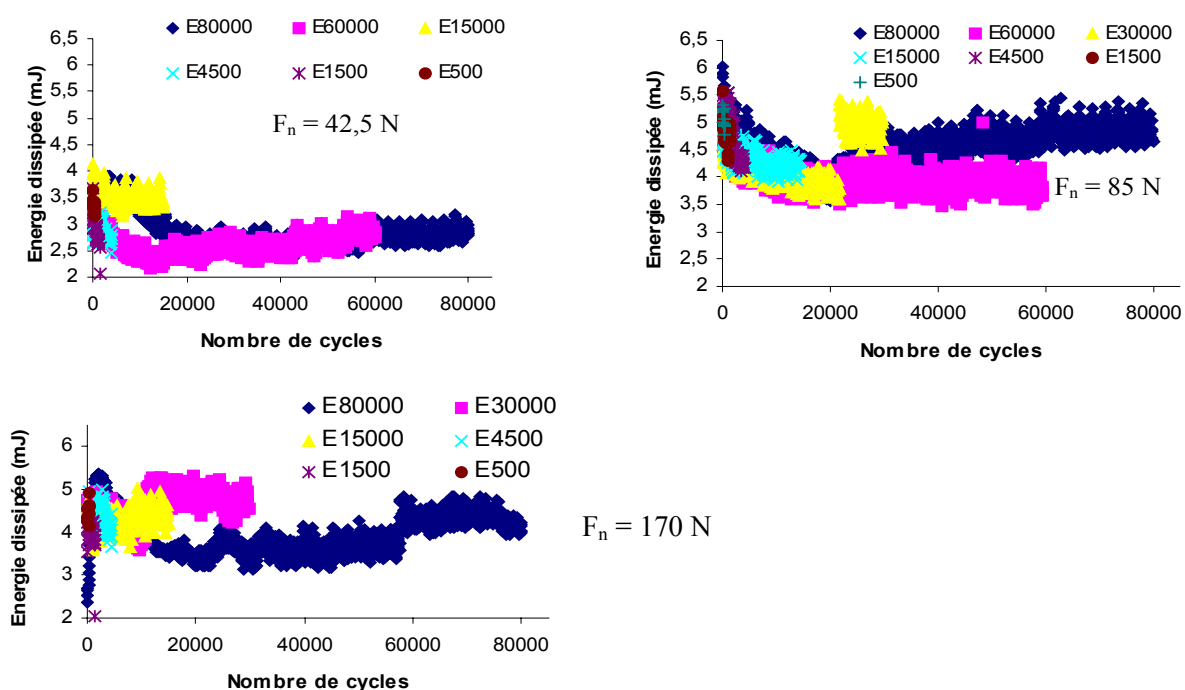


figure 54 : Energie dissipée pour différentes durées et forces normales, $F_n = 42,5$; 85 et 170 N, E(durée) : durée de l'essai

3.2.1.3- Discussion sur les valeurs de broutement

Dans certains cas de sollicitations, le glissement peut être irrégulier ; il est la conséquence d'instabilités lors du frottement. Ce phénomène se nomme le broutement ou le 'stick-slip'. Dans le cas du frottement sous petits débattements, le broutement a déjà été observé pour un contact entre alliages d'aluminium [105], ou dans le cas de frottement entre des échantillons de PMMA [106]. Pour étudier le phénomène, nous avons utilisé l'amplitude de broutement β_1 définie comme la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la force tangentielle du plateau du cycle de glissement total [107].

On utilisera β_2 , le coefficient de broutement égal au rapport entre β_1 et la longueur de contact en millimètres. La *figure 55* représente β_1 pour un cycle (q, d).

Si β_2 varie, la force tangentielle fluctue sur le plateau de glissement total. Au niveau microscopique, une alternance de collage et de glissement entre les deux surfaces en contact explique les variations de la force tangentielle. La *figure 56 a)* montre que le coefficient β_2 est nettement différent pour les deux forces normales extrêmes appliquées, i.e. 42,5 N et 170 N. Pour la force normale la plus faible, le broutement est le plus faible. En revanche, lorsque F_n est égale à 170 N, la zone centrale du contact est soumise à une succession de collages (en présence de troisième corps) et de glissements. De plus, une émission acoustique est produite, ce qui est caractéristique du phénomène de broutement [106].

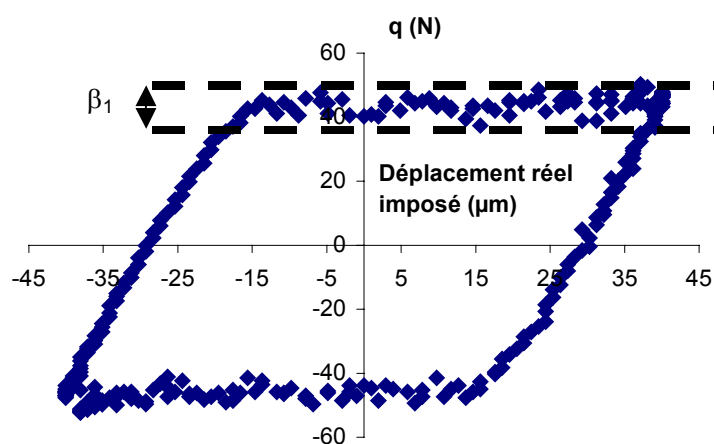


figure 55 : Définition du broutement pour un cycle ($q, d_{réel}$),
 β_1 : amplitude de broutement = $q(\max) - q(\min)$ (N) ; $\beta_2 = \beta_1/\text{longueur de contact}$ ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$) ;
 $F_n = 85 \text{ N}$; 75000° cycle.

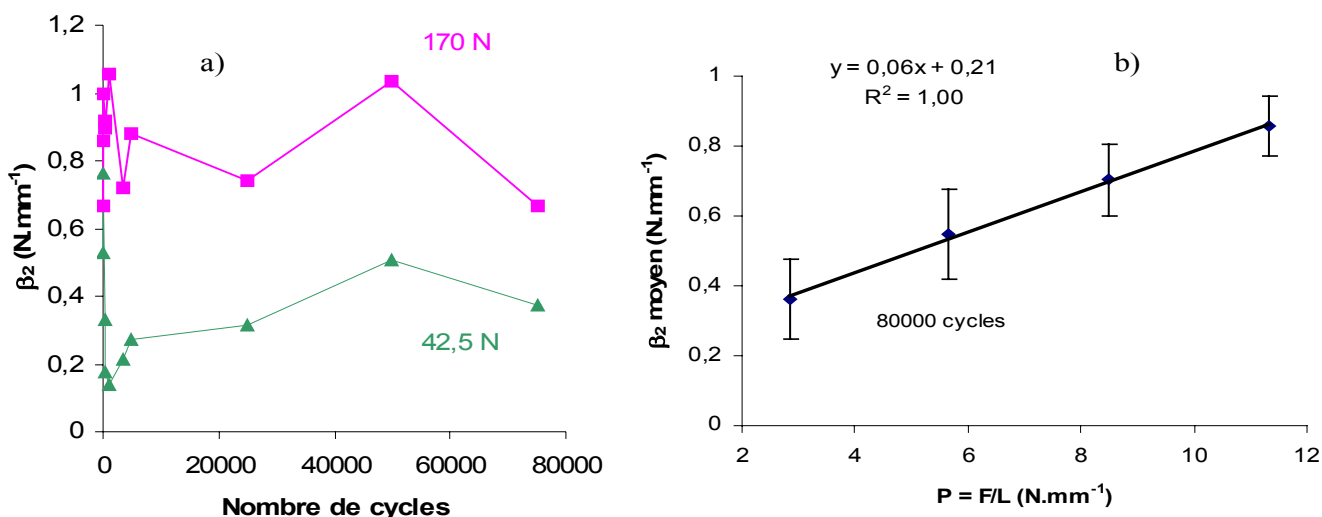


figure 56 : a) Tracé de β_2 en fonction du nombre de cycles, $F_n = 42,5 \text{ N}$ et 170 N ; b) Tracé de β_2 moyen en fonction de la charge linéique, $P = F_n/L$, L est constante, durée de l'expérience : 80000 cycles, incertitude : intervalle de confiance à 95 %.

La *figure 56 b)* indique que le coefficient de broutement moyen (calculé à partir des points expérimentaux de la *figure 56 a)*) augmente en fonction de la force normale appliquée ou de la charge linéique appliquée pour une durée d'essai fixée, i.e. 80000 cycles. Le broutement augmente donc en fonction de F_n . De plus, nous pouvons remarquer la linéarité de β_2 en fonction de P . Cette variation du phénomène de stick-slip en fonction de la pression normale a déjà été mise en évidence [107]. En effet, durant la phase de collage, les aspérités de la surface de PMMA se déforment et emmagasinent de l'énergie élastique ; puis ces aspérités sont soumises à des déformations viscoélastiques et plastiques. En conséquence, la surface de contact augmentant, les forces d'adhésion augmentent aussi. Mais le déplacement imposé parvient à rompre ces forces d'adhésion, localement, et à déclencher le glissement, libérant ainsi l'énergie élastique emmagasinée pendant le collage. Ensuite, la fin de l'étape du glissement peut être reliée à la quantité d'énergie élastique emmagasinée. Si cette énergie stockée tend vers zéro, le collage reprend alors.

La *figure 56 a)* montre que les valeurs de β_2 ne sont pas stationnaires. En effet, des rebonds élastiques, pendant la phase de glissement, ont été identifiés pour un contact PMMA/PMMA. Ces rebonds se produisent de manière aléatoire et sont dus à de brefs contacts entre les aspérités les plus hautes. Les valeurs du coefficient de broutement sont donc distribuées au hasard. Cependant, une tendance nette se dégage des mesures expérimentales : plus la force normale augmente, plus le phénomène de broutement est important. La vitesse de glissement du fretting étudiée, i.e. $120 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, peut être considérée comme faible. Dans ces conditions, la transition locale de stick-slip peut être attribuée à la présence des aspérités. L'échantillon de PMMA emmagasine alors moins d'énergie élastique qui est à l'origine du phénomène de broutement [106,108]. Toutefois, durant le fretting, les débris de troisième corps sont aussi présents et modifient les seules interactions entre les aspérités les plus hautes. Il est d'ailleurs possible que la présence de débris intervienne dans le phénomène de broutement.

3.2.2- Variations du volume d'usure

Dans un premier temps, il convient de préciser que, lors du fretting dans l'air, les volumes d'usure de l'acier inoxydable sont très faibles, voire négligeables, et n'ont pu être mesurés en raison de la faible résolution de l'appareillage utilisé. Nous allons donc nous intéresser aux volumes d'usure mesurés du PMMA.

La *figure 57* représente la variation du volume d'usure en fonction de l'énergie cumulée dissipée pour le contact 316L/PMMA. L'énergie cumulée dissipée est obtenue en sommant l'énergie dissipée durant chaque cycle de fretting pendant toute la durée de l'expérience. Une relation linéaire peut, d'après la *figure 57*, décrire la variation du volume d'usure en fonction de l'énergie cumulée dissipée. Plusieurs contacts ont été étudiés comme par exemple : acier inoxydable 316L/alliage de titane Ti-6Al-4V [109], acier ASP 23-M3/alumine ou titane nitruré/alumine [110]. La dépendance linéaire a été mise en évidence à chaque fois. De telles variations permettent de déterminer un coefficient énergétique d'usure, α_V , et la valeur résiduelle, β_V . Ils correspondent, respectivement, à la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $V_{\text{usure}} = f(E_{\text{dc}})$.

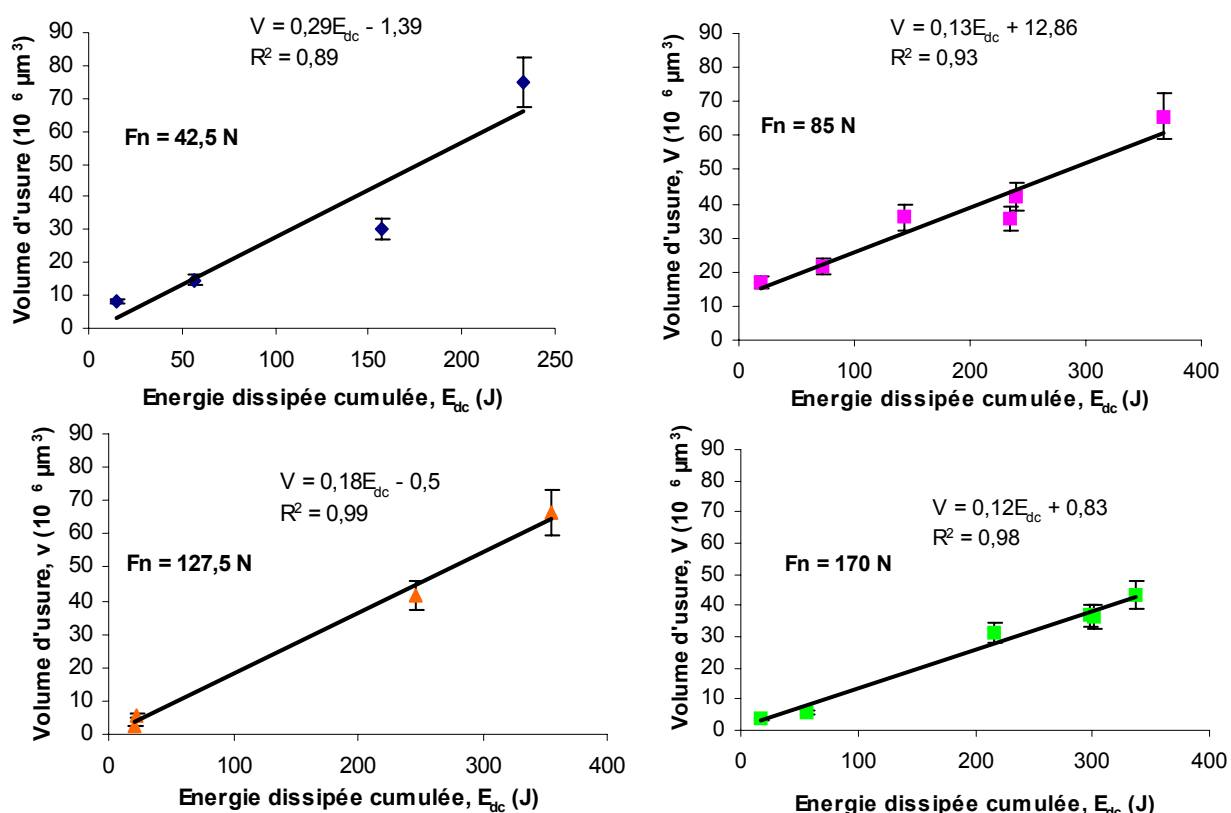


figure 57 : Variations du volume d'usure en fonction de l'énergie dissipée pour quatre forces normales différentes : 42,5 N ; 85 N ; 127,5 N ; 170 N ; $f = 1$ Hz ; $d_{\text{réel}} = \pm 40$ μm.

La première question que l'on peut se poser est l'influence de la force normale sur α_V et β_V . D'après la *figure 58 a), b) et c)*, nous pouvons constater qu'aux incertitudes de mesures près, ces deux grandeurs ne varient pas en fonction de la force normale. L'interprétation physique de l'ordonnée à l'origine peut être discutée. Si l'ordonnée à l'origine est négative, on peut penser que des déformations plastiques interviennent en surface du matériau. Précisément, une partie de l'énergie dissipée sert à modifier la surface du matériau et non à produire des débris qui correspondent au volume d'usure. Dans notre cas, nous pouvons conclure que l'énergie dissipée, même si nous avons montré que les aspérités

avaient un comportement plastique, sert principalement à produire des débris de PMMA puisque β_v est quasiment nul. Le PMMA a un comportement fragile. Ainsi, dès que le matériau est plastifié, des débris de PMMA sont produits.

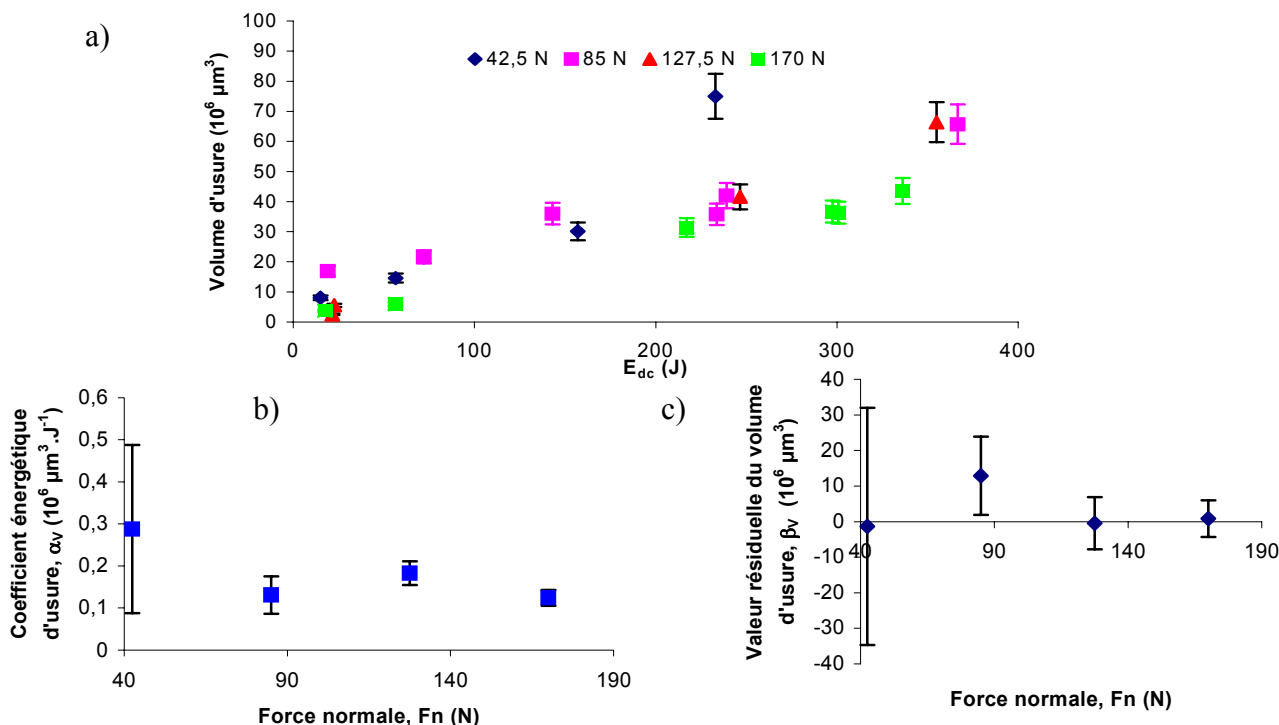


figure 58 : a) Regroupement des points expérimentaux de la *figure 57* ; b) Coefficient énergétique d'usure en fonction de la force normale appliquée ; c) Valeur résiduelle du volume d'usure en fonction de la force normale appliquée.

Obtenir un coefficient d'usure en fonction du temps serait plus commode à utiliser pour prévoir l'usure du PMMA. Nous avons donc tracé le volume d'usure en fonction du temps d'essai. Le *tableau 13* permet de comparer les coefficients de corrélation des régressions linéaires correspondant à la variation du volume d'usure. Nous pouvons constater que la dépendance du volume d'usure par rapport au temps est moins significative que celle par rapport à l'énergie cumulée dissipée. Nous allons essayer, dans la partie suivante, de comparer la loi d'usure observée aux modèles existants.

Force normale	Force normale par unité de longueur	Coefficient temporel d'usure	Coefficient R^2	Coefficient énergétique d'usure	coefficient R^2
F_n (N)	P ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	α_v' ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$V = f(t)$	α_v ($10^6 \mu\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$)	$V = f(E_{dc})$
42,5	2,83	$7,6 \cdot 10^2$	0,83	0,29	0,89
85	5,67	$5,6 \cdot 10^2$	0,86	0,13	0,93
127,5	8,50	$6,1 \cdot 10^2$	0,83	0,18	0,99
170	11,33	$4,5 \cdot 10^2$	0,83	0,13	0,99

tableau 13 : Comparaison de l'influence du temps et de l'énergie dissipée sur le volume d'usure.

3.2.3- Comparaison avec les modèles existants

Dans un premier temps, la loi d'Archard [111] va être envisagée. Elle suggère de relier l'usure avec la longueur de glissement et les caractéristiques mécaniques de l'un des corps en contact : $\Delta V = \frac{K}{H} F_n \cdot L_{tot}$, ΔV : volume arraché, K : coefficient d'usure sans unité, F_n : charge normale appliquée, L_{tot} : distance totale de glissement et H : dureté du matériau le plus souple. Cette loi ne considère que l'usure par adhésion. Le *tableau 14* indique la corrélation entre le volume d'usure et le produit $F_n \cdot L$. Le coefficient directeur semble dépendre de la force normale, ce qui est contraire à l'expression de la loi d'Archard. Nous pouvons conclure que le processus d'usure n'est pas uniquement l'adhésion et que la loi d'Archard ne permet pas de décrire l'usure du PMMA face au 316L dans les conditions de fretting utilisées : $f = 1$ Hz, $d_{rel} = \pm 40$ μm et F_n comprise entre 42,5 N et 170 N pour une longueur de contact égale à 15 mm. La limitation de cette loi est que le coefficient de frottement, μ , n'intervient pas [112]. Cette analyse renforce la description du volume d'usure en fonction de l'énergie cumulée dissipée.

Force normale F_n , (N)	Force normale par unité de longueur, P (N.mm ⁻¹)	Coefficient : K/H K/H, ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	coefficient R ² V = f(t)
42,5	2,83	0,11	0,83
85	5,67	0,04	0,86
127,5	8,50	0,03	0,83
170	11,33	0,01	0,92

tableau 14 : Coefficient K/H, loi d'Archard en fonction de la force normale appliquée.

Une description faisant intervenir le processus d'énergie d'activation va être envisagée. Le coefficient d'usure énergétique peut être interprété comme un coefficient énergétique d'usure molaire.

On le définit par la relation suivante : $\varphi_{mol} = \frac{M}{\alpha_v \rho}$, M : masse molaire du monomère, α_v : coefficient

énergétique d'usure et ρ : masse volumique du matériau. Le *tableau 15* présente la valeur de φ_{mol} et le rapport $\varphi_{mol}/D_{(C-C)}$. $D_{(C-C)}$ correspond à l'énergie molaire de la liaison carbone-carbone à 298 K. Ce rapport indique que l'énergie dissipée par frottement est faiblement consommée pour la rupture des chaînes de polymères. On peut considérer que la majeure partie de l'énergie est utilisée pour la transformation du troisième corps et son éjection du contact [113].

M (g.mol ⁻¹)	α_v (mm ³ .J ⁻¹)	ρ (g.mm ⁻³)	φ_{mol} (kJ.mol ⁻¹)	$D_{(C-C)}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\varphi_{mol}/D_{(C-C)}$
100	1,80E-04	1,18E-03	470810	350 (298 K)	1345

tableau 15 : Coefficient énergétique d'usure molaire, comparaison par rapport à l'énergie de la liaison C-C.

Enfin, nous allons tenter de donner une expression physique de α_V . D'après ce qui a été écrit ci-dessus, α_V est égal à $\frac{M}{\varphi_{mol} \rho}$. En terme d'énergie, nous proposons l'expression suivante pour φ_{mol} :

$D_{C-C} \times \theta$, où θ est le paramètre de Fuller Tabor. θ représente le rapport entre la force de séparation exercée par les aspérités et la force d'adhésion ; θ est fonction de b (écart moyen entre maximum d'ondulation), z (hauteur des aspérités, rugosité) et w . Comme deux phénomènes peuvent intervenir dans le processus de frottement, nous affectons à la rupture de la liaison C-C un 'rapport d'efficacité du contact entre les deux surfaces', θ , pour permettre la rupture d'une chaîne polymère. Le *tableau 16* présente la comparaison entre les coefficients énergétiques d'usure pour une valeur d'énergie de Dupré égale à 5 mJ.m^{-2} . Certes, les valeurs de z et de b seraient à affiner par microscopie à force atomique ou par profilométrie 3D interférentielle, par exemple. Toutefois, l'expression de α_V semble au moins représenter l'ordre de grandeur mesuré expérimentalement.

E^* (GPa)	b (μm)	z (nm)	w (mJ.m^{-2})	θ	$D_{(C-C)}$ (J.mol^{-1})	$D_{(C-C)} \cdot \theta$ (J.mol^{-1})	α_V , théorique ($\text{mm}^3.\text{J}^{-1}$)	α_V , expérimental ($\text{mm}^3.\text{J}^{-1}$)
3	18	50	5	1534	3,5E+05	5,4E+08	1,6E-04	1,8E-04

tableau 16 : Comparaison entre les expressions des coefficients énergétiques d'usure obtenus par le calcul et l'expérience, $F_n = 85 \text{ N}$.

3.2.4- Variation de la profondeur maximale d'usure

Nous avons choisi de représenter la variation de la profondeur maximale d'usure en fonction de l'énergie dissipée cumulée. Pour une épaisseur donnée d'une pièce de PMMA, soumise au fretting contre de l'acier inoxydable, il deviendra possible de prévoir l'évolution de la profondeur maximale d'usure.

Cinq profils 2D ont été extraits de chaque image de volume d'usure du PMMA. Le test de Dixon a été utilisé pour exclure les valeurs aberrantes. La barre d'erreur correspond à l'intervalle de confiance à 95 %. Nous reviendrons dans le prochain paragraphe sur la forme proprement dite de ces profils et de leur évolution. L'approche énergétique va être utilisée pour examiner si cette dernière peut permettre de prévoir la profondeur d'usure. La *figure 59* permet de constater que la profondeur maximale d'usure est proportionnelle à l'énergie dissipée. L'ordonnée à l'origine est faible et la force normale n'a pas d'influence comme pour le volume d'usure. L'approche énergétique semble donc être judicieuse pour décrire l'endommagement du PMMA. Elle a été aussi abordée pour un contact alumine/TiC [114]. Des points expérimentaux sont présentés pour des valeurs d'énergie dissipée cumulée supérieures à celles présentées pour les mesures de volume d'usure. En ce qui concerne ces

dernières, nous n'avons pas représenté ces points pour conserver le même domaine d'énergie dissipée cumulée pour toutes les valeurs de force normale.

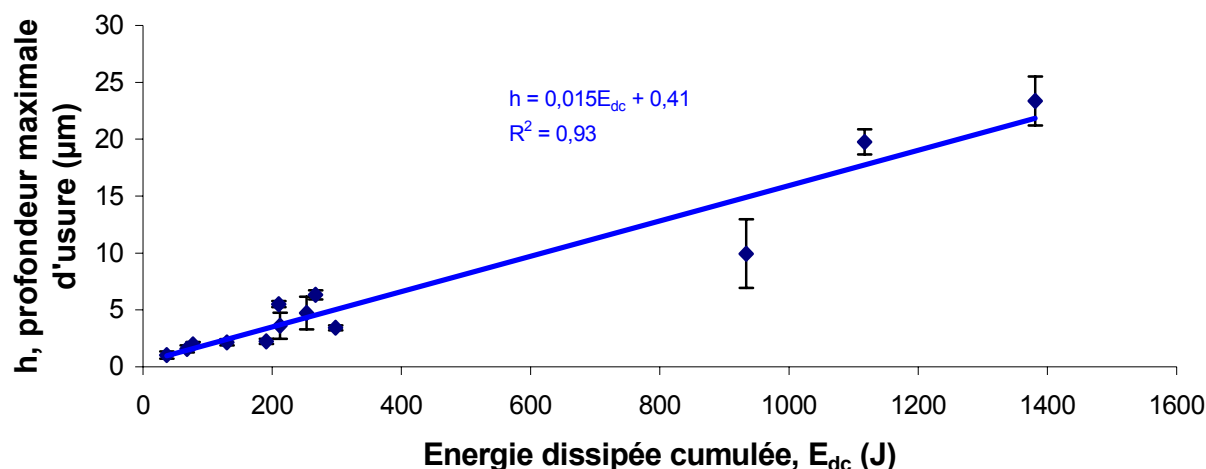


figure 59 : Tracé de la profondeur maximale d'usure du PMMA en fonction de l'énergie cumulée dissipée, points obtenus pour quatre forces normales différentes : 42,5 N ; 85 N ; 127,5 N ; 170 N.

Pour conclure, nous avons pu voir que le volume d'usure ne dépendait pas de la force normale ; il dépend de l'énergie cumulée dissipée par frottement dans le contact. Ces résultats expérimentaux confirment que la loi d'Archard ne s'applique pas pour le type de contact étudié. Une expression qui demande à être appliquée pour d'autres types de contact a été proposée pour le coefficient énergétique d'usure, α_v . Elle permet d'approcher la valeur trouvée expérimentalement. Enfin, pour valider l'approche énergétique, la profondeur maximale d'usure est proportionnelle à l'énergie cumulée dissipée. Nous disposons alors de relations linéaires simples qui pourraient être intégrées dans des codes de calcul. Dans ce qui suit, l'évolution de la morphologie du contact va être présentée.

3.3- Evolution de la morphologie du contact et de l'endommagement

Dans cette partie, grâce aux images 3D du profilomètre mécanique, la morphologie du contact va être décrite en fonction de la force normale appliquée. Les images 3D vont mettre en évidence l'évolution de l'usure du PMMA. Ensuite, nous allons nous intéresser aux débris et aux zones usées en les observant à des grossissements plus grands que le dispositif précédent grâce au microscope électronique à balayage, MEB. Enfin, nous allons analyser les images fournies par la caméra 2D pour tenter de comprendre la formation et l'évolution des débris dans le contact in situ. Les observations, images 3D et MEB, vont permettre de mieux appréhender la production des débris.

3.3.1- Les images 3D

Les images 3D ont été obtenues grâce au relevé topographique du rugosimètre mécanique utilisé pour mesurer les volumes d'usure. Les surfaces de PMMA ont été nettoyées au savon (Neutracon

Deacon[®]), rincées à l'eau puis séchées à l'air ambiant avant les relevés topographiques, de façon à éliminer tous les débris d'usure pour ne pas fausser les mesures de volume de vide qui correspondent à l'usure.

La *figure 60* présente les images 3D pour $F_n = 42,5$ N et 85 N. En ce qui concerne la force normale la plus faible, dès 4000 cycles, l'usure se produit sur toute la largeur de contact. En règle générale, l'usure est homogène. Toutefois, une image présentant un profil irrégulier avec une usure plus importante en bordure de contact, est présentée (60000 cycles). Pour $F_n = 42,5$ N, deux types d'usure cohabitent donc : une usure homogène sur toute la surface de contact et une usure irrégulière. Cette constatation peut expliquer l'incertitude beaucoup plus grande du coefficient énergétique d'usure mesuré *figure 58*. Toutes les images traitées à 80000 cycles ont montré que l'usure était homogène. Nous appellerons, par la suite, cette zone usée : profil en 'U'.

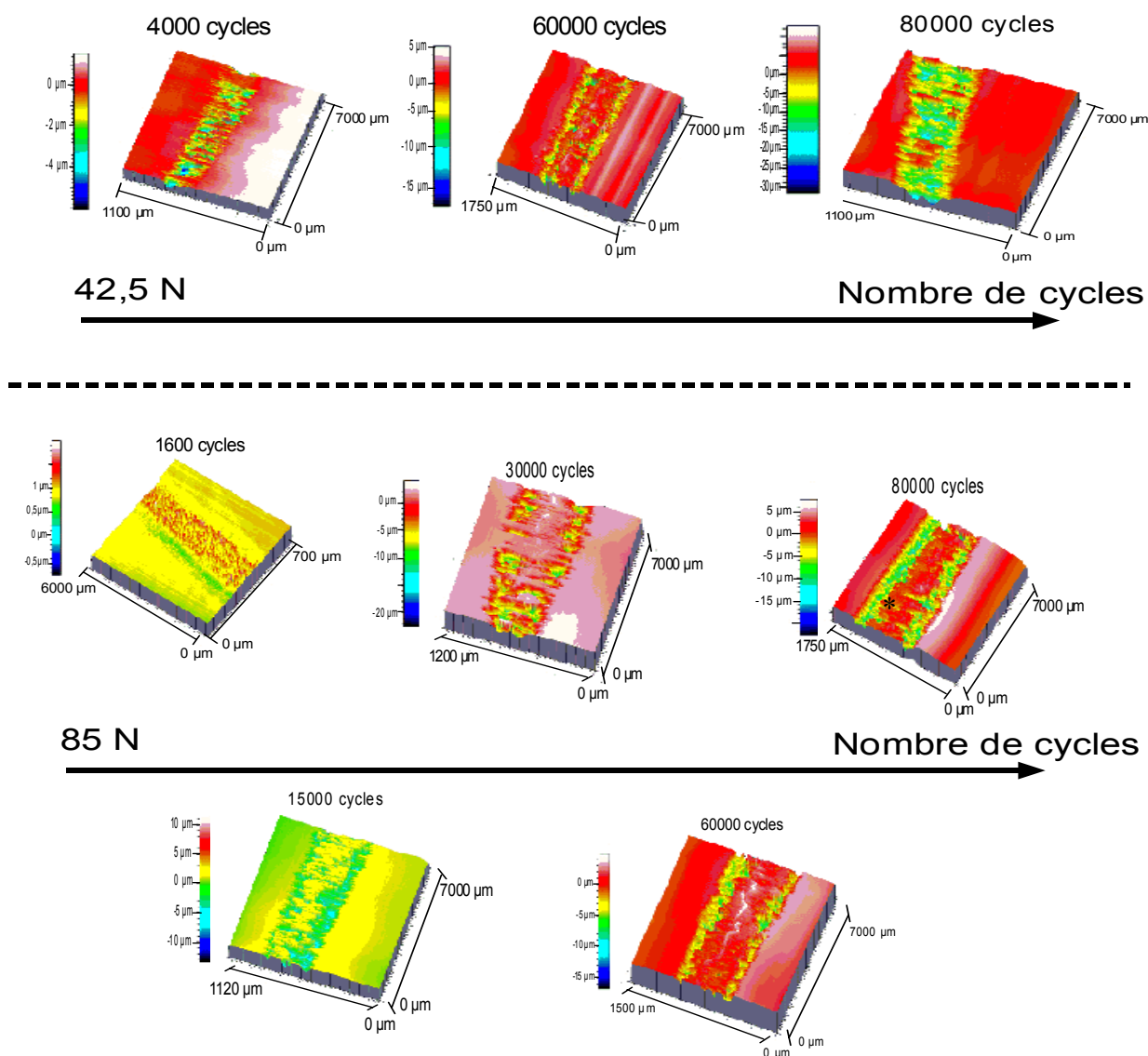


figure 60 : Images 3D, surface de PMMA, pour $F_n = 42,5$ et 85 N, * : zone centrale, le trait en pointillés sépare les images obtenues pour les deux forces normales.

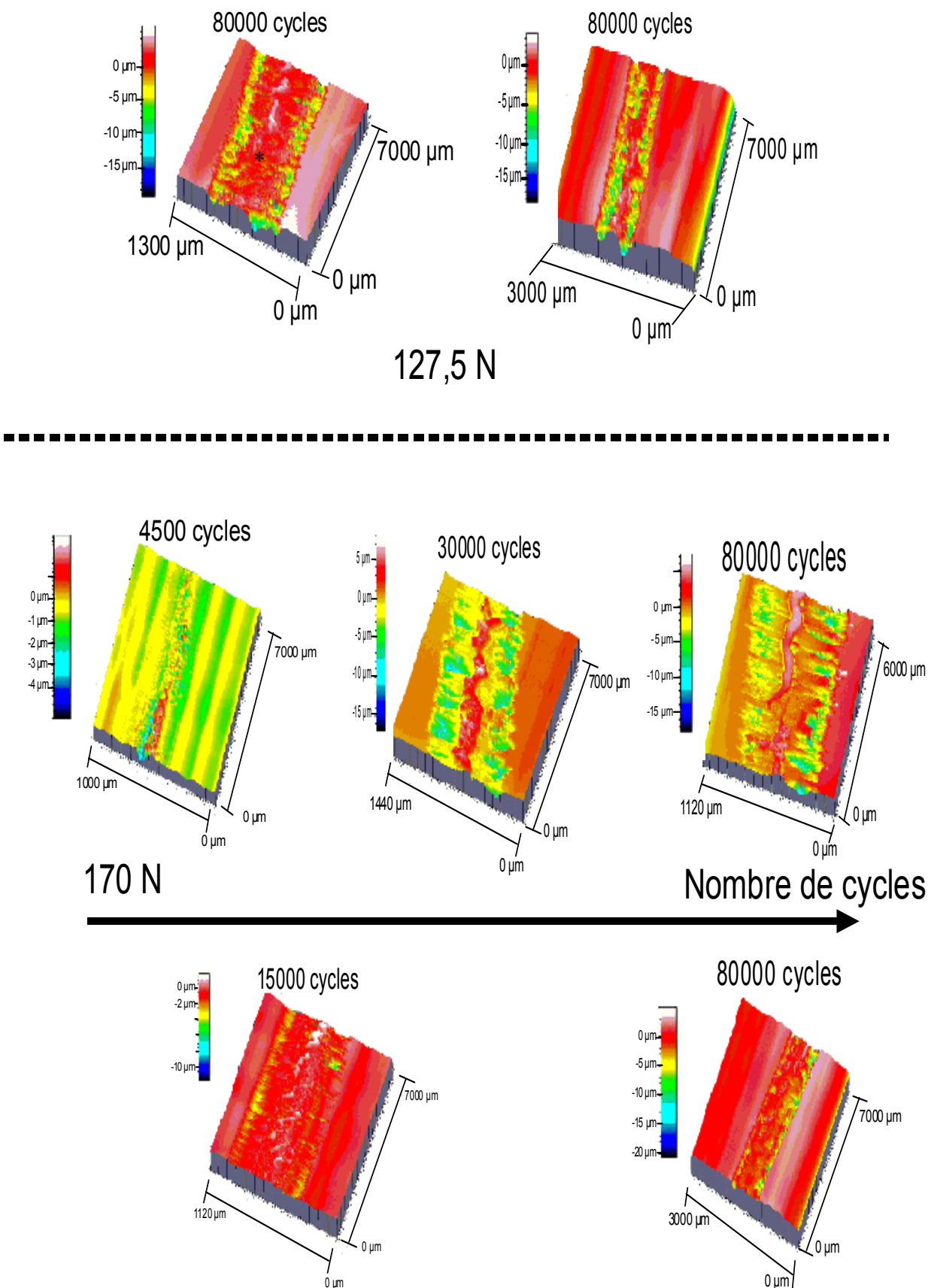


figure 61 : Images 3D, surface de PMMA, pour $F_n = 127,5 \text{ N}$ et 170 N , * : zone centrale, zone non utilisée, le trait en pointillés sépare les images obtenues pour les deux forces normales.

Si $F_n = 85 \text{ N}$, nous remarquons, *figure 60*, que la zone centrale de contact reste la moins endommagée tout au long du fretting, l'usure se localisant principalement sous forme de 2 sillons aux bords de la zone de contact. Ce profil d'usure sera qualifié de profil en 'W'. Cependant, il subsiste des rayures d'usure qui peuvent être dues aux débris de PMMA adhérant à la surface de l'acier inoxydable. La plastification du PMMA, déclenchant la production de débris, et l'alternance du maximum de la pression hydrostatique en bordure du contact vont dans le même sens que cette usure augmentée en bordure du contact. Ce résultat est observé aussi lorsque $F_n = 127,5 \text{ N}$, *figure 61*.

Si $F_n = 170 \text{ N}$, ce profil en 'W' est aussi observé, *figure 61*. Au début du fretting, l'usure est déjà localisée au bord du contact, essai à 4500 cycles. Comme nous n'observons pas de rayures à travers la zone centrale de contact, nous pouvons penser que moins de débris adhèrent à la surface du 316L pour une telle force normale.

3.3.2- Les observations MEB

Concernant le fretting à sec, nous avons surtout observé les échantillons de PMMA donc utilisé la technologie MEB-FEG. Nous nous proposons d'exploiter les informations données par les images des essais d'une durée de 80000 secondes pour les quatre forces normales utilisées. Les surfaces observées n'ont pas été nettoyées pour pouvoir distinguer les différents débris de PMMA. Trois zones distinctes ont été isolées, d'après les observations des images 3D, *figure 62*.

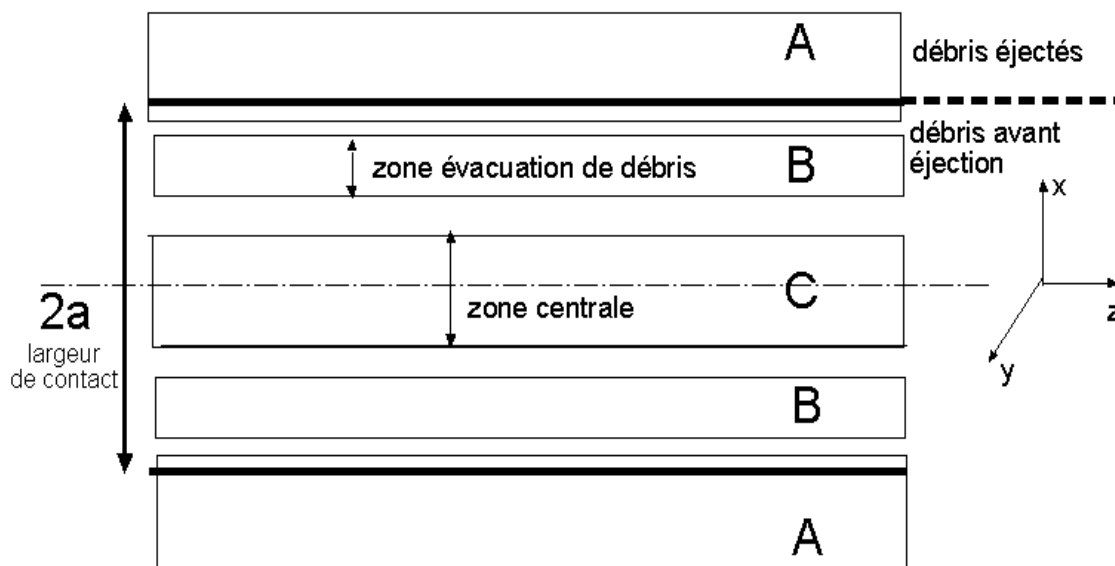


figure 62 : Délimitation de la zone de contact en présence de débris de PMMA.

Les premières images concernent la zone A. Elle contient, *figure 62*, des débris dans le contact avant leur éjection et des débris éjectés, effectivement sortis du contact. Nous pouvons constater, *figure 63 a) et c)*, que les débris se trouvant encore dans la zone de contact ont un diamètre plus important, environ $1\ \mu\text{m}$, que ceux se trouvant en dehors du contact dont le diamètre est plus petit, inférieur à $1\ \mu\text{m}$, *figure 63 b) et d)*. La *figure 63 d)* présente les débris au bord extérieur de la zone A.

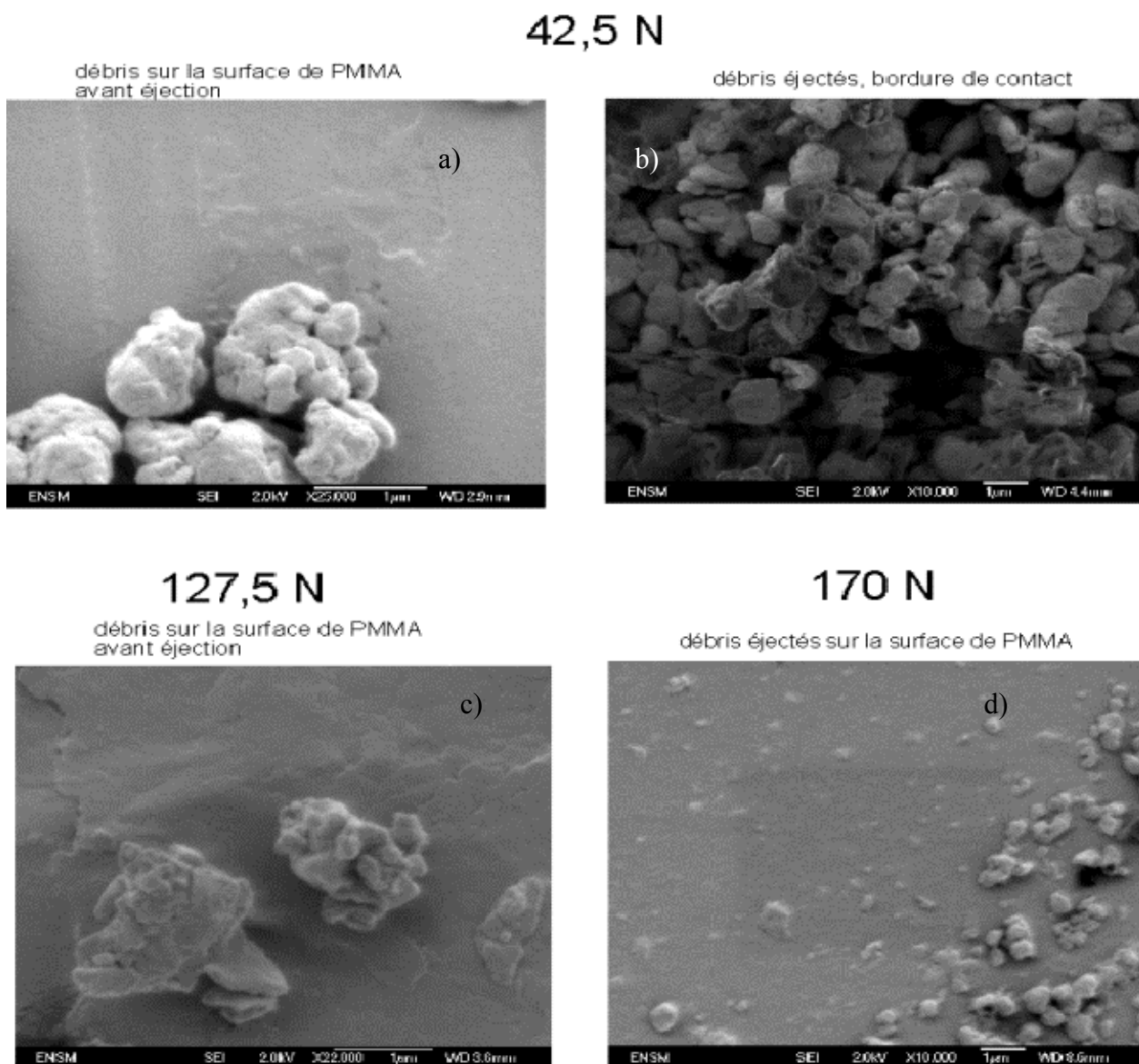


figure 63 : Débris de PMMA, durée = 80000 secondes, zone A, longueur du tiret blanc : $1\ \mu\text{m}$.

En conséquence, les débris éjectés sont bien constitués de particules de PMMA d'un diamètre plutôt inférieur à $1\ \mu\text{m}$, confirmé par la photo *b)*. Ils peuvent être assimilés à des sphères. Le PMMA qui constitue les débris a donc subi de nombreuses transformations, avant l'éjection, qui peuvent être rupture de chaîne, changement de conformation ou de configuration ou même formation d'autre polymère par oxydation, etc. Il a été montré, par micro-indentation, qu'au cours du temps, la couche de

troisième corps de PMMA d'un contact acier/PMMA retrouvait les propriétés de dureté et du module d'Young du PMMA brut [115], on peut conclure que le PMMA ne subit pas de transformation chimique. Malgré la possibilité de visualiser les dégradations en cours de fretting grâce aux images de la caméra CCD, la mesure de la taille des débris de polymère est difficile. Au tout début des essais, nous l'avons estimée inférieure à un micromètre dans la zone de contact, au début des essais. La taille des particules joue probablement un rôle très important durant l'agglomération du troisième corps et la compaction. La couche de troisième corps est ainsi de plus en plus compactée et cohérente ; il est, ainsi normal, que la taille des débris éjectés soit plus petite que celle des débris trouvés dans le contact. Nous essayerons d'en savoir plus sur les caractéristiques des couches de troisième corps par les analyses infrarouges que nous présenterons dans la partie 3.4.

La partie B correspond à la zone d'évacuation des débris, *figure 62*. Les photos *figure 64 a), b)* et *c)* correspondent à cette zone. En passant des photos *a)* à *c)*, le grandissement est respectivement égal à 350, 2500 et 7500.

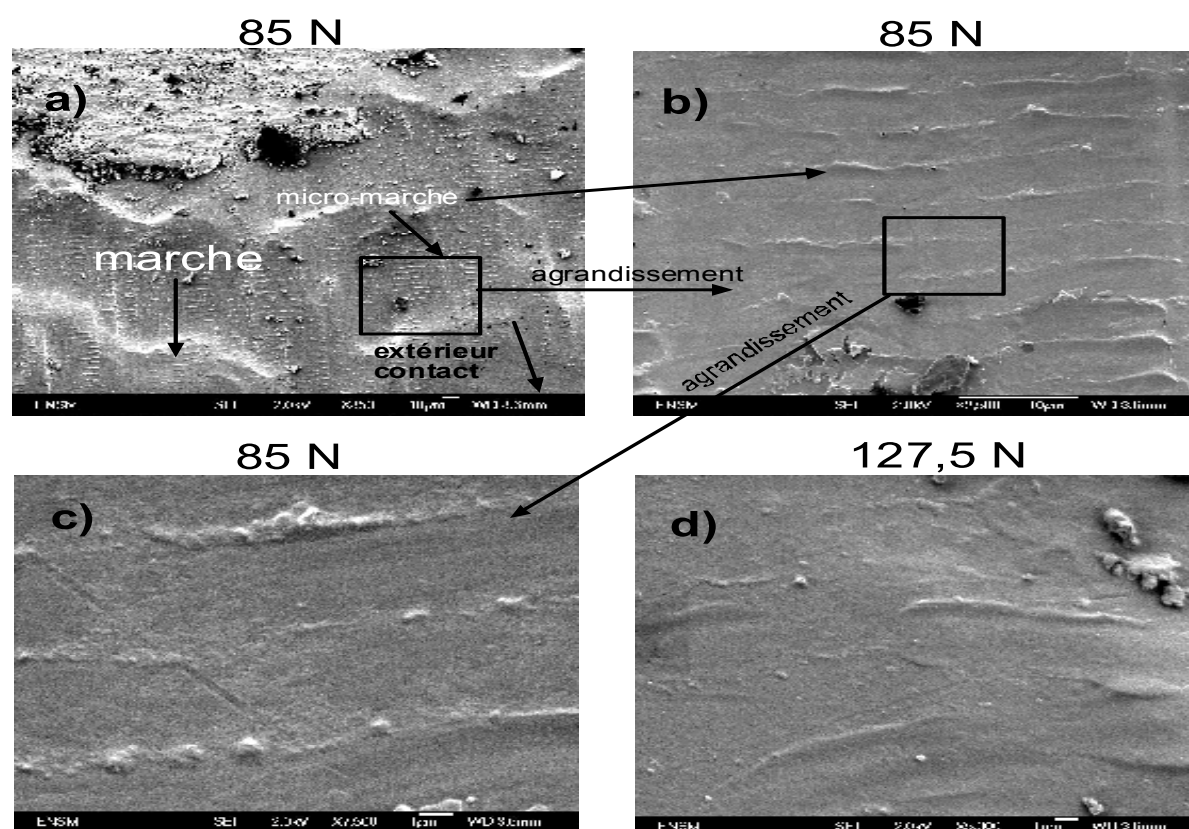


figure 64 : Zones d'évacuation des débris, surfaces de PMMA, $F_n = 85$ et $127,5$ N, zone B, longueur du tiret blanc : $10 \mu\text{m}$ en a) et b), $1 \mu\text{m}$ en c) et d).

Nous constatons qu'il existe des marches ou des plaques plus ou moins grandes dans cette zone. Le matériau est sollicité dans son ensemble, à chaque alternance du déplacement. Mais, les maxima de la pression hydrostatique et de la contrainte équivalente de Von Mises se situent dans cette zone B. Nous pouvons alors affirmer que le matériau est soumis, localement, à des sollicitations plastiques

relatives aux mécanismes S_1M_3 [45], pp. 20-21. La photo *d*) montre aussi la présence de ces marches pour une force normale plus importante. Des photos, pour $F_n = 170$ N, ont même montré la présence de fissures dans cette zone. En revanche, nous avons pu constater que, pour $F_n = 42,5$ N, ces marches décrites précédemment ne sont pas visibles. La génération des débris paraît donc plus importante dans cette zone d'évacuation de débris en raison de marques de plastification. On peut ainsi envisager que la génération des débris soit importante à cet endroit. Nous pourrions confirmer cette hypothèse par les images de volume 3D.

La partie C représente la zone centrale du contact. Dans un premier temps, nous allons décrire cette dernière pour $F_n = 85$ N, *figure 65 a*).

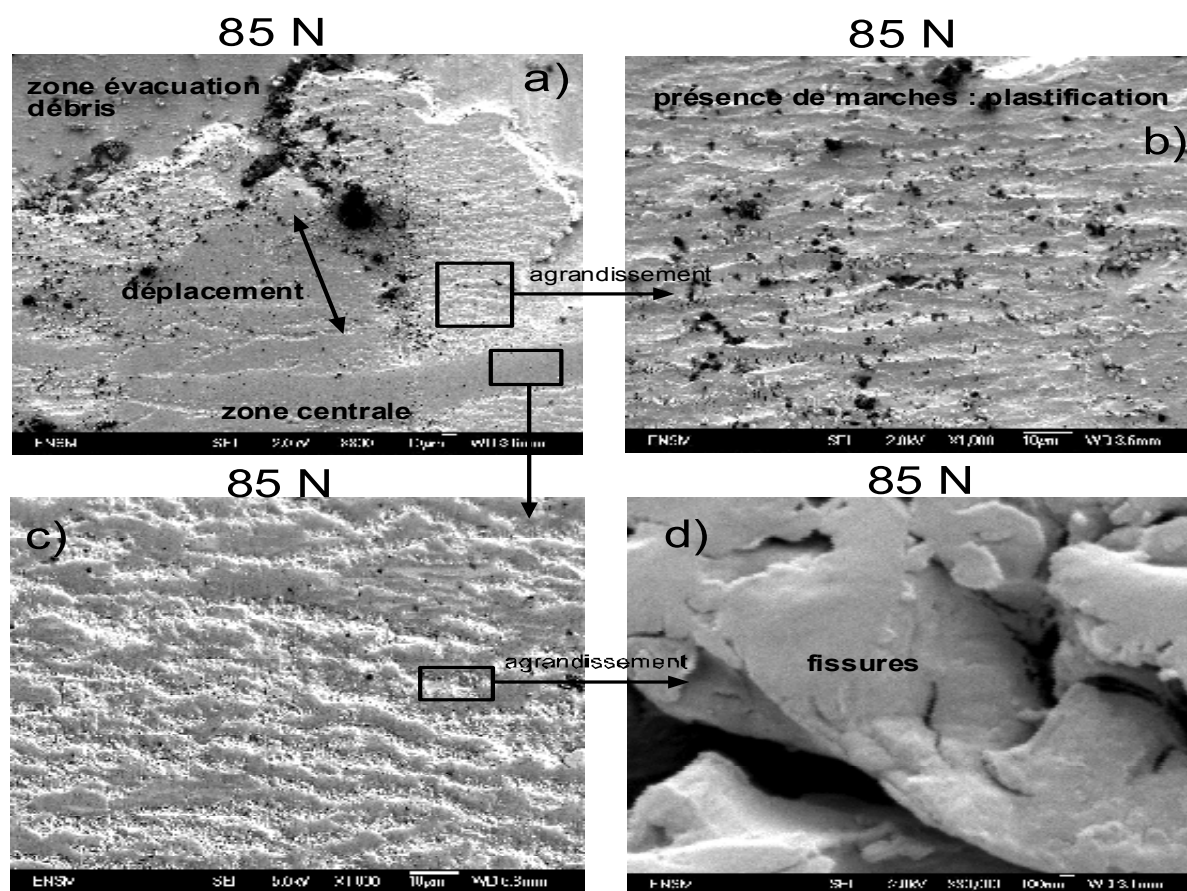


figure 65 : Zone centrale du contact, surface de PMMA, pour $F_n = 85$ N, zone C, longueur du tiret blanc : 10 μ m en a), b) et c) ; 100 nm en d).

Elle se compose d'une partie plastifiée, photo *b*), qui ressemble à la zone d'évacuation des débris et d'une partie 'protégée', photo *c*). La photo *d*) est un agrandissement de la photo *c*). Elle met en évidence la présence de fissures qui peuvent permettre l'accommodation du glissement en s'ouvrant et en se fermant. Ce mécanisme permettrait de 'protéger' cette partie du contact. Le PMMA présente des traces de plastification, fissures et veines discontinues, mais aussi des zones 'repolies' par le frottement. La partie C a été endommagée au début du fretting puis l'usure s'est déroulée plutôt dans la zone d'évacuation des débris. La *figure 66* montre, enfin, la principale différence de comportement entre la

plus faible et la plus forte charge normale appliquée la plus importante de la zone centrale. La photo *a)* présente des fissures caractéristiques de l'endommagement par usure de la zone centrale pour $F_n = 42,5$ N. La photo *b)* signale la présence d'écailles, encore plus efficaces que les fissures observées pour $F_n = 85$ N, pour diminuer les dégradations par usure. Ces observations et ce découpage de la zone de contact permettent de prévoir, pour $F_n > 85$ N, une zone usée hétérogène alors qu'elle paraît plus homogène pour $F_n = 42,5$ N.

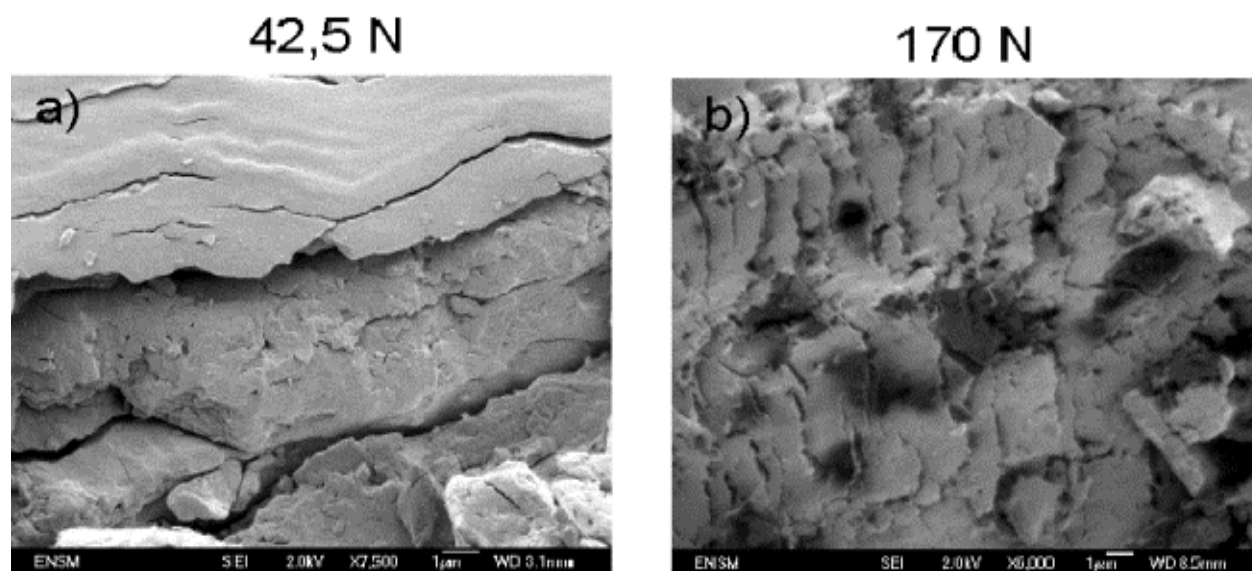


figure 66 : Zone centrale du contact, surface de PMMA, pour $F_n = 42,5$ et 170 N, longueur du tiret blanc : 1 μ m pour les deux photos.

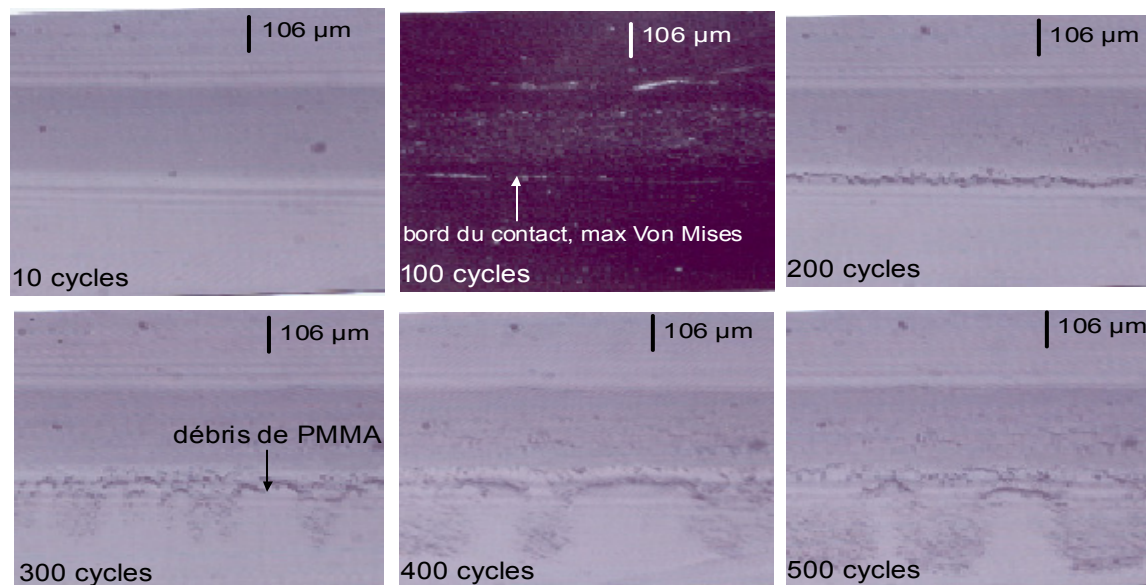
En résumé, pour l'ensemble des zones, d'après ces observations MEB-FEG, nous avons pu voir qu'il existe des débris qui vont permettre un mécanisme M_4 du troisième corps, soit S_3M_4 . De plus, d'après les photos de la *figure 65*, certains plans de cisaillement ont été mis en évidence, montrant l'existence du mécanisme S_3M_3 . Ne pouvant isoler, dans la zone de contact, le rôle précis du troisième corps, nous considérerons ces deux mécanismes comme prédominants pour le contact étudié. Concernant le premier corps, la partie B, zone d'évacuation des débris, présente des mécanismes d'usure S_1M_3 et S_1M_2 pour une force normale égale à 170 N en raison de la présence de fissures. La partie C, zone centrale du contact, présente deux combinaisons site-mécanisme S_1M_3 (zones plastiques) et S_1M_2 (fissures) et, plus généralement, cette zone est 'protégée' de l'usure par rapport à la zone B.

3.3.3- Les observations in situ

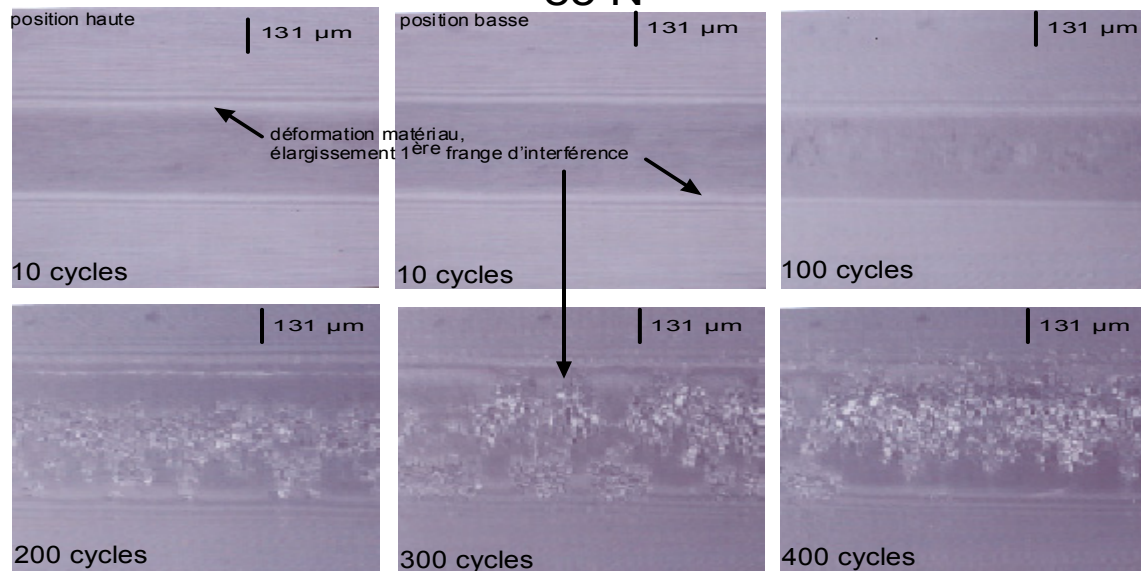
3.3.3.1- Les premiers cycles, durée < 500 s

Nous avons choisi de détailler les premiers instants du frottement pour $F_n = 42,5$ N et $F_n = 85$ N, *figure 67*. En effet, les débris ne sont pas évacués de la même façon.

42,5 N



85 N



■ plan métallique ■ débris de PMMA

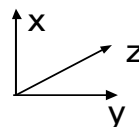


figure 67 : Photos, vue de dessus, $z > 0$: 316L, $z < 0$: PMMA, du contact 316L/PMMA pour deux forces normales différentes, $F_n = 42,5$ N et $F_n = 85$ N.

Lorsque $F_n = 42,5$ N, deux zones en bordure du contact sont brillantes, révélatrices de débris de PMMA. Ensuite, les débris traversent la zone de contact pour être évacués rapidement. Le débit externe (éjection de particules en dehors du contact) de particules est donc important.

Lorsque $F_n = 85$ N, les débris sont conservés à l'intérieur du contact. Du PMMA adhère dès le cycle 200 sur la surface de l'acier inoxydable (plus la force normale augmente et plus cette adhérence devient possible car ces débris collés sont de plus en plus visibles pour

$F_n = 127,5 \text{ N}$ et 170 N). Au cycle 300, la première frange d'interférences est complètement déformée, ce qui indique que le PMMA est endommagé en bordure du contact. L'augmentation avec la force normale de la pression hydrostatique, de la contrainte équivalente de Von Mises et le phénomène de crazing permettent de confirmer un endommagement par plastification et fissuration localisé sur les bords du contact. Pour un nombre de cycles plus grand, l'analyse, grâce à la répartition des contraintes mécaniques, est plus délicate car, comme nous le constatons sur les photos de la *figure 67*, le troisième corps intervient. En effet, il est constitué d'un lit de débris de PMMA ; les contraintes ne sont pas alors transmises directement entre les premiers corps. Concernant les débits de débris, nous constatons que le débit externe est beaucoup plus faible que dans le premier cas, i.e. lorsque $F_n = 42,5 \text{ N}$. En revanche, le débit interne (déplacement de particules à l'intérieur du contact) est important. Ces observations sont confirmées pour des forces normales plus importantes, *figure 68*.

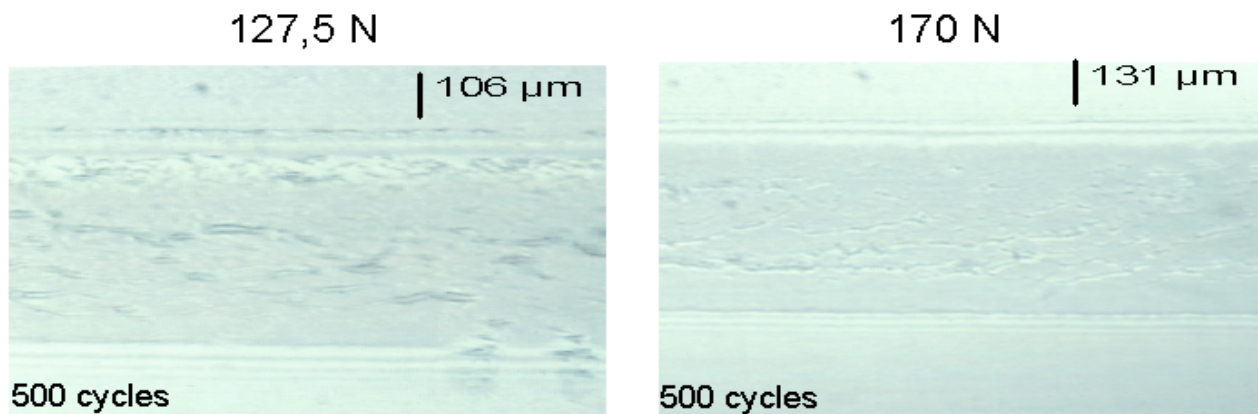


figure 68 : Débris de PMMA, photos du contact 316L/PMMA pour $F_n = 127,5 \text{ N}$ et $F_n = 170 \text{ N}$.

Les mécanismes et les sites d'accommodation, lors de ces premiers cycles, semblent être les suivants : pour $F_n = 42,5 \text{ N}$, le premier corps, le PMMA, est soumis à des sollicitations élastiques et de rupture en bordure et au centre du contact, soit S_1M_1 et S_1M_2 . Le troisième corps forme des rouleaux et les particules se détachent entre elles, soit S_3M_2 et S_3M_4 . Sur les photos, il est difficile de distinguer l'évolution des écrans séparant les premiers corps et le troisième corps : nous ne ferons donc pas de commentaires sur cette dégradation, de même pour celle du 316L qui est inexistante.

Pour $F_n = 85 \text{ N}$, le premier corps est aussi soumis à des sollicitations élastiques, en profondeur, et de rupture, S_1M_1 et S_1M_2 sont les combinaisons sites-mécanismes. Le troisième corps ne forme pas de rouleau, S_3M_2 décrit la transformation des débris du troisième corps.

La *figure 69* schématise les deux comportements différents de l'éjection des débris en fonction de la force normale.

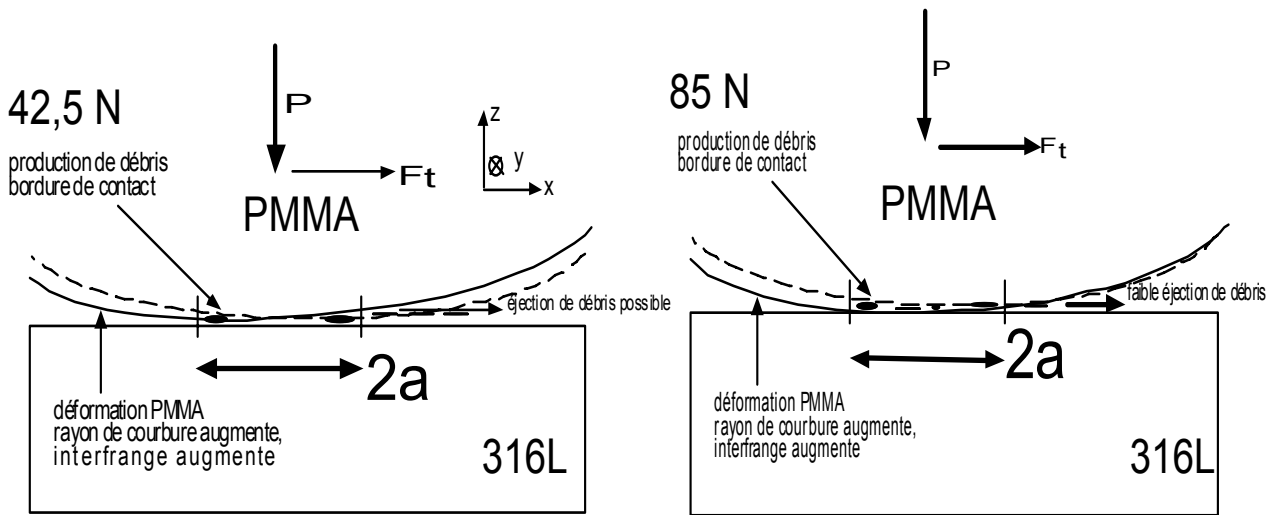


figure 69 : Schéma de la production et de l'éjection des débris dans les premiers cycles, nombre de cycles inférieur à 500 cycles.

3.3.3.2- Les cycles suivants, durée > 500 s

Nous allons présenter les différents types de dégradation en nous basant sur une courbe $E_d = f(\text{temps})$ présentant deux comportements extrêmes, $F_n = 170 \text{ N}$, figure 70. Plusieurs phases peuvent être mises en évidence.

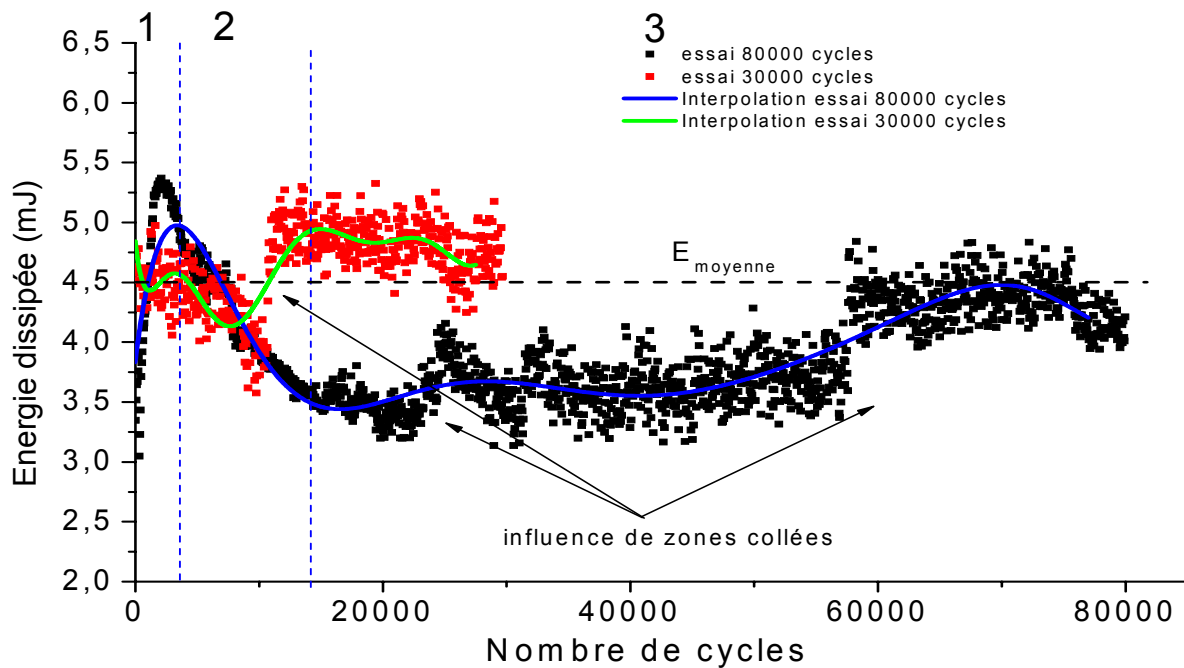


figure 70 : Variation de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles, $F_n = 170 \text{ N}$, deux types de variation extrême.

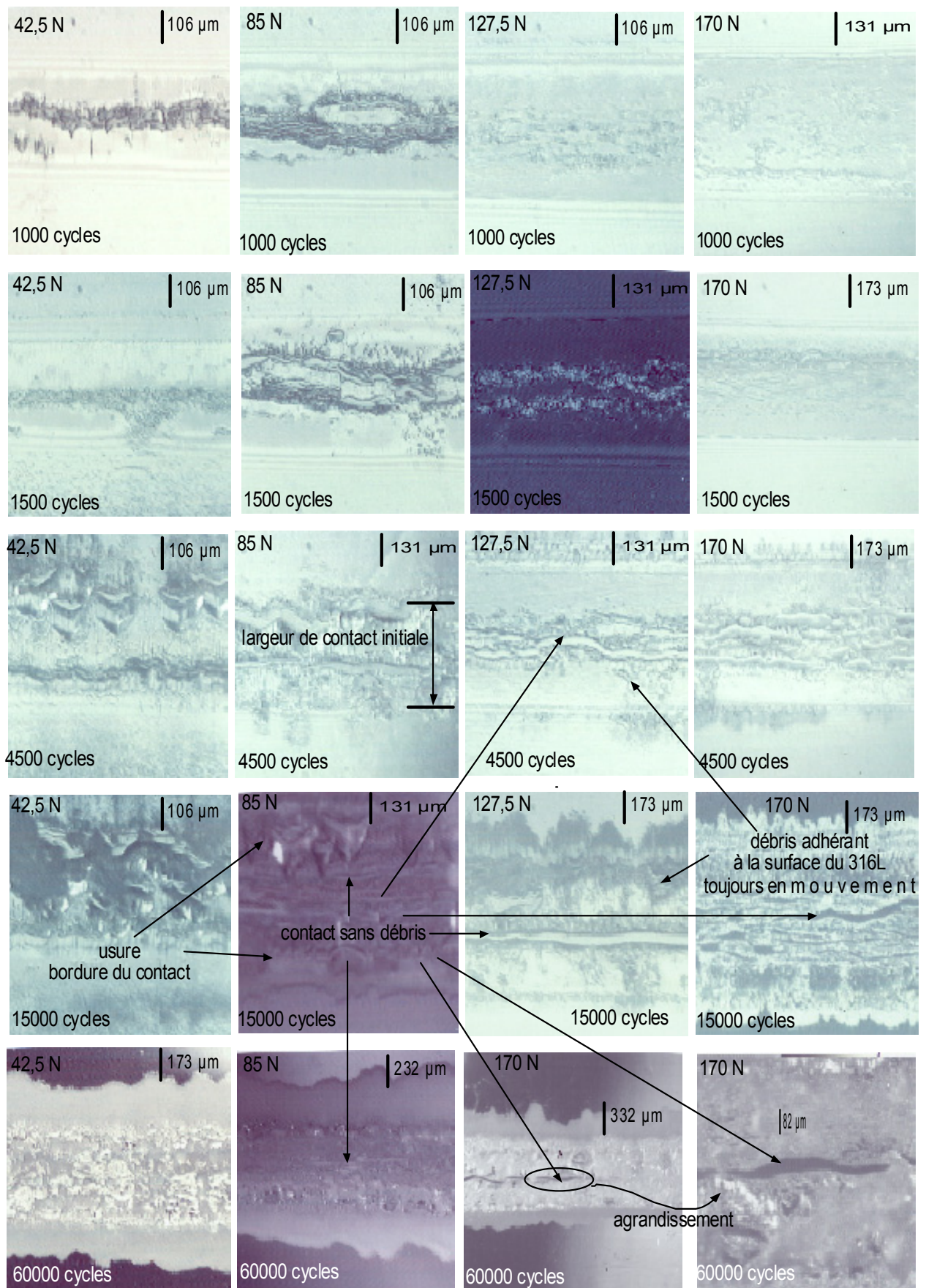


figure 71 : Evolution des dégradations au cours du fretting, conditions sèches, 316L/PMMA, $f = 1$ Hz, $d_{réel} = \pm 40 \mu\text{m}$.

➤ La phase 1 dure entre 500 et 1000 cycles, elle correspond à la génération des débris. Le premier corps, ici le PMMA, se dégrade. Des mécanismes locaux de plastification et d'adhésion engendrent la fabrication des débris.

➤ La phase 2 est relative à une diminution de l'énergie dissipée. Comme les débris commencent à former un lit de particules, le troisième corps joue un rôle protecteur envers les premiers corps. Il permet d'accommoder le déplacement selon une combinaison S_3M_3 . L'échantillon de 316L se déplace alors sur un lubrifiant faisant diminuer l'énergie dissipée donc le coefficient de frottement. Nous pouvons constater, *figure 71*, que, pour un nombre de cycles égal à 1000 ou à 1500, des débris sont compactés entre les deux premiers corps. L'usure continue mais moins sévèrement que dans les 500 premiers cycles. L'énergie diminue alors jusqu'à environ 10000 cycles, moment où les débris recouvrent toute la surface de contact. Sur les photos à 15000 cycles, il apparaît des zones de contact entre le PMMA et le 316L sans débris. Elles sont plutôt localisées au centre du contact, ce qui correspond au maximum de la pression de contact. En observant les films vidéos obtenus, on constate que le glissement, dans cette zone, se déclenche brutalement après un passage à vitesse de déplacement nulle, pouvant faire penser à un collage entre les deux matériaux. Ce fait pourrait expliquer les augmentations brutales d'énergie dissipée au cours d'un même essai pour les forces normales supérieures ou égales à 85 N, selon les valeurs de déplacement imposé. Enfin, dans cette phase, on peut observer des débris de PMMA suivant le déplacement de l'échantillon métallique. Ils sont donc collés sur la surface du 316L. Cet amas, localisé à $x/a = 0,5$, sert de 'poinçon' et use le PMMA. On peut s'attendre à observer des sillons sur les surfaces usées de PMMA, confirmés par les observations au microscope électronique à balayage.

Pour $F_n = 42,5$ N, des rouleaux de débris sont visibles au centre du contact (1000 à 15000 cycles). La combinaison site-mécanisme est S_3M_4 et S_3M_3 . Cette observation confirme la plus faible valeur de l'énergie dissipée mesurée par rapport aux forces normales plus importantes.

➤ La phase 3 correspond à un quasi-équilibre où la production et l'élimination des débris se compensent. L'énergie dissipée est constante. Cette constatation est pondérée par l'augmentation brutale de l'énergie déjà constatée dans la phase 2. Nous pouvons remarquer que ces zones de contact sans débris sont de plus en plus nombreuses lorsque la force normale augmente. Le bord du contact est une zone de production de débris, laissant penser que l'usure sera irrégulière sur toute la surface de contact. Les débris sont de moins en moins présents au centre du contact.

Les rouleaux ne peuvent être distingués sur les photos. On peut penser que l'accommodation S_3M_3 est prépondérante pour le troisième corps dans cette troisième phase. Le premier corps subit à la fois des déformations élastiques et des ruptures, l'association site-mécanisme est alors S_1M_1 et S_1M_2 .

De cette description nous pouvons conclure que les mécanismes de dégradation sont différents lorsque $F_n = 42,5$ N et $F_n > 85$ N. La *figure 58 b)* montrait que l'incertitude sur le coefficient énergétique d'usure est beaucoup plus importante si $F_n = 42,5$ N. L'usure est moins régulière et

l'influence des rouleaux semblent provoquer des mécanismes d'usure plus hétérogènes, dans ce cas, sur toute la surface d'usure.

En conclusion de cette partie 3.3 sur la morphologie du contact, nous pouvons croiser les différentes observations que sont les images 3D, les images MEB-FEG et les images in situ, pour proposer deux mécanismes d'usure différents en fonction de la force normale appliquée. Lorsque F_n est égale à 42,5 N, les débris sont évacués plus facilement que pour des forces normales supérieures ou égales à 85 N et la zone d'usure est homogène. Au contraire, un profil d'usure en 'W' est observé lorsque F_n est supérieure ou égale à 85 N, i.e. pour une pression moyenne de contact supérieure ou égale à 17 MPa. Les débris sont plus difficilement évacués du contact et le bord du contact est plus dégradé que le centre. Afin d'expliquer ces deux mécanismes, on peut faire intervenir une nouvelle distribution de la pression tenant compte de la présence des débris. Suivant la *figure 72*, les débris peuvent s'accumuler au bord du contact là où ils sont générés et, ainsi, la pression présente alors deux maxima, soient deux points d'application. Cette nouvelle distribution de pression elliptique et centrée sur chacun des deux amas de débris génère quatre zones où la contrainte équivalente de Von Mises et la pression hydrostatique peuvent être maximales. Cette hypothèse peut donc expliquer les profils d'usure observés où la zone d'usure la plus endommagée se trouve en bordure du contact, après les dizaines premières secondes de fretting. La répartition de la contrainte équivalente de Von Mises et de la pression hydrostatique permet d'expliquer la génération initiale de débris en bordure du contact. Par la suite, cette hypothèse de la nouvelle répartition de pression, en présence de débris, permet d'entretenir la forme particulière d'usure en 'W'.

Cette hypothèse a déjà été avancée pour un contact métallique [116]. La zone centrale du contact est ainsi 'préservée' de l'usure par rapport aux bordures du contact. De plus, on peut penser que, comme les débris sont moins présents au centre du contact, des interactions localisées peuvent être responsables du broutement sur le plateau du cycle (q , d).

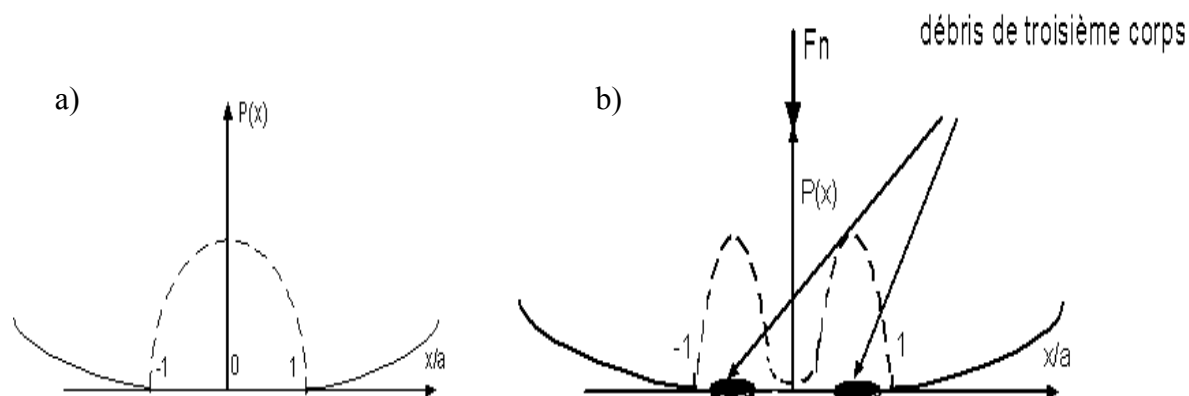


figure 72 : a) Distribution elliptique de la pression de contact ; b) Distribution de la pression avec la présence du troisième corps [116].

Dans la partie suivante, nous allons aborder la caractérisation des débris et du PMMA ayant frotté par des analyses infrarouges et des mesures de température de transition vitreuse pour savoir si la structure de ce dernier a été modifiée par le fretting.

3.4- Analyses du PMMA après fretting

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la caractérisation "chimique" de l'endommagement du PMMA. Nous tenterons d'apporter des informations à la fois sur les débris mais aussi sur le troisième corps aggloméré à la surface de l'acier inoxydable. L'idée est de relier les changements de structures du PMMA, configurations et conformations, aux conditions de contact et d'usure, forces normales et profils d'usure. Dans un premier temps, nous examinerons les spectres infrarouges puis les informations croisées données par la RMN et la DSC.

3.4.1- Les analyses infrarouges

Tout d'abord, lors du fretting, nous pouvons nous poser la question de savoir si le PMMA est dégradé ou si d'autres molécules sont formées. La résolution des spectres n'a pas permis de mettre en évidence l'apparition de nouvelles bandes de vibration. Nous allons donc considérer que le PMMA n'est pas transformé. La spectroscopie infrarouge donne des informations sur la liaison carbonyle, vibration aux alentours de 1750 cm^{-1} , la configuration du polymère, massifs constitués de quatre vibrations entre 1300 et 1150 cm^{-1} , et enfin sur la conformation, massifs constitués de deux vibrations comprises entre 900 et 800 cm^{-1} . Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, à la variation de la vibration correspondant à la fonction carbonyle.

3.4.1.1- Evolution de la liaison carbonyle

Il a été rappelé, dans le chapitre 2 (partie 2.3.2.3), que la diminution du nombre d'onde de cette vibration signifie que cette liaison est impliquée dans une interaction acide-base avec les hydroxydes présents à la surface de l'acier inoxydable. Nous avons utilisé la technique de la réflexion-absorption. Aucune différence spectrale n'a été mise en évidence entre un échantillon brut d'usinage et un échantillon poli avec la méthode utilisée. Nous considérerons l'échantillon poli comme l'échantillon de référence. Du point de vue expérimental, cinq mesures ont été réalisées sur toute la surface métallique recouverte de PMMA. Il a été choisi d'effectuer les mesures d'échantillons ayant frotté au moins 80000 cycles, de façon à obtenir suffisamment de débris. L'analyse infrarouge des débris montre que la liaison carbonyle est liée à des groupements présents à la surface du métal : décalage de la vibration vers des énergies plus faibles, *figure 73*. De plus, le pic correspondant aux débris est plus large que celui du PMMA brut. Cela signifie que différents types de liaison existent : vibration des groupements esters liés et libres [95]. Nous pouvons aussi constater un épaulement vers 1735 cm^{-1} qui

correspond aux interactions entre les molécules d'eau et les groupements esters. Le décalage vers un nombre d'ondes plus faible (1748 à 1728 cm^{-1}) vient confirmer la présence de groupements hydroxyles à la surface métallique. En conséquence, pour apporter plus d'informations sur cette liaison, nous avons choisi de mesurer la fraction de liaison carbonyle liée en fonction de la force normale.

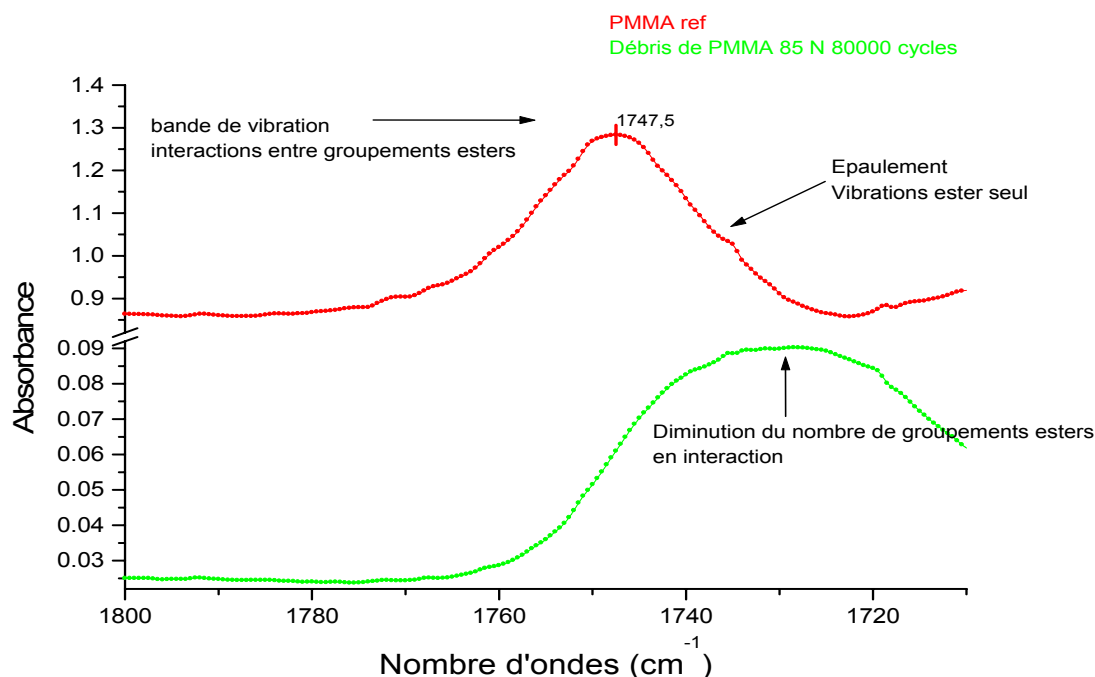


figure 73 : Extraits des spectres infrarouges d'un échantillon poli de PMMA et de débris adhérent sur une surface métallique obtenus par un dispositif de réflexion-absorption.

L'analyse par déconvolution du pic dont le maximum est situé à 1728 cm^{-1} permet de calculer la fraction des groupements carbonyles impliqués dans des interactions acide-base, $f_{C=O}^{liée}$:

$$f_{C=O}^{liée} = \frac{A_{C=O}^{liée}}{A_{C=O}^{liée} + \frac{\varepsilon_{C=O}^{liée}}{\varepsilon_{C=O}^{libre}} A_{C=O}^{libre}}$$

L'indice libre correspond à la vibration libre. A représente l'absorbance et ε , le coefficient d'extinction molaire. En première approximation, nous considérerons que le rapport des extinctions molaires est égal à l'unité [95]. Cette fraction, $f_{C=O}^{liée}$, sera surévaluée car, en fait, ce rapport des extinctions molaires peut être supérieur à l'unité. Le rapport $A^{liée}/A^{libre}$ est mesuré expérimentalement, $f_{C=O}^{liée}$ peut alors être donnée figure 74. Ces résultats semblent montrer que les interactions acide-base augmentent lorsque la force normale augmente de 42,5 N à 127,5 N. Les débris de PMMA sont donc liés plus facilement à la surface métallique lorsque F_n augmente. Ces faits vont dans le sens d'une meilleure

évacuation des débris pour une faible force normale de contact, cette hypothèse avait été émise après l'analyse des photos 2D.

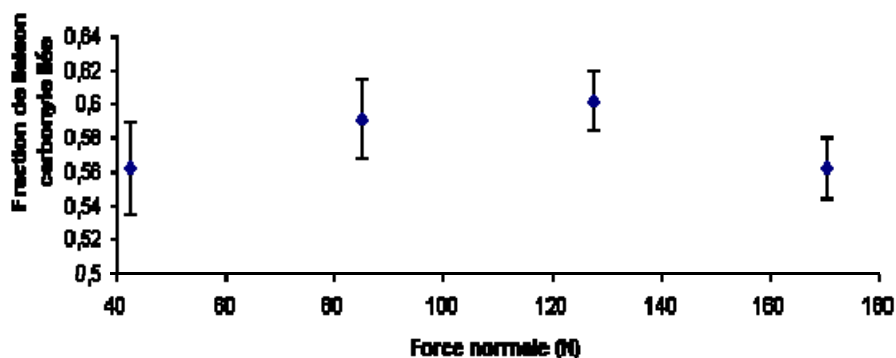


figure 74 : Variation de la fraction de liaison carbonyle liée en fonction de la force normale de contact.

En revanche, pour F_n égale à 170 N, les interactions acide-base semblent moins importantes. La force tangentielle serait alors trop grande, ainsi, l'évacuation des débris serait alors prépondérante. Cette dernière hypothèse pourrait être confirmée par une analyse quantitative, lors du fretting, en évaluant et en mesurant la masse des débris évacués du contact par une microbalance à quartz par exemple.

Dans la partie suivante, nous allons envisager les variations d'absorbance des quatre pics compris entre 1300 et 1100 cm^{-1} .

3.4.1.2- Evolution du massif 1300-1100 cm^{-1}

Ce massif varie suivant la configuration du PMMA. Il correspond à la vibration C-O-CH₃. Elle est sensible aux différentes configurations du polymère, i.e. syndiotactique, atactique et isotactique. Le pourcentage de la configuration syndiotactique des débris de PMMA augmente avec la durée des expériences de fretting [95]. Si la configuration a changé, cela signifie que des liaisons de la chaîne principale ont été brisées. Une partie de l'énergie dissipée durant le frottement est ainsi utilisée à casser des liaisons C-C. Nous tenterons de confirmer ce changement par les mesures de transition vitreuse, T_g , des débris.

Le rapport $A_{1240 \text{ cm}^{-1}} / A_{1270 \text{ cm}^{-1}}$ va être étudié pour caractériser les changements d'énergie conformationnelle. Ce rapport peut être relié au rapport de l'énergie de conformation de la chaîne principale sur la somme de cette énergie et de l'énergie de conformation de la chaîne latérale. La *figure 75* montre que l'énergie de conformation de la chaîne principale augmente entre 42,5 N et

127,5 N puis tend à diminuer pour la force normale la plus grande, i.e. 170 N. Lorsque le PMMA se fixe sur une surface d'aluminium, le rapport $A_{1240\text{ cm}^{-1}} / A_{1270\text{ cm}^{-1}}$ augmente [117]. D'après l'étude de la vibration de la liaison carbonyle, nous observons la même variation car plus la force normale augmente et plus l'adhésion est importante, *figure 74*.

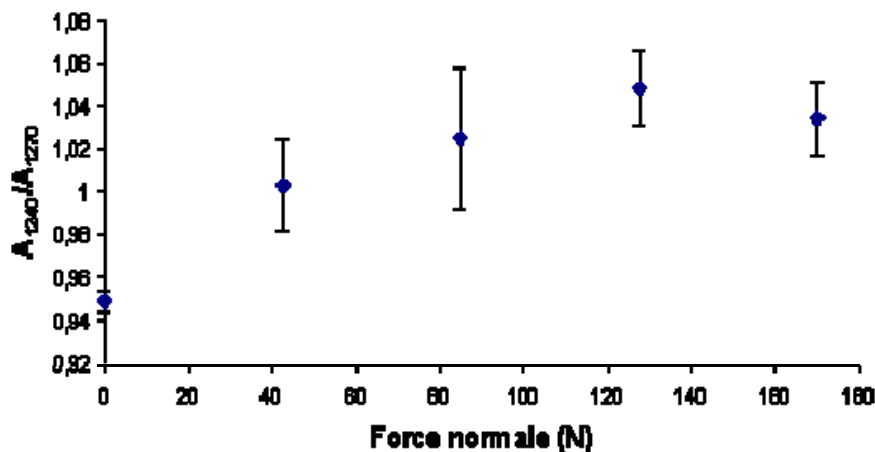


figure 75 : Rapport A_{1240}/A_{1270} en fonction de la force normale.

En effet, pour la configuration syndiotactique, la chaîne principale doit augmenter son énergie de conformation pour pouvoir permettre à un grand nombre de groupements esters d'interagir avec la surface métallique. Comme la force motrice de la transformation est l'interaction acide-base entre les groupements esters du PMMA et les groupements hydroxyles des oxydes à la surface du 316L, les changements conformationnels sont donc possibles et observés même s'ils demandent une grande énergie pour la configuration syndiotactique.

D'après ce raisonnement, on peut penser que si la configuration syndiotactique augmente au cours de la dégradation du frottement, l'adhésion va devenir de plus en plus difficile en raison de la demande énergétique plus grande pour changer la conformation de la chaîne principale. C'est un argument pour expliquer que, pour $F_n = 170$ N, la fraction de liaison carbonyle liée diminue. Des mesures, grâce aux dispositifs ATR, ont été effectuées sur la surface du PMMA. Il se trouve que la surface du PMMA usé présente le même type de spectres que les débris présents sur la surface métallique. De plus, le rapport $A_{1240\text{ cm}^{-1}} / A_{1270\text{ cm}^{-1}}$ possède les mêmes variations aux incertitudes de mesures près. La structure du PMMA est ainsi modifiée avant de former les débris constituant le troisième corps que l'on retrouvera dans le contact puis sur la surface du 316L.

Les spectres infrarouges permettent aussi d'avoir accès au changement de conformation gauche ou trans. Nous allons étudier, dans la partie suivante, cette partie du spectre du PMMA.

3.4.1.3- Exploitation du massif 900-800 cm^{-1}

Les spectres en réflexion-absorption des débris de PMMA sur la surface métallique ont une absorbance faible. Les vibrations de déformation ne sont pas assez intenses pour pouvoir extraire des données exploitables. Nous allons en conséquence ne pouvoir étudier que les spectres obtenus par ATR correspondant à la surface usée des échantillons de PMMA.

La *figure 76* montre la présence d'un pic situé à 860 cm^{-1} dans le spectre d'une surface usée de PMMA. Ce dernier correspond à la conformation trans-trans caractéristique de la configuration syndiotactique et de la conformation en hélice. Le pic à 840 cm^{-1} est relatif à la conformation trans-gauche [95]. Aucune variation significative du rapport de l'absorbance mesurée à 840 cm^{-1} sur celle à 860 cm^{-1} n'a pu être remarquée en fonction de la force normale. En revanche, ce rapport en fonction de la durée de fretting a permis de mettre en évidence la diminution de la hauteur relative du pic situé à un nombre d'ondes égal à 840 cm^{-1} .

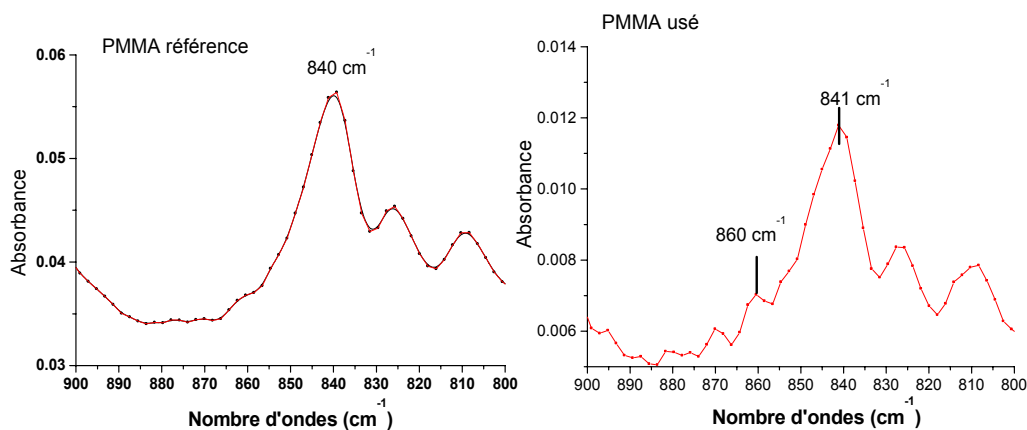


figure 76 : Extrait des spectres obtenus par ATR d'un échantillon référence PMMA et d'une surface usée par fretting de PMMA ($F_n = 127,5 \text{ N}$, durée = 80000 cycles).

Nous pouvons constater, *figure 77*, que la conformation trans-trans augmente à la surface du PMMA usé. Ce changement de conformation confirme l'hypothèse donnée lors de l'étude du massif $1300\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, i.e. l'augmentation de la configuration syndiotactique. La *figure 78* représente la conformation trans-trans en projection de Newman et la conformation en hélice. De plus, suite à l'étude de l'adhésion des débris de PMMA sur la surface métallique, on peut émettre l'hypothèse que la conformation trans-trans qui correspond à la conformation privilégiée en hélice augmente avec la durée de fretting. Le contact est, alors, optimal entre les groupements esters et les hydroxyles présents à la surface du 316L, *figure 79*.

Grâce à des mesures de la température de transition vitreuse du PMMA et des débris, nous allons essayer de confirmer l'augmentation de la configuration syndiotactique que nous avons constatée lors des analyses IR.

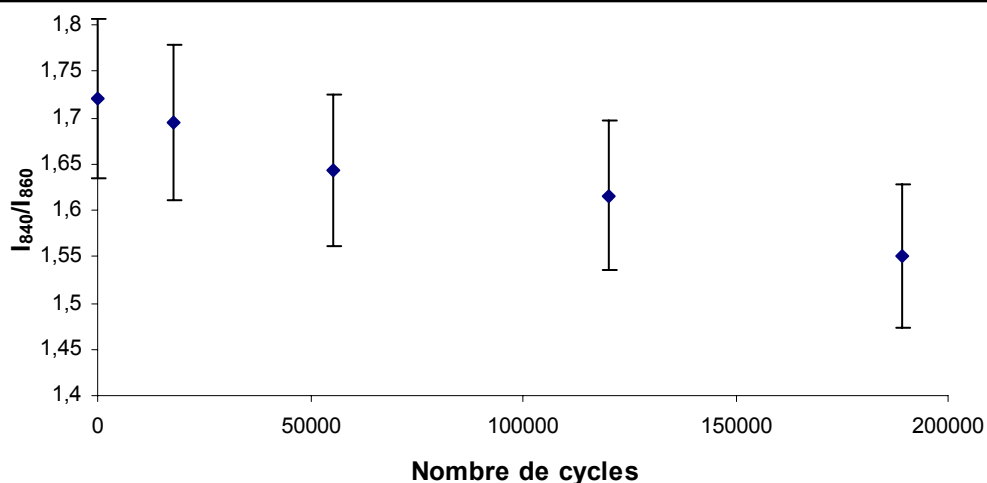


figure 77 : Variation du rapport I_{840}/I_{860} en fonction du nombre de cycles. Chaque point correspond à une moyenne de cinq mesures pour des forces normales différentes.

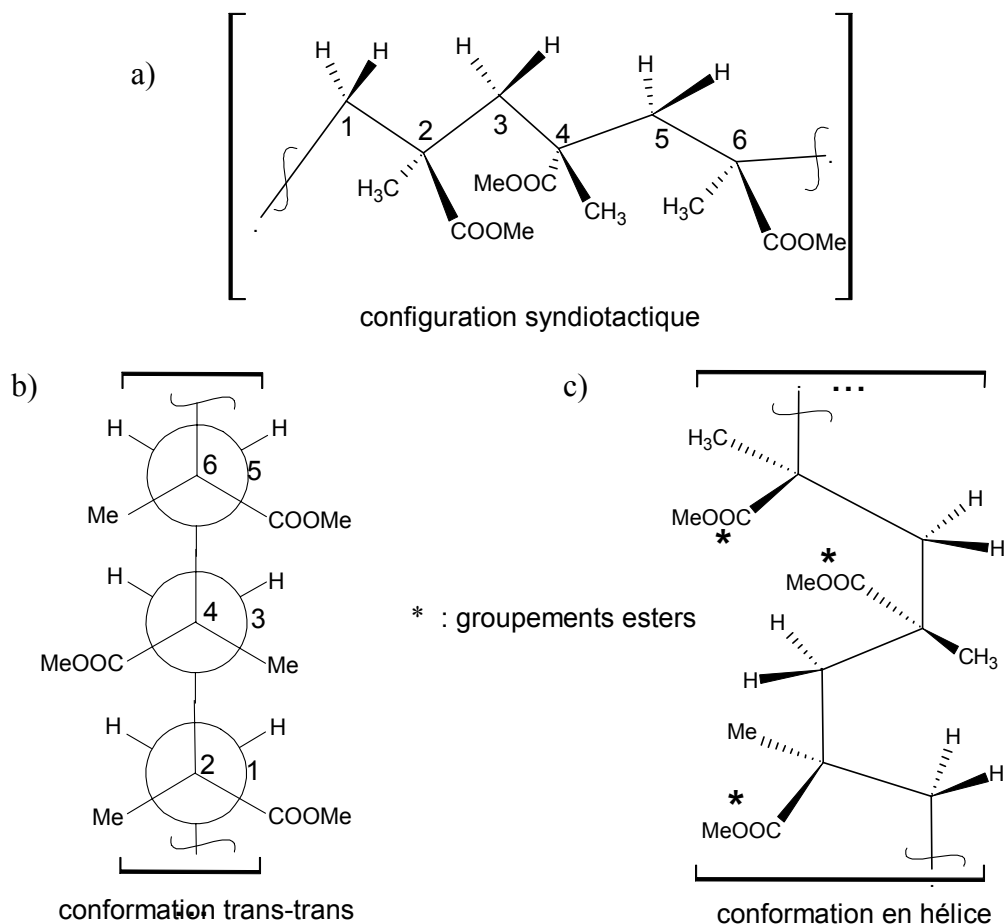


figure 78 : a) Représentation en perspective de la configuration syndiotactique du PMMA ; b) Représentation de Newman de la conformation trans-trans ; c) Représentation en perspective de la conformation en hélice.

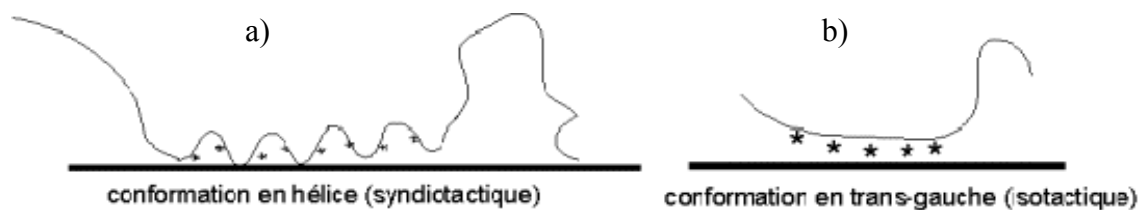


figure 79 : Structure du PMMA syndiotactique, a), et isotactique, b), adhérant à la surface métallique.

3.4.2- Changement de configuration au cours du fretting

3.4.2.1- Les mesures de DSC

Quatre mesures de transition vitreuse, T_g , ont été réalisées sur du PMMA poli. Une mesure de T_g a été effectuée sur des débris de PMMA. Comme il est nécessaire d'avoir une masse suffisante d'échantillon, un seul essai de fretting à sec de 19 jours a permis de réaliser cette condition. C'est la raison pour laquelle la comparaison des résultats du *tableau 17* ne permet que de donner une tendance de l'évolution de la tacticité du PMMA au cours du fretting.

Nous pouvons constater que la température de transition vitreuse, T_g , augmente pour les débris de PMMA. Ce résultat permet d'apporter un argument supplémentaire à l'augmentation de la configuration syndiotactique du PMMA dégradé par fretting, *tableau 12*, chapitre 2.

Echantillons	T_g (°C)
1, PMMA Poli, PP	119 ± 7
2, PP	117 ± 7
3, PP	124 ± 7
4, PP	120 ± 7
5, PMMA fretting	128 ± 7 (faible)

$T_g = 120 \pm 4$ °C
PMMA

$T_g = 128 \pm 7$ °C
PMMA, fretting

tableau 17 : Valeurs des températures de transition vitreuse d'échantillons de PMMA poli, PP, et de débris de PMMA, PMMA fretting.

3.4.2.2- Les mesures de RMN

Deux spectres ont été exploités, l'un relatif à un échantillon de PMMA poli et l'autre ayant frotté en conditions de fretting. Les résultats du *tableau 18* confirment, comme ceux de la DSC, que le pourcentage de tacticité syndiotactique augmente dans des débris de PMMA générés par fretting.

échantillon	δ (ppm)	hauteur (u.a)	triade	%	échantillon	δ (ppm)	hauteur (u.a)	triade	%
PMMA poli	1,55	$1,44 \cdot 10^6$	mm, iso	2	PMMA fretting	1,4	$3,24 \cdot 10^5$	mm, iso	2
	1,42	$3,38 \cdot 10^6$	rm et mr, a	49		1,29	$3,55 \cdot 10^5$	rm et mr, a	28
	1,29	$3,38 \cdot 10^6$	rr, syndio	49		1,25	$9,10 \cdot 10^6$	rr, syndio	70

tableau 18 : Tacticité d'un échantillon de PMMA poli et de débris de PMMA.

De façon à compléter ces analyses, il aurait été intéressant d'analyser des spectres de PMMA présentant une tacticité connue et maîtrisée de façon à pouvoir étalonner les pourcentages de chacune des configurations.

Pour conclure, le troisième corps, constitué de PMMA, subit un changement de tacticité au cours du fretting. Une partie de l'énergie dissipée sert donc à casser des liaisons chimiques pour augmenter la proportion de configuration syndiotactique. Lorsque la force normale augmente, ce pourcentage augmente et la proportion de fonctions ester liées à des groupements hydroxyles augmente elle aussi. Il convient de préciser que pour $F_n = 170$ N, la proportion de fonction liée diminue légèrement. Ce résultat va dans le même sens que d'autres résultats publiés [95].

En conclusion de l'étude des spectres des débris et de la surface usée de PMMA, trois tendances semblent ressortir :

- les débris de PMMA adhèrent à la surface métallique. La force motrice est l'interaction acide-base entre les groupements esters du PMMA et les groupements hydroxyles de la surface métallique,
- la configuration est modifiée au cours du fretting, il semble que le pourcentage de PMMA syndiotactique augmente,
- la conformation (trans-trans) en hélice devient de plus en plus importante ce qui facilite les liaisons acide-base du PMMA syndiotactique avec la surface métallique. L'hypothèse est faite que les molécules de PMMA sur la surface usée sont dans la même conformation que les débris adhérant sur l'acier inoxydable.

La *figure 80* propose un récapitulatif des résultats principaux de ce chapitre 3 traitant du fretting à sec entre le PMMA et le 316L, dans les conditions expérimentales choisies.

Dans le chapitre suivant, nous allons aborder le fretting en solution de Ringer entre les mêmes échantillons. L'étude de l'usure corrosive de l'acier inoxydable va permettre de mettre en évidence un effet de crevasse déclenché par l'usure mécanique du fretting.

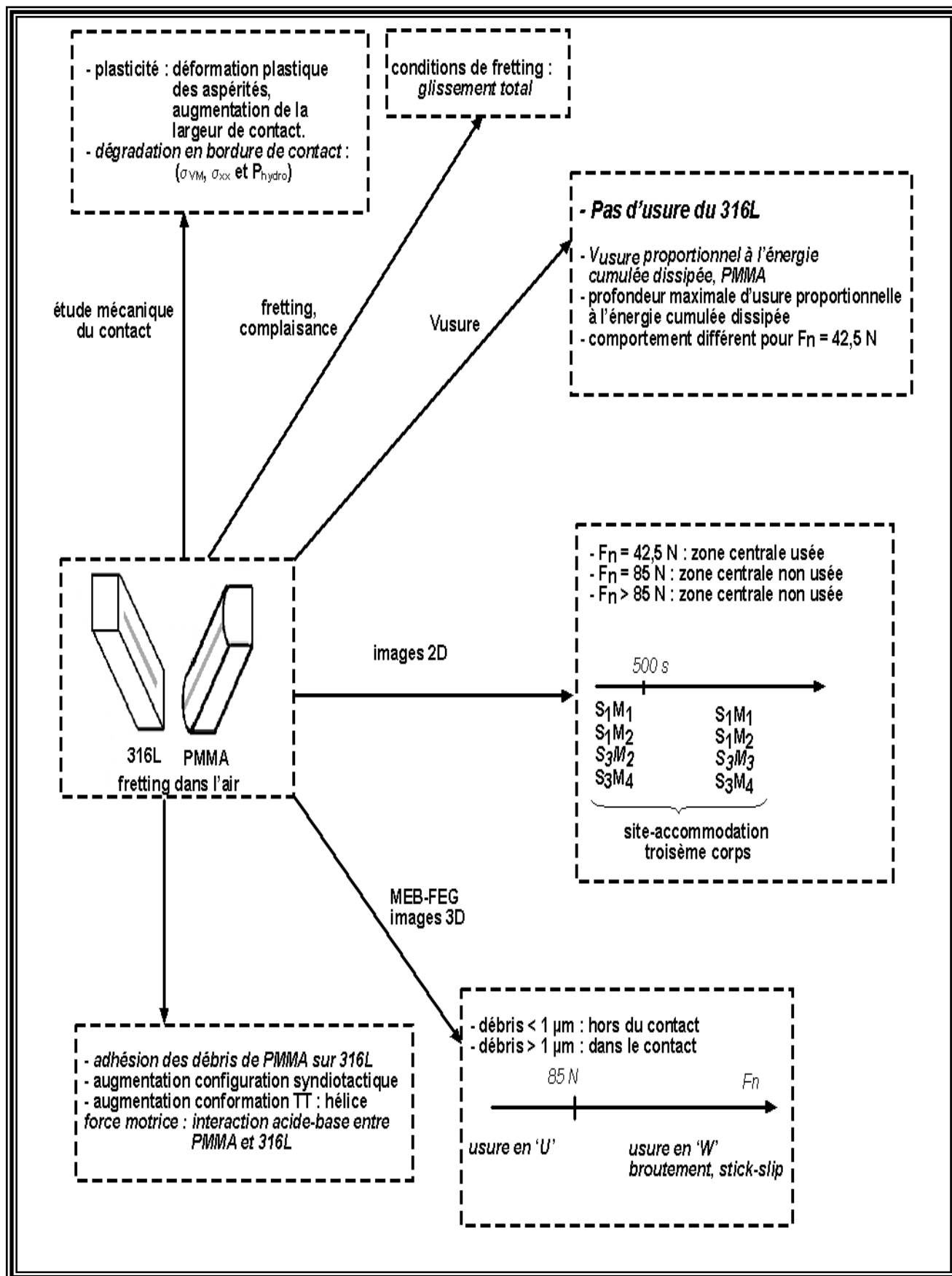


figure 80 : Résultats principaux du fretting dans l'air entre le PMMA et le 316L.

BIBLIOGRAPHIE, chapitre 3 :

- [102] S. Fouvry, Etude quantitative des dégradations en fretting, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1997, n° 97-04, pp. 31-41.
- [103] J.M. Voisin, Méthodologie pour l'étude de l'endommagement d'un contact tube-grille, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1992.
- [104] L.M. Keer, T.N. Farris, Effects of finite thickness and tangential loading on development of zones of microslip in fretting, *Trans. ASLE* 30 (1987) 203-210
- [105] Z.R. Zhou, Fissuration induite en petits débattements : application au cas d'alliages d'aluminium aéronautiques, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1992, n° 92-50.
- [106] S. Bouissou, J.P. Petit, M. Barquins, Normal load, slip rate and roughness influence on the polymethylmethacrylate dynamics of sliding 1. Stable sliding to stick-slip transition, *Wear* 214 (1998) 156-164
- [107] A. Krichen, Simulation numérique et analyse expérimentale du comportement d'un contact verre/PMMA sous sollicitation de fretting, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1997, n° 97-21.
- [108] S. Bouissou, J.P. Petit, M. Barquins, Normal load, slip rate and roughness influence on the PMMA dynamics of sliding 2. Characterisation of the stick-slip phenomenon, *Wear* 215 (1998) 137-145
- [109] L. Duisabeau, P. Combrade, B. Forest, Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants, *Wear* 256 (2004) 805-816
- [110] S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vincent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept, *Wear* 203-204 (1997) 393-403
- [111] J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24 (1953) 981-988
- [112] A. Kapoor, Wear by plastic ratchetting, *Wear* 212 (1997) 119-130
- [113] S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel, E. Sauger, An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts, *Wear* 255 (2003) 287-298
- [114] T. Liskiewicz, S. Fouvry, B. Wendler, Impact of variable loading conditions on fretting wear, *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 465-471
- [115] A. Chateauminos, B.J. Briscoe, Nano-rheological properties of polymeric third bodies generated within fretting contacts, *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 435-443
- [116] S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vincent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept, *Wear* 203-204 (1997) 393-403
- [117] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, J. Schultz, Chain flattening of spin-cast PMMA on aluminium mirrors: influence of polymer tacticity, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 691-697

CHAPITRE 4 :

étude du fretting, milieu : solution de Ringer

4- Etude du fretting, milieu : solution de Ringer

Dans le chapitre 3, nous avons déterminé quelques tendances de comportement du PMMA soumis à des dégradations par fretting, à sec. L'acier inoxydable 316L, dans ces conditions de frottement, ne subit aucune dégradation.

Deux types de conditions de fretting vont être étudiés en solution de Ringer : le fretting à potentiel libre (potentiel de l'échantillon de 316L) et à potentiel imposé. Cette étude comparée va permettre de comprendre les différents phénomènes mis en jeu entre les surfaces en contact, durant le fretting en milieu aqueux.

Dans un premier temps, à potentiel libre, nous allons examiner, succinctement, l'effet de la solution sur le contact PMMA-316L. Nous envisagerons les modifications de la largeur de contact, de la transition entre le glissement partiel et le glissement total puis de la carte de réponse des matériaux. Ensuite, nous proposerons une étude quantitative de l'usure, dans ces conditions, des deux matériaux, acier inoxydable 316L et PMMA. Le volume d'usure du 316L, en solution de Ringer, n'est plus négligeable contrairement au fretting à sec. Quant au PMMA, son volume d'usure est plus faible qu'à sec. Enfin, une étude qualitative (images 2D, photos MEB-FEG et images 3D) de l'évolution de la morphologie du contact nous amènera à envisager un effet de confinement pour décrire l'usure du 316L.

A potentiel imposé (de -1000 mV/ECS jusqu'à 0 mV/ECS), les deux aspects de l'étude de l'usure seront présentés. Dans ces conditions expérimentales, l'influence du potentiel sur le pH local et des interactions entre doubles couches de Helmholtz dans le contact sera envisagée pour proposer des explications possibles à l'effet du potentiel sur les énergies dissipées et les profils d'usure.

Pour conclure cette étude, nous proposerons l'utilisation d'un modèle adapté au fretting corrosion pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxydes et la densité de courant.

4.1- Le fretting à potentiel libre

Dans ce chapitre, le fretting en solution de Ringer va être abordé. Cette étude correspond plus à l'étude de la dégradation des prothèses de hanche dans le corps humain. En effet, la solution de Ringer, page 32, s'apparente au liquide physiologique dans lequel travaillent la tige fémorale et le ciment chirurgical. Cette solution contient, à peu près, les mêmes teneurs en ions que le liquide physiologique mais ne contient pas les protéines comme les globulines ou les albumines qui sont présentes dans le véritable sérum physiologique. On peut s'attendre à ce que les conditions de fretting soient légèrement plus sévères que dans la réalité en raison des propriétés lubrifiantes des protéines. Dans un premier temps, nous allons suivre le potentiel libre de l'échantillon métallique par rapport à une électrode au calomel saturé, ECS (+ 0,25 V/ENH à 298 K) et suivre les dégradations des deux matériaux. Les conditions expérimentales de fretting, déplacement imposé, force normale et tailles des échantillons, seront les mêmes que celles de l'étude à sec.

4.1.1- La carte de fretting en solution de Ringer

Dans un premier temps, nous allons proposer la détermination de la complaisance du montage. Nous comparerons ensuite les cartes de réponse des matériaux obtenues à sec puis en solution de Ringer. Enfin, comme le potentiel libre sera suivi, il nous sera alors possible de proposer la carte de réponse en potentiel libre de l'acier inoxydable frottant contre le PMMA en fonction de la force normale appliquée.

4.1.1.1- Complaisance et accommodation du montage

La *figure 81 a)* nous permet de comparer les complaisances, $C = f(1/a)$, mesurées à sec et en solution de Ringer de l'ensemble échantillons et montage. On calcule l'intervalle de confiance à 95 % de l'ordonnée à l'origine dans les deux milieux de contact : $C_s(\text{sec}) = 0,12 \pm 0,07 \mu\text{m.N}^{-1}$ et $C_s(\text{Ringer}) = 0,13 \pm 0,05 \mu\text{m.N}^{-1}$. Statistiquement, la comparaison de ces deux dernières valeurs ne permet pas de les discerner, ce qui correspond à une réalité physique car le milieu de contact ne doit pas intervenir dans la valeur de la complaisance du montage. D'après la *figure 81 b)*, la valeur de la complaisance du montage sera donc prise égale à $0,12 \pm 0,06 \mu\text{m.N}^{-1}$.

Dans la partie suivante, la carte de sollicitation locale va être présentée en solution tout en la comparant avec celle obtenue dans des conditions sèches.

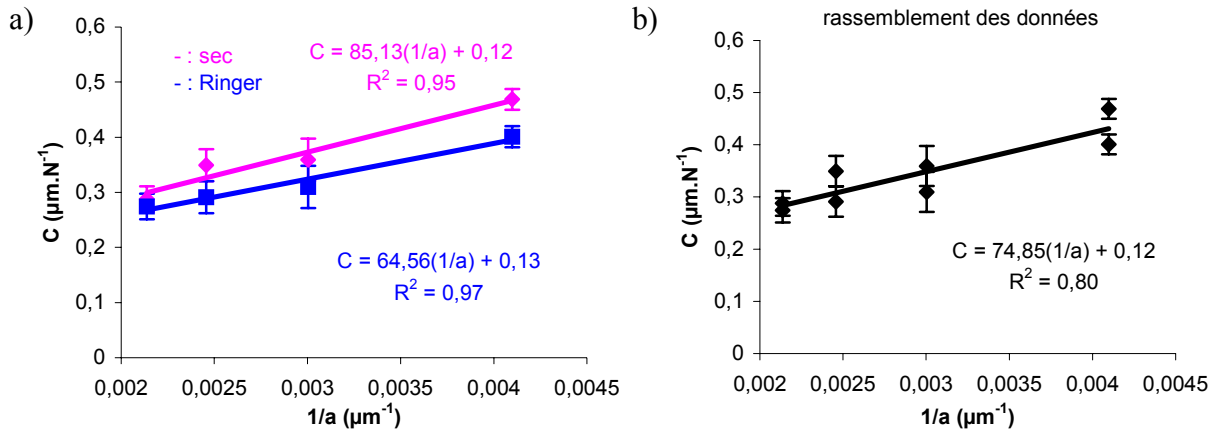


figure 81 : a) Comparaison des complaisances mesurées à sec et en solution de Ringer ;
 b) Rassemblement des données des valeurs de complaisances.

4.1.1.2- Carte de sollicitation locale

Pour obtenir cette carte, la méthode proposée dans le chapitre 3 a été réemployée. Tout d'abord, à partir de la forme des cycles (q , $d_{\text{réel}}$), des valeurs de A et de μ , la valeur seuil de A sera discutée dans ce nouveau milieu qu'est la solution de Ringer. Ensuite, nous tracerons A , pour chaque force normale, en fonction du déplacement réel imposé. Finalement, la carte de sollicitation du contact pourra être tracée et comparée à celle établie à sec.

D'après la figure 82 a), le critère de transition, A_{trans} , peut conserver la valeur 0,2, pour F_n égale à 170 N. Comme observée dans [102], la transition ne se produit pas exactement au maximum du coefficient de frottement. Il est intéressant de constater que la valeur seuil de A correspond, en fait à un changement brutal de la dérivée de la courbe A en fonction du déplacement imposé. Les différentes formes de cycle (q , $d_{\text{réel}}$) sont visibles figure 82 b). Pour les quatre forces normales testées, les variations de A en fonction du déplacement réel sont reportées, figure 83. Si on se fie au changement de pente de la courbe $A = f(d_{\text{réel}})$, la valeur seuil égale à 0,2 peut être discutée pour F_n égale à 127,5 N. Il semble que A_{seuil} soit modifiée pour cette valeur de la force normale. Le changement de pente semble montrer que A_{seuil} (127,5 N) est supérieur à A_{seuil} (170 N). Toutefois, cette dernière hypothèse ne peut être confirmée pour les valeurs inférieures de force normale en raison de la limite de mesure du déplacement. Nous conserverons, en solution de Ringer, la valeur seuil de A égale à 0,2.

La valeur du déplacement de transition, pour $F_n = 42,5$ N, n'a pas pu être déterminée en raison du manque de précision des mesures de déplacement lorsque celui-ci est inférieur à 10 μm . Nous pouvons constater que le déplacement de transition est inférieur à celui obtenu dans des conditions sèches de frottement, à force normale donnée.

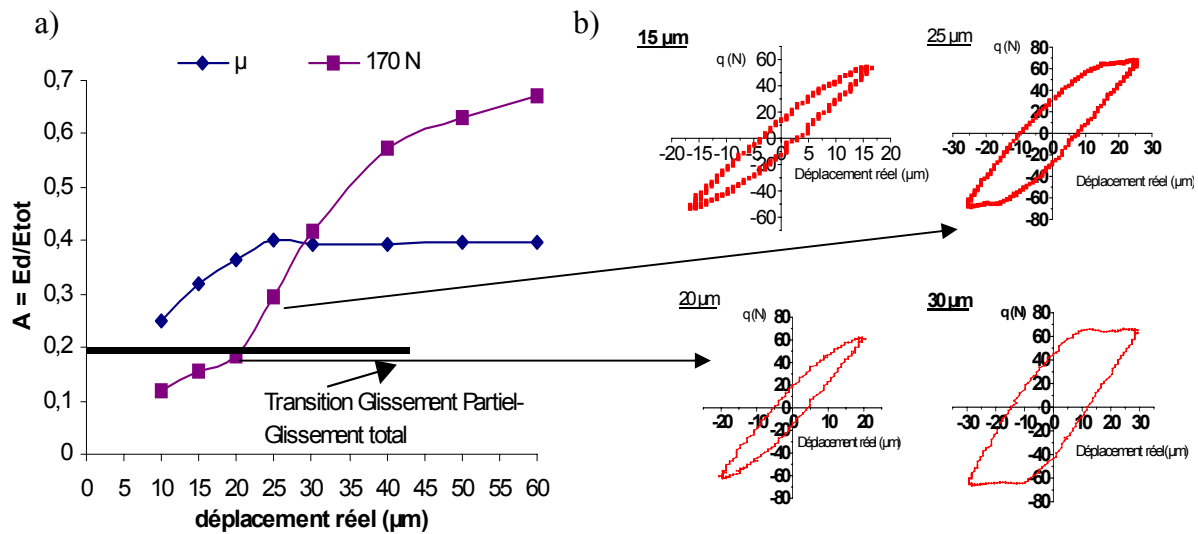


figure 82 : a) Tracé de A et de μ en fonction du déplacement réel (μm), $F_n = 170\text{ N}$; b) Cycles (q , $d_{\text{réel}}$) pour quatre déplacements réels imposés, $f = 1\text{ Hz}$, $F_n = 170\text{ N}$.

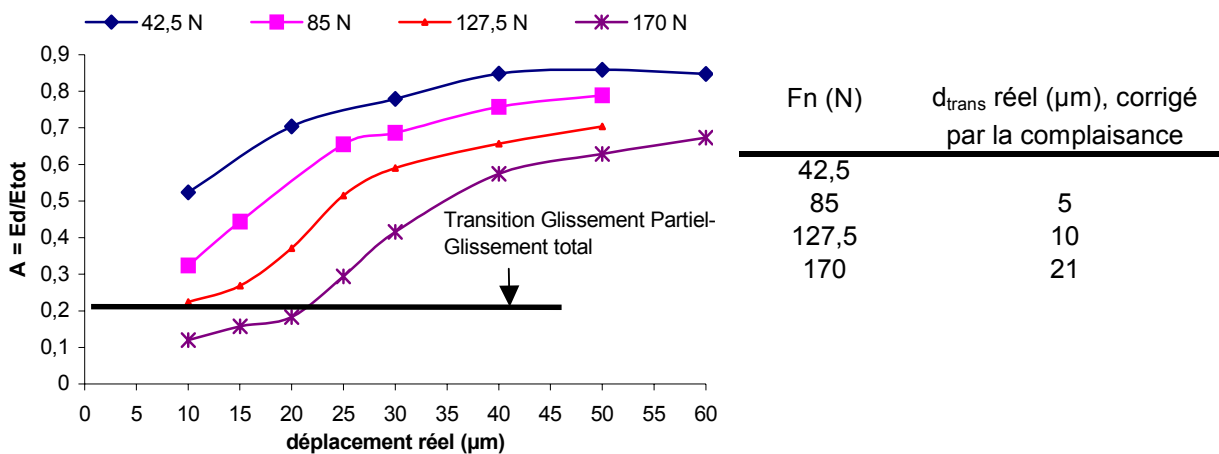


figure 83 : Détermination du déplacement de transition pour chaque force normale en solution de Ringer

Finalement, la carte de sollicitation locale est tracée, figure 84. L'effet du lubrifiant est mise en évidence car les déplacements de transition sont déplacés vers des valeurs plus faibles. Evidemment, pour les conditions de chargement normal choisies et de déplacement réel égal à 40 μm , le régime de glissement reste le glissement total.

Dans la partie suivante, nous allons présenter 'une carte de réponse en potentiel libre'. En effet, à potentiel libre, il est possible d'enregistrer la variation de ce dernier en fonction de la force normale et du déplacement imposé. On peut s'attendre à ce que la variation dépende des conditions de chargement et de déplacement réel.

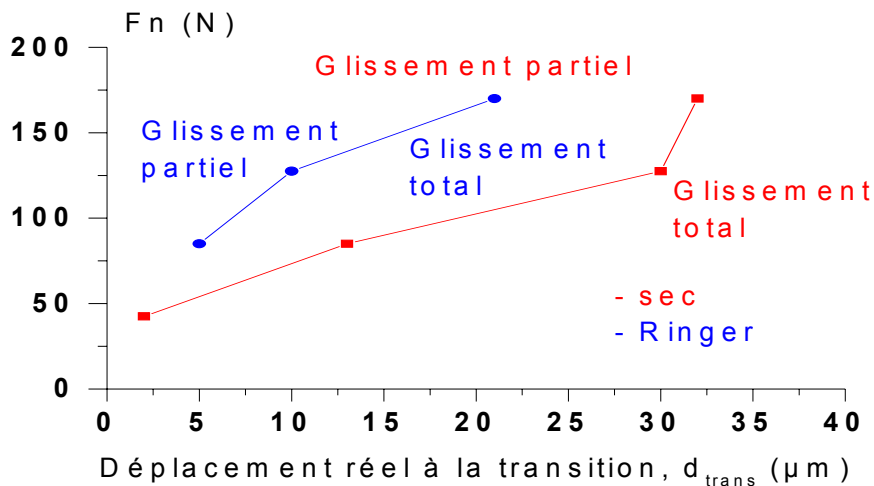


figure 84 : Carte de sollicitation locale en fretting du contact 316L/PMMA à sec et en solution de Ringer, $f = 1$ Hz

4.1.1.3- Carte de réponse en potentiel

On se propose de tracer la variation du potentiel libre en fonction du temps pour différents déplacements non corrigés de 10 à 60 μm et ce, pour F_n égale à 85 N. La fréquence de débattement reste inchangée. Le potentiel libre de l'échantillon métallique est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé dont le potentiel standard est égal à 0,25 V/ESH (298 K, 1 bar). Le même couple de matériaux a été conservé pour toutes les valeurs de déplacement. La réponse en potentiel libre du matériau dépend de son état de surface, de la composition de la surface à la fois proche et loin de la surface métallique. L'intérêt de ce suivi est d'isoler l'influence du glissement partiel et du glissement total sur le comportement du potentiel libre. La figure 85 présente, pour F_n égale à 85 N, la valeur du potentiel libre en fonction du déplacement non corrigé par la valeur de la complaisance.

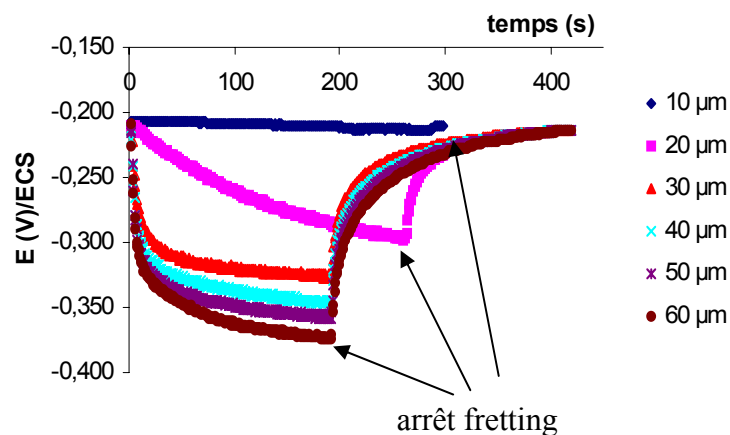


figure 85 : Réponse en potentiel libre de l'échantillon métallique sollicité en fretting contre un échantillon de PMMA, déplacement non corrigé, fréquence = 1 Hz, $F_n = 85$ N.

Nous pouvons constater que, pour un déplacement égal à 10 μm , le potentiel libre ne chute pas. La surface métallique n'est pas endommagée en raison de la présence d'une zone collée, glissement partiel, entre les deux matériaux. L'essai à 20 μm a été prolongé dans le temps, durée du fretting égale à 250 secondes, la chute de potentiel est intermédiaire entre un déplacement égal à 10 et 30 μm . On peut penser qu'il existe encore une zone collée. Pour les déplacements plus grands, la valeur du potentiel libre diminue lorsque le déplacement augmente, en relation avec l'augmentation de la surface frottée par rapport à la surface externe.

La diminution brutale du potentiel libre correspond à un endommagement de la surface métallique : augmentation du courant anodique de dissolution dans la zone frottée compensée par une augmentation du courant cathodique, réduction du dioxygène, sur les surfaces libres extérieures au contact, *figure 86*. Plus l'intensité anodique augmente, plus le potentiel libre va chuter. La dissolution anodique est possible car le frottement du PMMA dégrade le film passif qui protège l'acier inoxydable.

Lorsqu'on arrête le frottement après 200 cycles, le potentiel libre remonte à sa valeur initiale montrant que le phénomène est réversible.

Nous pouvons donc conclure que l'étude du potentiel libre de l'échantillon métallique peut être reliée aux deux types de régime de glissement : le glissement partiel et le glissement total. Dans la partie suivante, nous allons décrire l'évolution de l'énergie dissipée pour des conditions de glissement total, i.e. pour un déplacement réel imposé égal à 40 μm .

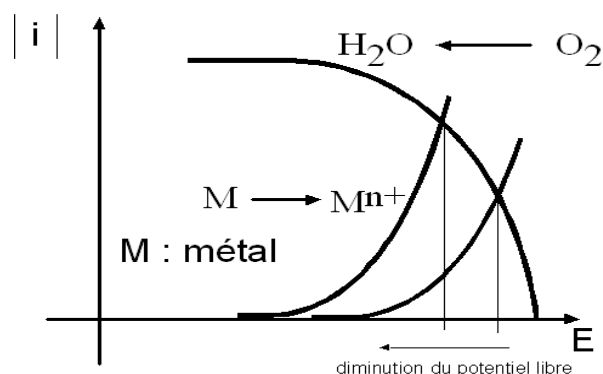


figure 86 : Graphe $|i|$ en fonction de E pour la corrosion d'un élément métallique en milieu oxygéné.

4.1.2- Suivi de l'énergie dissipée, du coefficient de frottement et du potentiel libre

4.1.2.1- Plan d'expériences

L'étude du fretting en solution de Ringer sera comparée à celle effectuée à sec. Dans cette optique, la matrice de tests sera donc proche de celle établie dans le chapitre 3, *figure 52*. Nous

pouvons voir, *figure 87*, que le contact 316L/ciment chirurgical a été étudié en plus du 316L/PMMA. Nous comparerons l'usure des matériaux entre les deux couples de frottement pour savoir s'ils se comportent de la même manière. Le PMMA permet, même en solution de Ringer, de visualiser le contact ; ceci nous donne des informations sur l'évolution de la morphologie du contact. Enfin, nous comparerons l'usure du couple 316L/PMMA à sec et en solution de Ringer. Cette dernière comparaison nous permettra de savoir si les phénomènes de dégradation sont identiques.

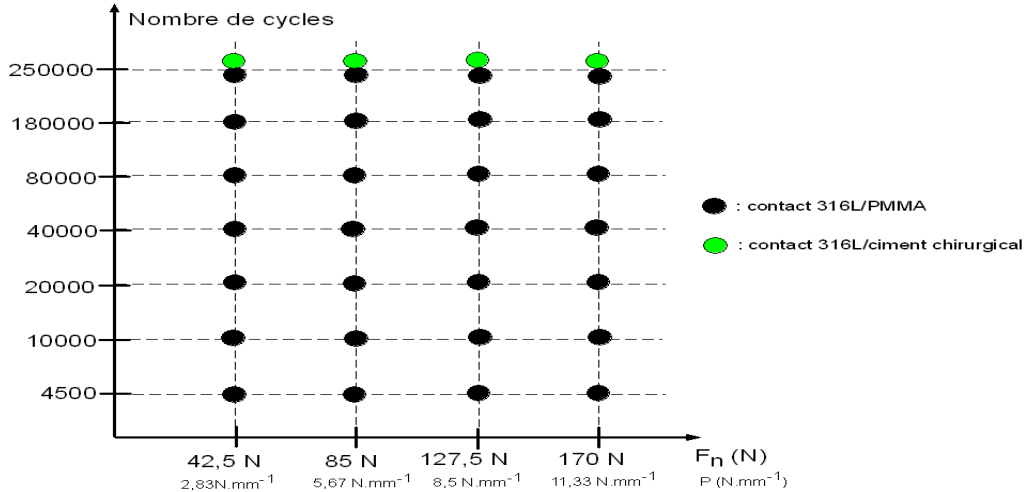


figure 87 : Matrice de tests pour l'étude du fretting en solution de Ringer, à potentiel libre, du contact 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical ; $f = 1$ Hz ; $d_{réel} = \pm 40 \mu m$.

4.1.2.2- Energie dissipée et coefficient de frottement

i) contact 316L/PMMA

La *figure 88* présente l'évolution de l'énergie dissipée et du coefficient de frottement pour quatre forces normales. La durée de fretting est égale pour les quatre essais à 80000 secondes.

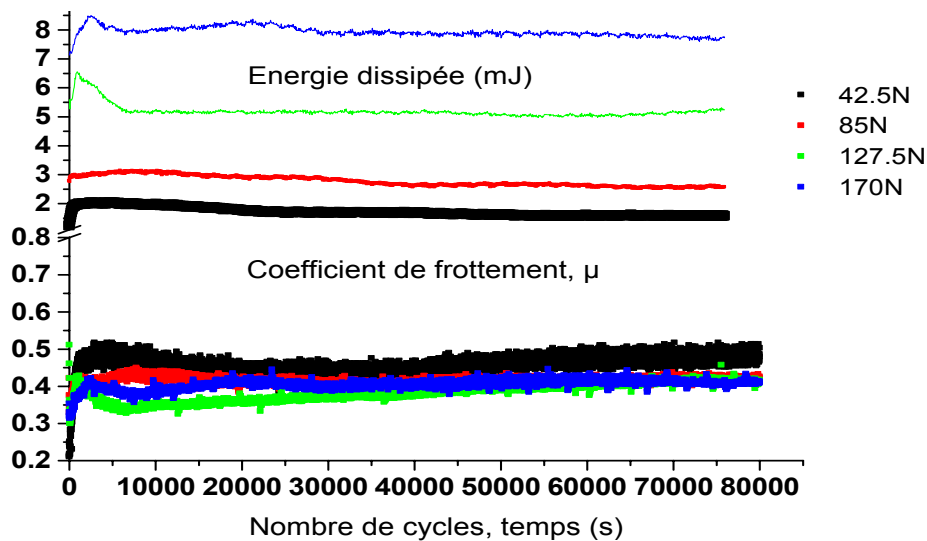


figure 88 : Evolution de l'énergie dissipée et du coefficient de frottement, solution de Ringer, couple 316L/PMMA, $f = 1$ Hz ; $d_{réel} = \pm 40 \mu m$.

Après une période de rodage qui dure environ 1000 cycles, le coefficient de frottement peut être considéré comme constant et égal à 0,4 pour toutes les forces normales envisagées. Le coefficient de frottement est inférieur à celui mesuré à sec.

L'énergie dissipée augmente avec la force normale. Comme le coefficient de frottement reste constant, la forme du cycle (q , d) est donc modifiée et se rapproche d'autant plus de la forme rectangulaire que la force normale augmente. La *figure 89 a*) présente une bûche de fretting, en solution de Ringer. Nous pouvons constater que le régime de glissement est total comme ce qui avait été prévu par l'étude du déplacement variable. Même si la force normale augmente, le régime de glissement est constant.

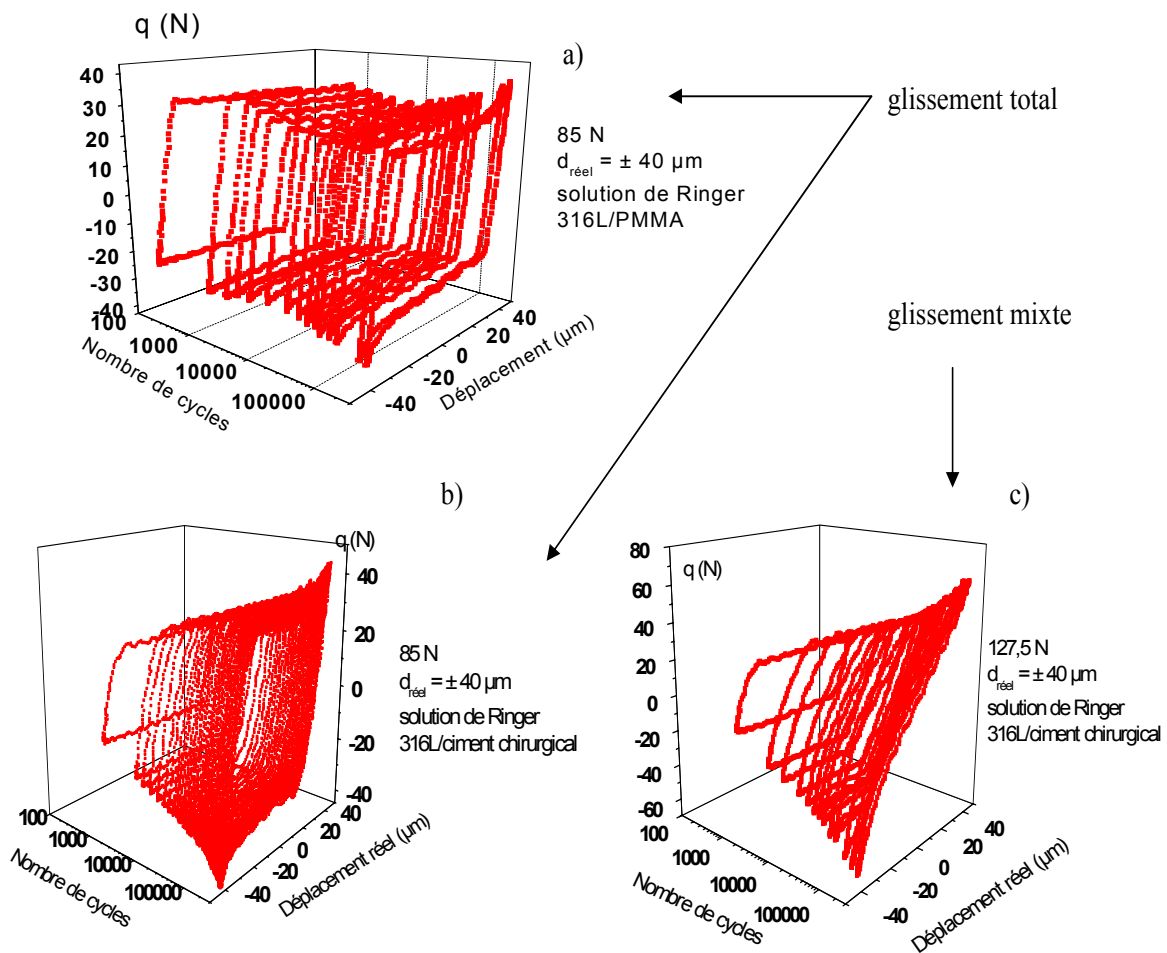


figure 89 : a) Bûche de fretting, contact 316L/PMMA, $F_n = 85 \text{ N}$, temps en échelle logarithmique ; b) Bûche de fretting, contact 316L/ciment chirurgical, $F_n = 85 \text{ N}$; c) Bûche de fretting, contact 316L/ciment chirurgical, $F_n = 127,5 \text{ N}$.

ii) contact 316L/ciment chirurgical

La *figure 90* présente l'évolution de l'énergie dissipée et du coefficient de frottement pour le contact 316L/ciment chirurgical à différentes forces normales imposées. La force normale de 42,5 N

n'a pas permis d'obtenir une zone de contact rectangulaire, cette valeur de F_n n'a pas été considérée par la suite. Pour les forces normales élevées (> 85 N), l'énergie diminue au cours du temps. L'étude des bûches de fretting, *figure 89 c)* montre que le régime de glissement est le glissement mixte pour $F_n = 127,5$ N, de même pour 170 N. Cependant, pour $F_n = 85$ N, le régime de glissement peut être le glissement total ou le glissement mixte, *figure 90, figure 89 b)*. Ces observations sont valables pour une durée de fretting inférieure à 250000 secondes. La force normale égale à 85 N semble être la force normale de transition entre les deux types de régime de glissement. Cette modification de régime peut être due à la porosité du ciment. En effet, elle a été évaluée à environ 22 ± 2 %. Les débris formés peuvent alors être stockés dans les trous. Comme la force normale augmente, l'évacuation de ces derniers devient de plus en plus difficile. Le troisième corps forme alors une interface qui peut favoriser l'accommodation élastique du contact. D'après la *figure 89 b)*, l'aire du cycle (q, d) augmente avec le temps, en début d'essai. Un échantillon de ciment chirurgical ne permet pas d'assurer une planéité parfaite du contact en raison d'une rugosité très grande par rapport à celle du PMMA. R_a (ciment) est 60 à 100 fois plus grand que celle du PMMA. La période de rodage, pour le contact 316L/ciment chirurgical, est ainsi très grande par rapport au contact 316L/PMMA, *figure 89 a)* et *b)*.

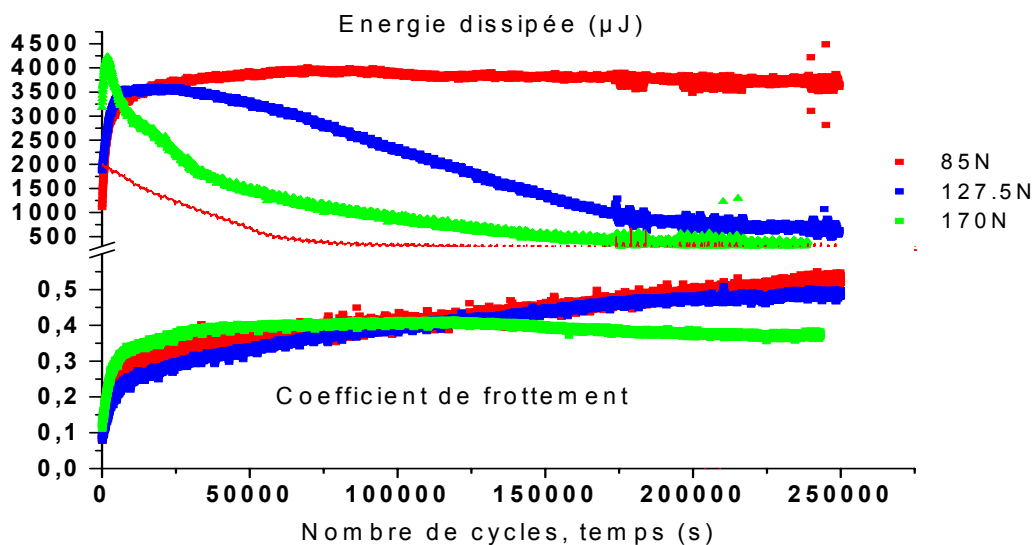


figure 90 : Evolution de l'énergie dissipée et du coefficient de frottement, solution de Ringer, couple 316L/ciment chirurgical, $f = 1$ Hz ; $d_{réel} = \pm 40$ μ m.

Pour les deux contacts, nous constatons une augmentation de la force tangentielle maximale en fin de glissement, cycle (q, d). Nous pouvons interpréter cette dernière par l'apparition de bourrelets de matière en bordure du contact.

Dans la partie suivante, nous allons aborder les variations du potentiel libre de l'échantillon métallique.

4.1.2.3- Le potentiel libre de l'échantillon métallique

La chute du potentiel libre est causée par la dissolution de l'acier inoxydable. La durée du rodage du contact 316L/ciment est plus grande que celle du contact 316L/PMMA. Le frottement est donc moins 'efficace' dans le cas du premier type de contact. La densité de courant anodique est ainsi plus faible. La chute de potentiel libre sera donc plus faible. La *figure 91* a) et b) confirme cette hypothèse. ΔE (316L/PMMA) est supérieure à ΔE (316L/ciment).

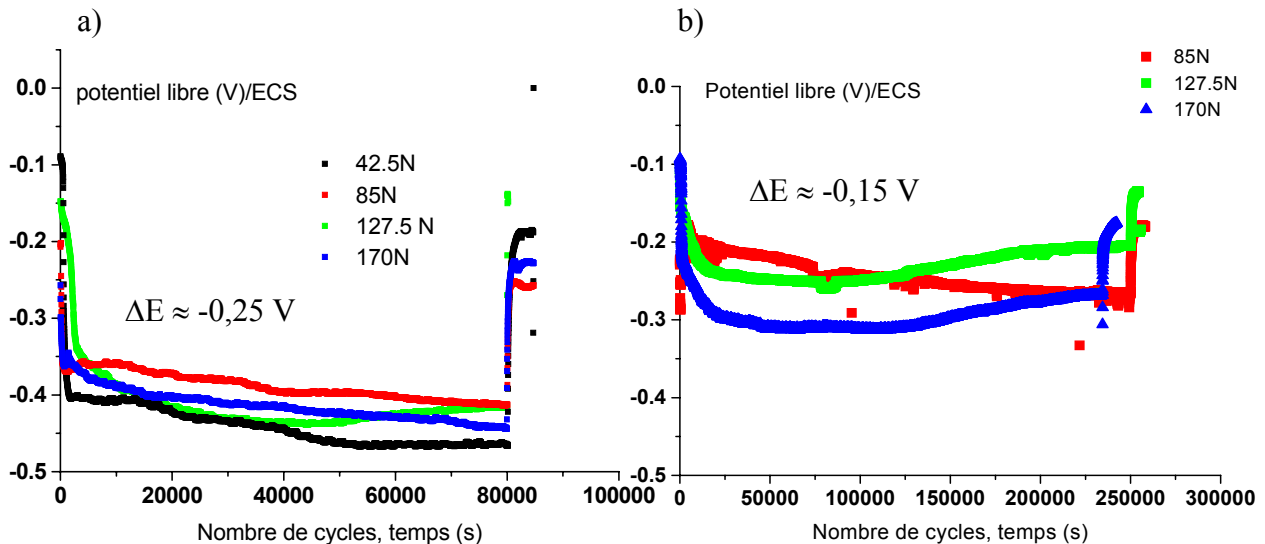


figure 91 : a) Evolution du potentiel libre du couple 316L/PMMA, $f = 1$ Hz, $d_{\text{réel}} = \pm 40 \mu\text{m}$;
 b) Evolution du potentiel libre du couple 316L/ciment, $f = 1$ Hz, $d_{\text{réel}} = \pm 40 \mu\text{m}$

i) contact 316L/PMMA

La chute du potentiel libre se poursuit au cours de l'essai. On peut penser que l'évacuation des débris est assurée. Ainsi, la protection de la surface par le troisième corps est limitée. La diminution du potentiel libre est confirmée par les résultats de [118], page 182. Cependant, dans ces travaux, cette décroissance de potentiel libre se poursuit alors que, dans notre cas, elle s'estompe au cours de l'essai.

ii) contact 316L/ciment chirurgical

Le potentiel libre augmente après 100000 cycles pour les forces normales égales à 127,5 N et 170 N. Cette augmentation confirme le régime de glissement mixte observé grâce aux bûches de fretting. La surface métallique est mieux protégée de l'usure par rapport au contact 316L/PMMA.

Dans cette partie qui se proposait de faire une description mécanique en solution de Ringer des contacts 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical, nous avons pu constater les faits suivants :

- il n'y a pas d'influence de la solution de Ringer sur la largeur de contact,
- la transition glissement partiel-glissement total est déplacée vers des valeurs de déplacement imposé plus faibles que dans des conditions sèches : effet lubrifiant de la solution de Ringer,
- le potentiel mesuré suit la transition glissement partiel-glissement total, il est plus bas en glissement total et remonte lors de la transition glissement total/glissement partiel,

- dans les conditions opératoires choisies, $f = 1$ Hz, $d_{\text{réel}} = \pm 40$ μm , seul le glissement total est observé pour le contact 316L/PMMA,
- le régime de glissement mixte apparaît pour le contact 316L/ciment chirurgical si $F_n \geq 85$ N,
- la dégradation mécanique du film passif dans la zone frottée explique la chute de potentiel ΔE au cours du fretting
- $|\Delta E (316L/PMMA)| > |\Delta E (316L/ciment\ chirurgical)|$.

Dans la partie suivante, la synergie mécanique-corrosion, abordée par la chute du potentiel libre, va être plus particulièrement étudiée. Nous allons examiner si les lois d'usure établies à sec sont modifiées.

4.1.3- La synergie mécanique-corrosion à potentiel libre

4.1.3.1- Evolution de l'usure

4.1.3.1.1- Dépendance du volume d'usure

Dans un premier temps, nous allons chercher à savoir si le volume d'usure de l'acier inoxydable et du PMMA dépend toujours de l'énergie dissipée cumulée durant le frottement ou du temps. Les valeurs des volumes d'usure pour $F_n = 42,5$ N n'ont pu être mesurées car la planéité du contact n'a pas pu être assurée et la trace d'usure n'était pas rectangulaire.

i) volume d'usure du 316L

La *figure 92 a)* présente la variation du volume d'usure du 316L et du PMMA, en solution de Ringer, en fonction de l'énergie dissipée cumulée. Le point expérimental, mis en évidence par un cercle noir, a été obtenu lors d'un essai particulier. En effet, la valeur de la complaisance de la machine a été augmentée, spécifiquement pour cet essai. L'énergie dissipée, pour une même durée d'essai, est ainsi diminuée. La *figure 92 b)* présente la variation du volume d'usure en fonction du temps d'essai. D'après les coefficients de corrélation, nous pouvons établir que le temps paraît le paramètre physique adéquat pour décrire le volume d'usure du 316L, au détriment de l'énergie cumulée dissipée. La dépendance du temps suggère un pilotage par la corrosion. Plus précisément, l'endommagement de la couche passive protectrice est assuré même si l'énergie dissipée diminue au cours d'un essai, la corrosion qui dépend du temps se poursuit.

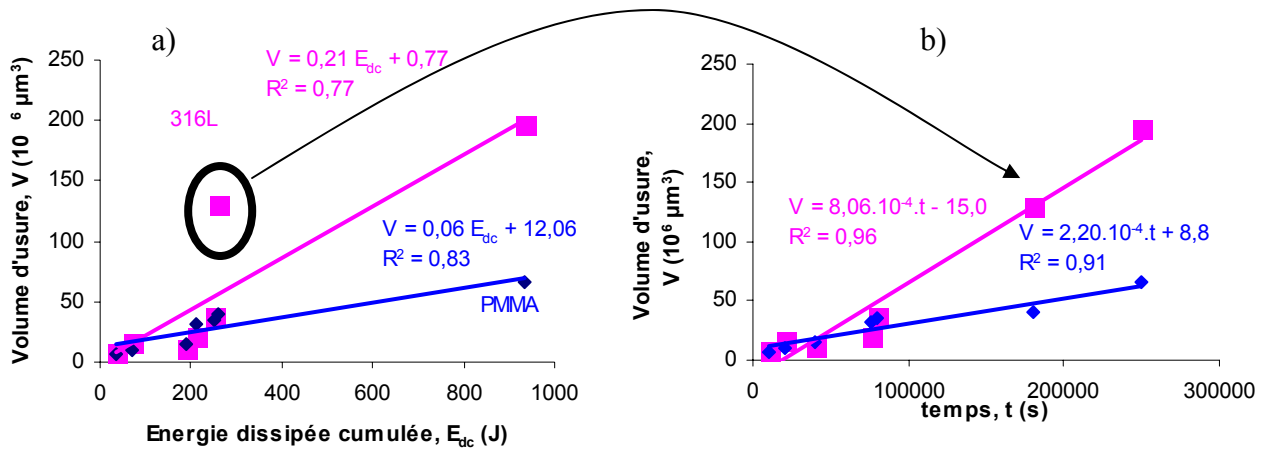


figure 92 : Volume d'usure mesuré par profilométrie 3D mécanique en fonction de a) l'énergie dissipée cumulée, b) du temps de fretting, ■ : 316L, ◆ : PMMA, $f = 1$ Hz, $d_{\text{réel}} = \pm 40$ μm , $F_n = 85$ N.

ii) volume d'usure du PMMA

Le volume d'usure du PMMA semble, lui aussi, dépendre préférentiellement du temps d'essai. De plus, l'usure du PMMA causée par le frottement contre l'acier inoxydable n'est pas surprenante, étant données les propriétés mécaniques des deux matériaux. En revanche, nous pouvons constater que, pour une durée d'expérience supérieure à 100000 secondes, l'acier inoxydable s'use plus que le PMMA. Le coefficient énergétique d'usure du 316L est pratiquement quatre fois plus grand que celui du PMMA pour F_n égale à 85 N. Cette dernière remarque laisse penser que lorsque la marche se prolonge pour un patient, i.e. un frottement continu, les débris qui risquent de poser le plus de problèmes sont les oxydes métalliques dus à la dissolution du métal car ils seront en plus grande quantité. Afin de mesurer l'influence des débris produits par le fretting, nature et quantité, sur la réponse cellulaire, une étude biologique pourrait être effectuée pour savoir quel composant et/ou quelle quantité, du métal ou du PMMA, seraient les plus nocifs.

Nous avons pu voir, grâce à un essai particulier, que le volume d'usure des deux matériaux dépend préférentiellement du temps. En fait, à complaisance la plus faible possible, la distinction entre le temps et l'énergie dissipée n'est pas aussi franche. Nous allons commenter ces variations dans la prochaine partie.

4.1.3.1.2- Lois d'usure

Il a été possible d'exploiter les volumes d'usure pour les échantillons ayant frotté sous l'application des forces normales suivantes : 85, 127,5 et 170 N. L'évolution du volume d'usure en fonction du temps et de l'énergie cumulée dissipée sera discutée. Il a été possible de mesurer le volume d'usure de l'acier inoxydable et du PMMA impliqués dans ce contact. L'usure du 316L ayant frotté contre des échantillons de ciment chirurgical a aussi été étudiée. En revanche, comme la rugosité

du ciment est élevée, l'utilisation du profilomètre mécanique n'a pas permis de mesurer les volumes d'usure du ciment chirurgical.

Tout d'abord, nous allons nous intéresser au contact 316L/PMMA. La *figure 93 a)* présente les coefficients énergétiques d'usure du 316L et du PMMA. Pour le 316L, l'usure diminue pour $F_n > 127,5$ N. En ce qui concerne le PMMA, le coefficient énergétique d'usure est inférieur à celui déterminé à sec et varie peu, comme à sec, en fonction de la force normale. Cette diminution peut être attribuée à l'effet lubrifiant de la solution de Ringer. La *figure 93 b)* présente les ordonnées à l'origine des courbes $V = f(E_{dc})$. Ces valeurs résiduelles peuvent être considérées comme nulles. Ce résultat peut s'interpréter, comme à sec, de la façon suivante : l'énergie dissipée ne sert qu'à produire des débris d'usure et non à plastifier les matériaux en contact.

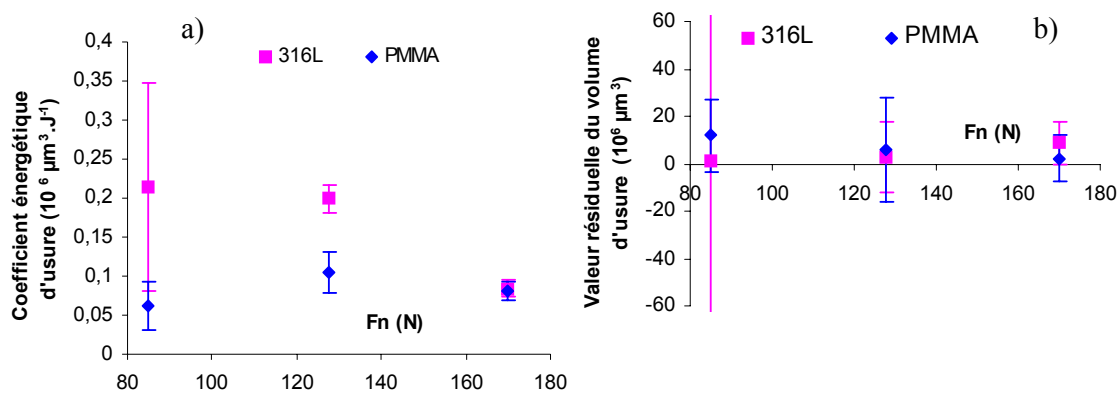


figure 93 : a) Coefficient énergétique d'usure, α_v , pente de la droite $V = f(E_{dc})$ en fonction de F_n ; b) Valeur résiduelle du volume d'usure, β_v , ordonnée à l'origine de la droite $V = f(E_{dc})$ en fonction de F_n , force normale

Le coefficient d'usure et la valeur résiduelle temporels ont été ensuite déterminés *figure 94 a)* et *b)* à partir des courbes $V = f(\text{temps})$. Nous pouvons remarquer que les valeurs résiduelles temporelles sont toujours nulles et que les coefficients temporels d'usure suivent les mêmes variations que celles déterminées à partir des variations énergétiques. Les *figures 95 a)* et *b)* présentent l'usure du 316L ayant frotté contre du ciment. Nous avons reporté ce volume d'usure sur les courbes du volume d'usure du 316L ayant frotté contre du PMMA. Les trois points en rouge concernent une situation de régime de glissement mixte ; nous constatons que l'usure de l'acier inoxydable est corrélée à la variation de l'énergie dissipée, *figure 95*. Ce dernier paramètre est, en glissement mixte, un facteur limitant de l'usure. La corrosion de l'acier est ainsi limitée par le plus faible rapport de la surface frottante sur la surface totale pour le régime de glissement mixte, cas du contact 316L/ciment chirurgical, comparativement au contact 316L/PMMA.

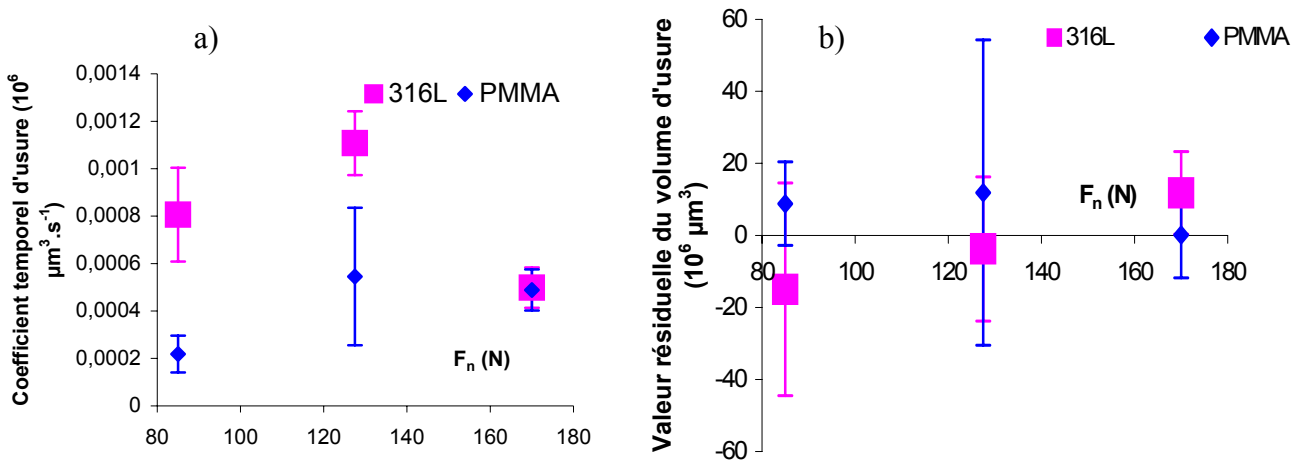
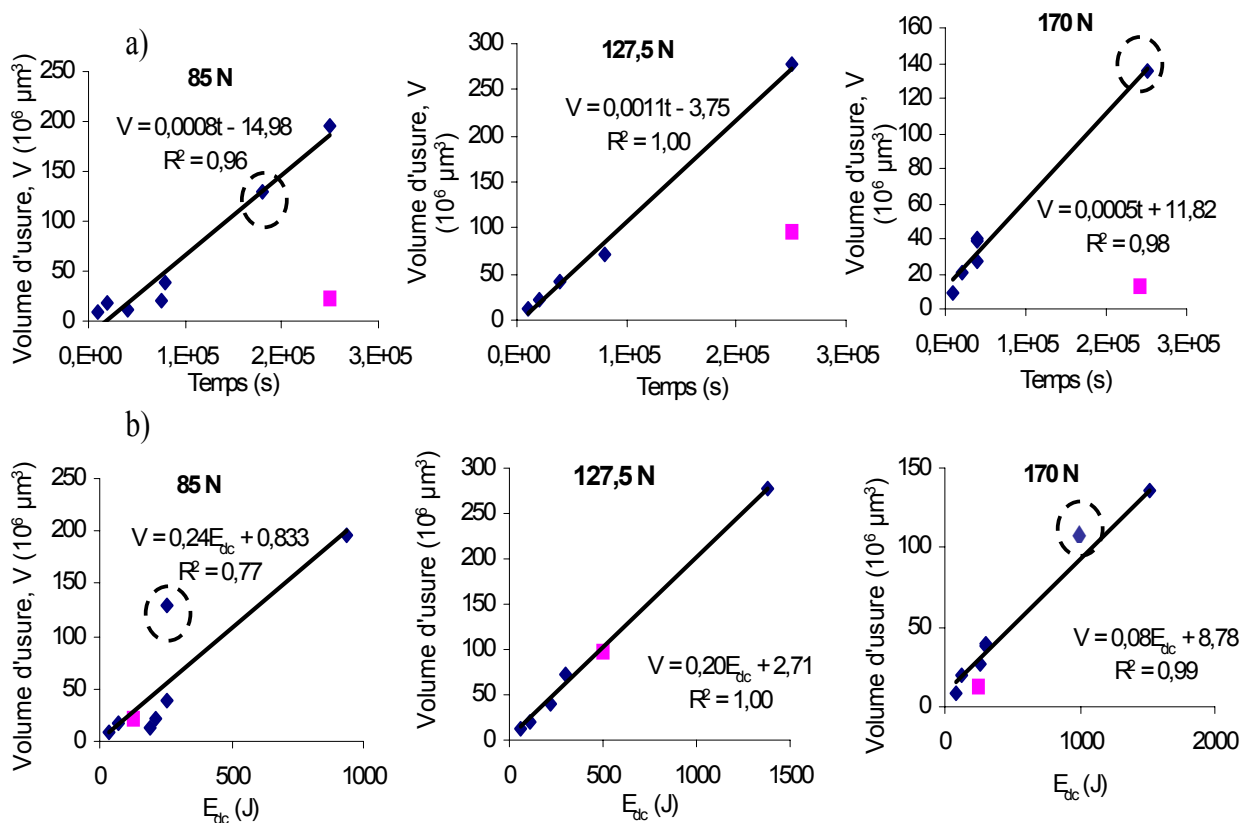


figure 94 : a) Coefficient temporel d'usure, pente de la droite $V = f(\text{temps})$ en fonction de F_n ;
 b) Valeur résiduelle du volume d'usure, ordonnée à l'origine de la droite $V = f(\text{Temps})$ en fonction de F_n , force normale.



○ : essai à complaisance différente

figure 95 : a) Volume d'usure du 316L = $f(\text{temps})$, \blacklozenge : contact 316L/PMMA, \blacksquare : 316L/ciment ;
 b) Volume d'usure du 316L = $f(E_{dc})$, \blacklozenge : contact 316L/PMMA, \blacksquare : 316L/ciment

A la lumière de ces résultats, nous pouvons proposer une interprétation des résultats présentés *figure 92*. Manifestement, l'usure se poursuit même dans le cas de l'essai à faible complaisance. L'énergie cumulée dissipée est plus faible ainsi que le rapport de la surface glissante à la surface totale mais pas suffisamment pour que ce rapport ait une influence sur le régime de glissement. Le régime de glissement est resté total. Si ce rapport diminue alors que la dissolution du 316L se poursuit, dans le cas du 316L/PMMA, cela signifie que la quantité d'énergie est suffisante pour endommager la couche passive.

Finalement, dans le cas du glissement total, i.e. le contact 316L/PMMA, le temps est la grandeur qui commande le mieux l'usure du 316L. L'énergie dissipée permet de décrire l'usure du 316L ayant frotté contre le ciment chirurgical.

Le volume d'usure, en solution de Ringer, est un volume : V_{mc} , dû à la dégradation mécanique et corrosive ; d'après [119], V_{mc} est égal à V_m (dégradation mécanique uniquement) + V_c (dégradation uniquement due à la corrosion) + $\Delta V_c + \Delta V_m$ (termes de synergie). Or, dans notre cas, V_m , volume d'usure mécanique, et V_c , volume d'usure corrosif, sont très négligeables pour l'acier inoxydable 316L. Il ne subsiste ainsi que les termes de synergie, ΔV_c et ΔV_m . Alors, V_{mc} est égal à la somme ΔV_c , volume d'usure mécanique induit par la corrosion, et ΔV_m , volume d'usure corrosive induit par la dégradation mécanique.

Dans la prochaine partie, nous allons analyser la variation de la profondeur des traces d'usure du PMMA et de l'acier inoxydable.

4.1.3.1.3- Variation de la profondeur maximale d'usure

i) PMMA

L'usure du PMMA reste purement un phénomène mécanique même en solution de Ringer. La *figure 96 a)* présente la variation de la profondeur maximale d'usure en fonction de l'énergie cumulée dissipée lors du fretting. La variation linéaire confirme les résultats obtenus à sec toujours en ce qui concerne le PMMA. Le volume d'usure peut être calculé en supposant une surface de base constante. La largeur totale de contact moyenne a été prise égale à 400 μm . Bien qu'elle évolue en fonction du temps, la largeur de contact sera considérée comme constante et égale à 400 μm . La longueur de contact est égale à 15 mm. On considère que le volume est un parallélépipède dont la hauteur croît avec l'énergie dissipée. La *figure 96 b)* peut alors être obtenue. Le coefficient énergétique d'usure est alors égal à $0,080 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$. Cette valeur est à comparer au coefficient énergétique d'usure moyen obtenu grâce à la *figure 93 a)* : $0,085 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. Les approximations faites précédemment semblent être raisonnables.

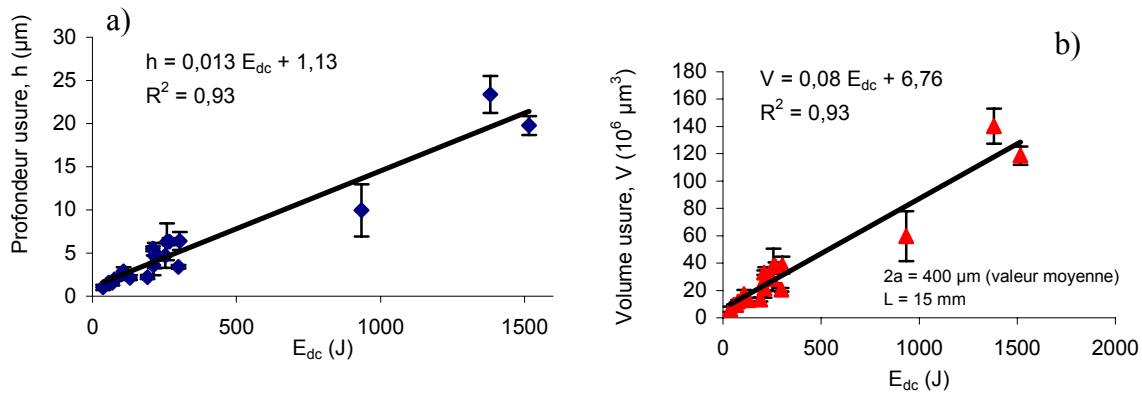


figure 96 : a) Profondeur maximale d'usure du PMMA en fonction de E_{dc} , $F_n = 85, 127,5$ et 170 N ;
 b) Volume d'usure du PMMA calculé à partir de la profondeur maximale d'usure

ii) 316L

La *figure 97 a)* présente la variation de la profondeur maximale d'usure en fonction de l'énergie cumulée dissipée. Etant donnée la synergie mécanique-corrosion mise en évidence dans la partie 4.1.2.1, la profondeur maximale d'usure a aussi été tracée en fonction du temps. D'après les valeurs du coefficient de corrélation, [120], elle est corrélée à l'énergie dissipée et préférentiellement au temps. La meilleure corrélation par rapport au temps peut s'interpréter par l'influence prédominante de la corrosion dans l'usure en profondeur du 316L.

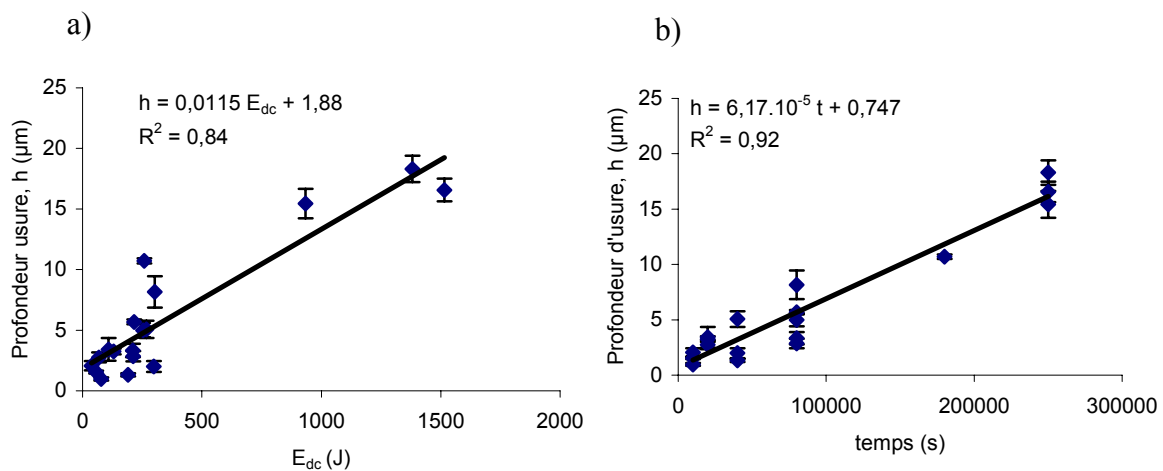


figure 97 : a) Profondeur d'usure du 316L en fonction de E_{dc} , $F_n = 85, 127,5$ et 170 N ; b) Profondeur d'usure du 316L en fonction du temps, $F_n = 85, 127,5$ et 170 N .

Nous n'aborderons pas de lois d'usure en fonction de la profondeur car les profils d'usure du 316L ne peuvent être simplement modélisés par des parallélépipèdes. Nous y reviendrons par la suite, lorsque sera détaillée la morphologie de la trace d'usure de l'acier inoxydable par profilométrie mécanique 3D.

L'énergie mécanique dissipée permet de détruire ou d'endommager le film passif présent à la surface de l'acier et de conduire à la dissolution des éléments constitutifs de l'alliage.

Pour le contact 316L/PMMA, le volume d'usure est proportionnel au temps. En effet, les essais à complaisances différentes montrent que l'énergie dissipée, même plus faible, est suffisamment importante pour permettre la dissolution du 316L. Le temps est ainsi le paramètre physique qui permet de décrire l'usure du contact 316L/PMMA par fretting, en glissement total.

Pour le contact 316L/ciment chirurgical, l'usure se place mieux sur la courbe $V = f(E_{dc})$ que sur $V = f(\text{temps})$, au moins pour des essais réalisés avec la même complaisance du montage. Le paramètre important pourrait être le rapport entre la surface d'adhésion (centrale) et la surface totale. En régime de glissement mixte, l'aire dépassivée par le frottement diminue dans le temps du fait de l'apparition des surfaces collées. Le volume d'usure se corrèle alors avec l'énergie dissipée qui traduit cette diminution de la surface frottante en glissement mixte.

Ces relations d'usure pourront être insérées dans des codes de calcul pour prédire l'usure du PMMA soit à sec soit en solution de Ringer. Cependant, elles restent liées à la durée restreinte des essais inférieure à trois jours. L'influence du temps montrée ici n'est valable que pour la fréquence utilisée, 1 Hz, et le déplacement sinusoïdal imposé. De plus, les conditions d'usure étudiées sont très sévères comparées à la marche réelle d'un patient. En effet, la marche est une activité qui dure 1000 cycles en moyenne puis suit une période de repos. De façon à pouvoir accéder à la quantité réelle de débris produite durant la marche d'un patient, il conviendrait d'imposer des cycles de déplacement correspondant à ces phases d'activité et de repos. De plus, pour des prévisions à plus long terme, des essais de plus longue durée devront être entrepris. Nous allons détailler, dans la prochaine partie, l'évolution de la morphologie des contacts, 316L et PMMA. Nous chercherons à isoler les différents phénomènes qui se produisent pendant le fretting.

4.1.3.2- Evolution de l'endommagement

4.1.3.2.1- Les images 3D

i) l'acier inoxydable 316L

La *figure 98* présente les images 3D de la dégradation de l'acier inoxydable 316L. Le profil d'usure évolue avec le temps. Dès 20000 cycles, nous pouvons observer une forme particulière en 'W'. L'usure est ainsi la plus importante aux bords du contact.

Pour F_n égale à 85 N, après 80000 cycles, nous constatons que l'usure du 316L est généralisée sur toute la zone de contact. Cette valeur de force normale ne permet donc pas d'assurer une étanchéité efficace, après 80000 cycles, pour préserver le centre du contact de la corrosion. La chute ohmique pourrait permettre d'expliquer cette forme en 'W', en début d'essai lorsque le centre du contact est étanche. Des rayures sont observables à la surface du 316L usé.

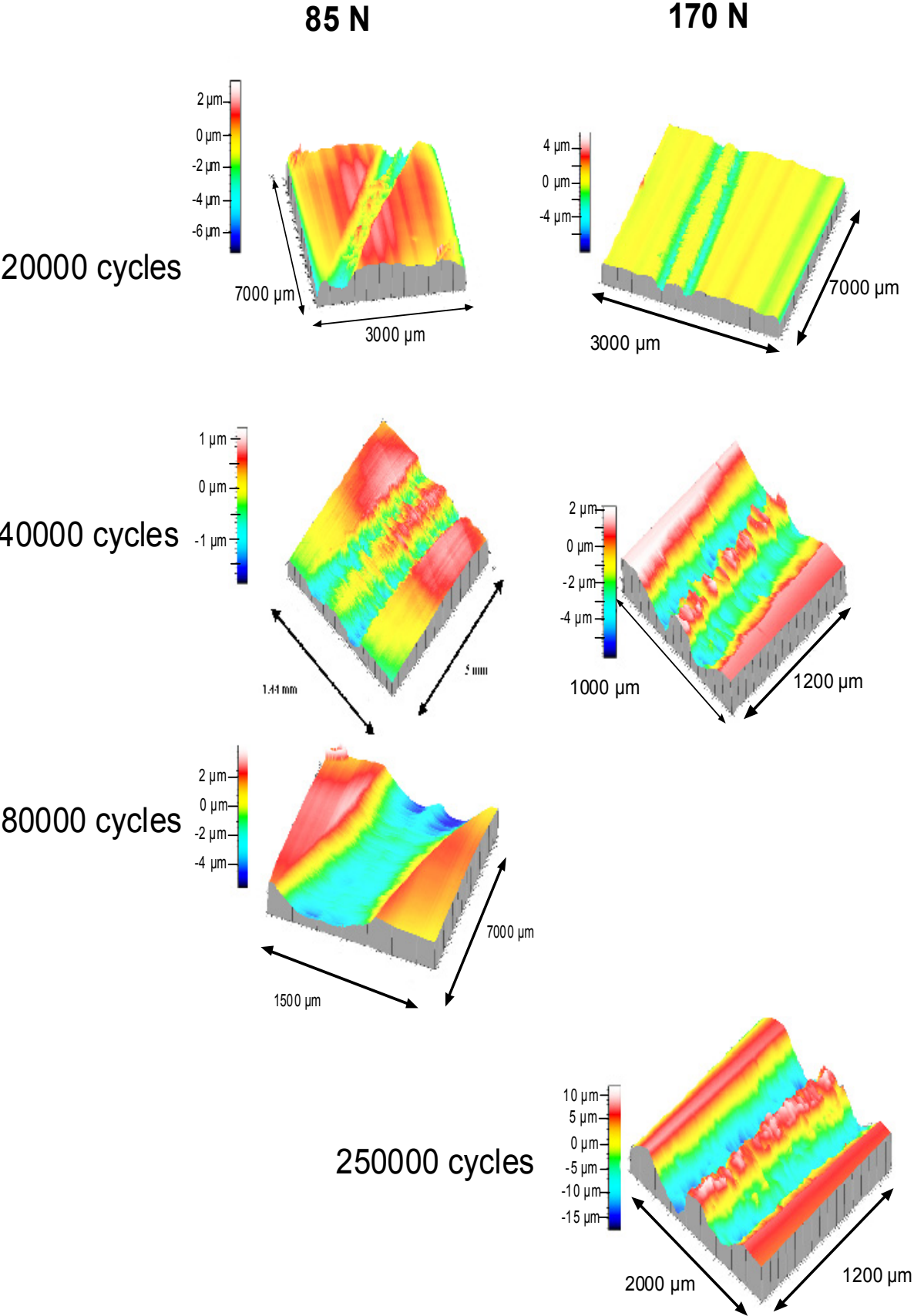


figure 98 : Images 3D du 316L dégradé par fretting contre du PMMA, en solution de Ringer, $F_n = 85\text{ N}$ et 170 N , nombre de cycles compris entre 20000 et 250000.

Pour $F_n = 170$ N, l'évolution des dégradations est différente de celle observée pour $F_n = 85$ N. En effet, nous pouvons constater que, même après 250000 cycles, la zone centrale du 316L reste peu endommagée. Lorsque la force normale double, la zone centrale n'est donc pratiquement pas en contact avec la solution puisque la dissolution est minimale dans cette zone. La chute ohmique est ainsi présente plus longtemps à cette valeur de force normale. Nous avons établi que la profondeur d'usure croît plutôt en fonction du temps que de l'énergie dissipée. L'influence de la corrosion assistée par le fretting semble être le phénomène prépondérant provoquant l'usure en profondeur de la zone en bordure du contact.

ii) le PMMA

La *figure 99* présente les images 3D d'échantillons de PMMA dégradés par fretting. Contrairement au contact à sec, l'usure du PMMA ne présente plus de profil en W. A 20000 cycles, lorsque la force normale est plus grande, la surface usée est plus grande. La zone d'usure centrale est la plus endommagée. Cette observation est confirmée lorsque le nombre de cycles augmente. Ce profil est en adéquation avec celui en W du 316L. Le centre du contact de ce dernier n'étant pas endommagé au cours du temps, il use donc le PMMA préférentiellement en son centre.

Ensuite, pour une durée de cycles supérieure à 20000 cycles, la largeur de la zone usée est sensiblement la même. La profondeur d'usure maximale, au centre du contact, croît. La force normale n'a plus d'influence sur la trace d'usure. Des rayures sont présentes à la surface du PMMA. Elles sont le résultat de l'empreinte de la trace d'usure du 316L.

Des bourrelets sont présents à la surface du PMMA. Ils sont à l'origine de l'augmentation brutale de la force tangentielle dans le cycle (q , d), *figure 89 a*). Cette partie du PMMA est déformée plastiquement. L'image obtenue, pour un nombre de cycles égal à 80000 et une force normale égale à 170 N, montre que ce bourrelet peut même atteindre une hauteur de 2 μm . Il se peut qu'il soit aussi constitué de débris de PMMA générés au centre du contact et de débris d'oxydes compactés en raison de la présence de la cavité de l'acier.

Les images 3D des matériaux polymères relatives au contact 316L-ciment chirurgical présentent les mêmes profils que ceux présentés pour le contact 316L-PMMA.

Dans la partie suivante, des images obtenues grâce à des analyses MEB-FEG vont nous permettre d'avoir des informations sur les dommages subis lors du frottement : délamination ou déformation plastique, par exemple.

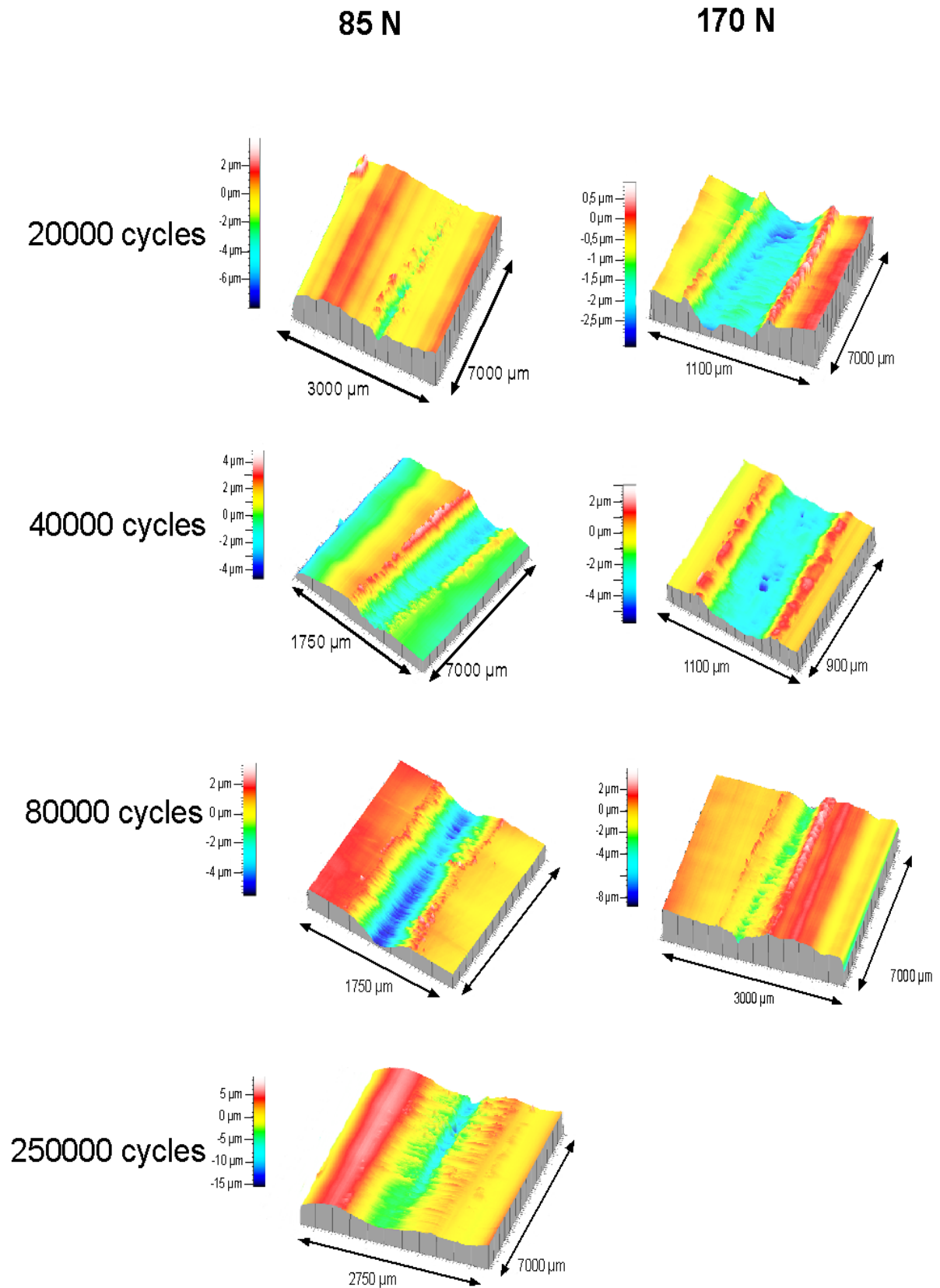


figure 99 : Images 3D du PMMA dégradé par fretting contre du 316L, en solution de Ringer, $F_n = 85 \text{ N}$ et 170 N , nombre de cycles compris entre 20000 et 250000.

4.1.3.2.2- Les images MEB-FEG

i) l'acier inoxydable 316L

La *figure 100* représente quatre images du 316L, dégradé par fretting contre du PMMA, obtenues par observation avec le MEB-FEG. Sur l'image a), nous constatons que le 316L présente des rainures parallèles en bordure de contact. L'acier inoxydable n'est pas usé uniformément. Les rayures sont dans le sens du frottement. L'usure semble bien engendrée par le fretting. Par contre, on peut se poser la question sur l'origine de ces rainures. L'image b) est un agrandissement des rainures présentes au centre du contact. La largeur de chaque rainure est, approximativement, égale à 50 nanomètres. L'image c) montre que ces rainures peuvent être interrompues par un défaut de surface. L'image d), à plus fort grandissement, indique que, même après nettoyage de la surface métallique certes doux, des débris de PMMA adhèrent au 316L. On peut relier la présence de ces rainures à la mesure de la rugosité caractérisée par le R_a . Les échantillons métalliques possèdent un R_a inférieur à $0,05 \mu\text{m}$ soit 50 nm. Or les rainures possèdent la même dimension. On peut penser que, dans un premier temps, les débris de PMMA provoquent la dépassivation dans les vallées de rugosité ; puis la surface de ces rainures est usée par les débris d'oxydes de faible dimension présents dans le troisième corps et qui restent dans le contact. De plus, nous n'observons pas de déformation plastique du 316L, pas de délamination. L'action du PMMA, par le fretting, doit se situer en extrême surface pour permettre, grâce aux propriétés corrosives de la solution de Ringer, la dissolution de l'acier inoxydable.

316L

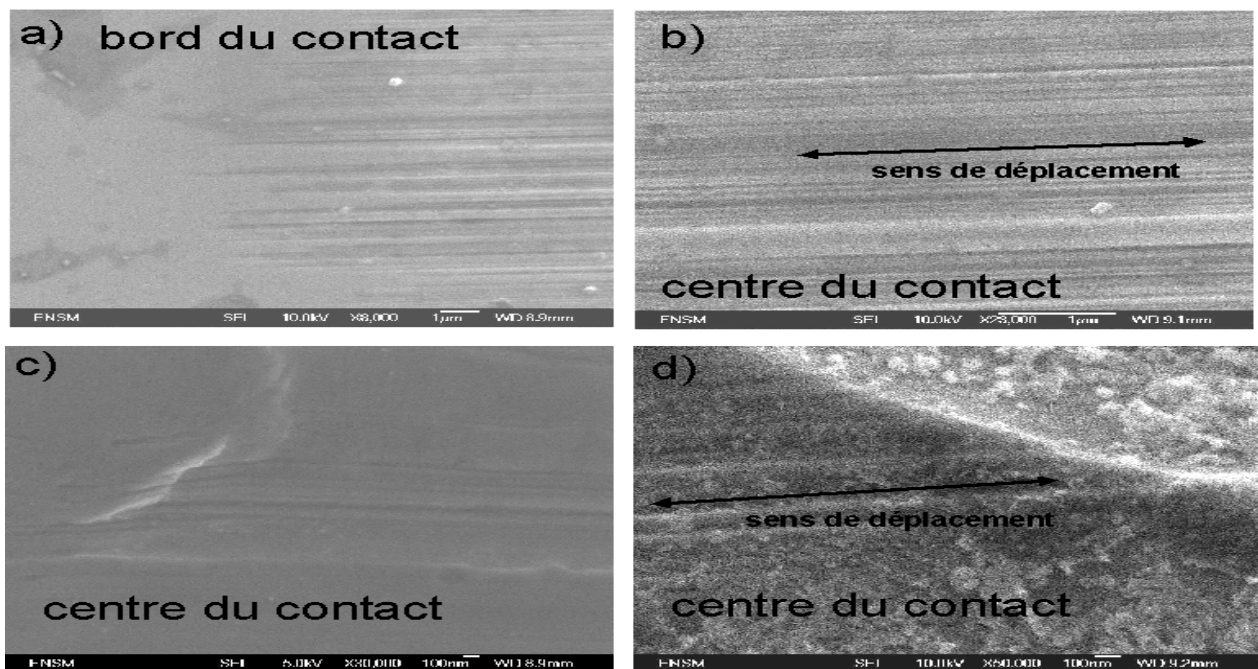


figure 100 : Images MEB-FEG du 316L dégradé par fretting en solution de Ringer contre du PMMA, $F_n = 85 \text{ N}$, nombre de cycles égal à 80000, longueur du tiret blanc : $1 \mu\text{m}$ en a) et b) ; 100 nm en c) et d)

La *figure 101* présente deux images du 316L dégradé par fretting contre du ciment chirurgical. L'image a) montre que l'usure n'est pas observable sur toute la surface de contact. Comme il a été souligné lors de l'étude à sec, le ciment chirurgical possède une porosité importante. Le 316L n'est donc pas sollicité uniformément. Nous retrouvons des rainures dans la trace d'usure. Les débris de ciment présents à la surface de l'acier inoxydable sont de plus grande taille que ceux du PMMA. L'image b) présente une rainure dans la zone d'usure. Sa largeur est deux à trois fois plus grande que celle mesurée dans le contact 316L/PMMA. Ces rainures peuvent à nouveau être dues à la présence des débris d'oxydes, très abrasifs. Pour expliquer l'augmentation de la largeur des rainures, les particules de zirconium présentes dans le ciment, mélangées aux débris d'oxydes, sont susceptibles d'avoir une influence significative sur la largeur des rainures.

316L

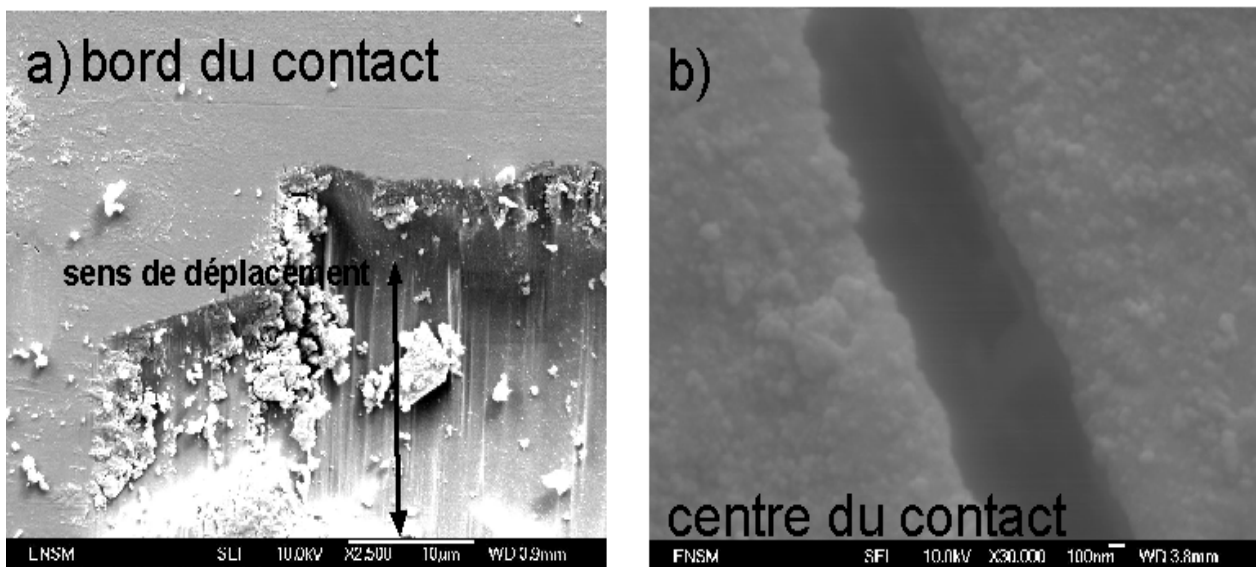


figure 101 : Images MEB-FEG du 316L dégradé par fretting en solution de Ringer contre du ciment chirurgical, $F_n = 85$ N, nombre de cycles égal à 250000, longueur du tiret blanc : 10 μ m en a) ; 100 nm en b).

En conclusion de cette étude, nous avons pu constater que l'acier inoxydable est marqué de rainures d'usure. Elles sont parallèles au sens de déplacement. De ce type d'endommagement qui ne correspond pas à une usure simplement mécanique, nous pouvons en déduire que la dissolution est engendrée par l'action, en extrême surface, des débris générés par le fretting. Cette hypothèse sera utilisée dans la suite de ce mémoire pour proposer un mécanisme d'endommagement basé sur la destruction du film passif.

ii) le PMMA

La *figure 102* présente des images de l'endommagement du PMMA. L'image a) correspond à une zone n'ayant pas frotté. Contrairement aux images proposées à sec, nous constatons que la surface

du polymère n'est pas continue. La solution de Ringer engendre le phénomène de crazing. De petits nodules de diamètre inférieur à 50 nm peuvent être ainsi facilement détachés lors du frottement. En absorbant de l'eau, la surface du PMMA devient friable. Les valeurs de coefficient énergétique d'usure du PMMA à sec sont 2 fois plus grandes que celles calculées en solution de Ringer. Malgré la décohésion du PMMA en surface, l'usure reste beaucoup moins sévère en milieu aqueux. On peut attribuer cette diminution à l'action lubrifiante de la solution.

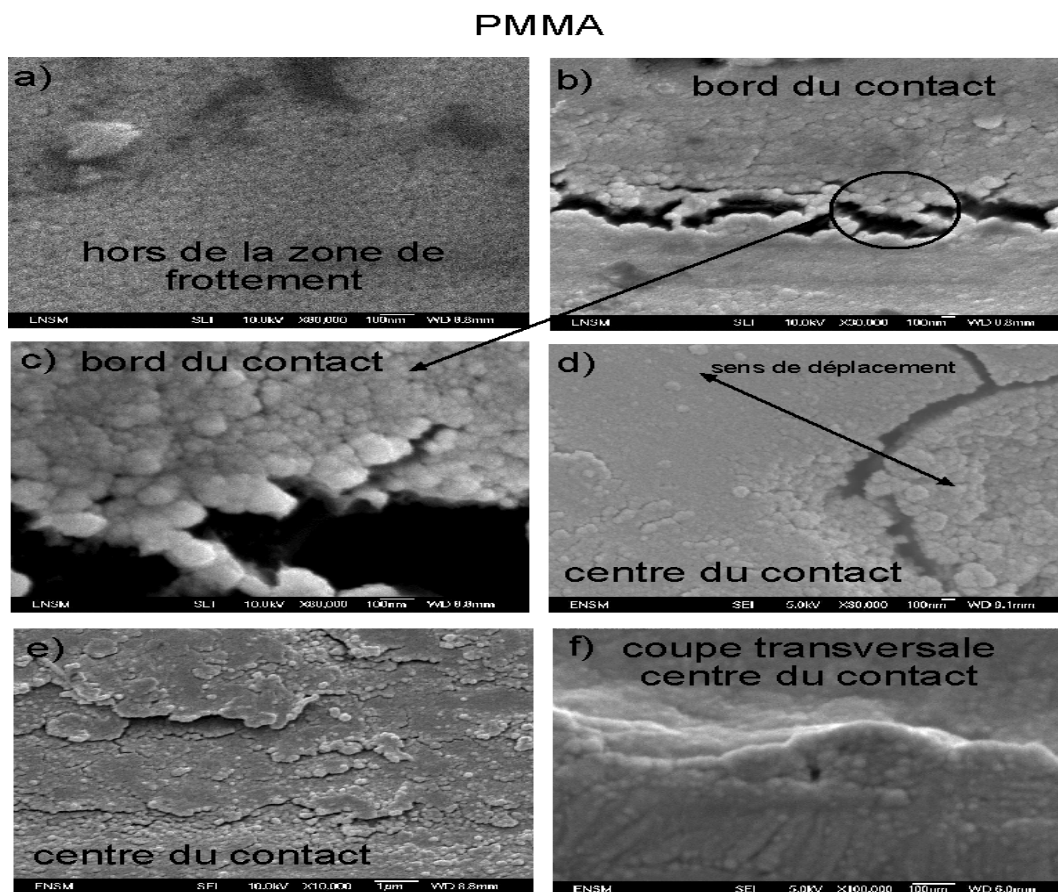


figure 102 : Images MEB-FEG du PMMA dégradé par fretting en solution de Ringer contre du 316L, $F_n = 85$ N, nombre de cycles égal à 250000, longueur du tiret blanc : 100 nm a), b), c), d), f) ; 1 μ m e).

Ensuite, les images *b)* et *c)* présentent une fissure dans le PMMA. Ce type de fissure a été observé sur d'autres échantillons de polymère. Dans les zones en frottement, le PMMA est fissuré, images *b)* et *c)*. Ces fissures permettent d'accommoder le déplacement imposé d'où la diminution de l'énergie dissipée et de l'usure. Elles ont une largeur d'environ 300 nm. L'image *d)* montre une fissure au centre du contact. L'image *e)* présente la zone centrale de la trace d'usure à plus petit grandissement. Nous observons des zones de délamination, des débris et des fissures se propageant à la surface du PMMA.

Enfin, pour terminer cette analyse de la dégradation du polymère, l'image *f)* propose une coupe transversale de la zone centrale de la trace d'usure. Sur une profondeur d'environ 200 nm, le

PMMA présente aussi les nodules observés en surface d'environ une cinquantaine de nanomètres de diamètre. La pénétration de la solution engendre donc la décohésion du PMMA sur une profondeur d'environ 200 nm.

Le PMMA forme des nodules par action de la solution de Ringer et est soumis au crazing. La forme des débris est ainsi différente de celle observée à sec. Dans ce dernier milieu, les débris avaient une forme sphérique de diamètre environ égal à 1 μm . En solution de Ringer, le PMMA peut être usé par délamination, arrachage de couches, mais aussi par génération de particules de petites tailles (diamètre inférieur à 1 μm).

iii) le ciment chirurgical

L'image a) de la *figure 103* représente la surface du ciment chirurgical n'ayant pas frotté. Une structure dendritique apparaît sur des nodules. La zone frottée du ciment chirurgical est composée de zones où les débris sont compactés et d'autres usées, image b) *figure 103*. L'image c) propose un agrandissement d'une partie du ciment usé. Nous pouvons observer des rainures qui correspondent à l'empreinte du 316L sur le ciment d'après la largeur de ces dernières. De plus, l'image d) présente une fissure d'une largeur beaucoup plus grande que les rainures de l'image c). Leur largeur est environ égale à 1 μm .

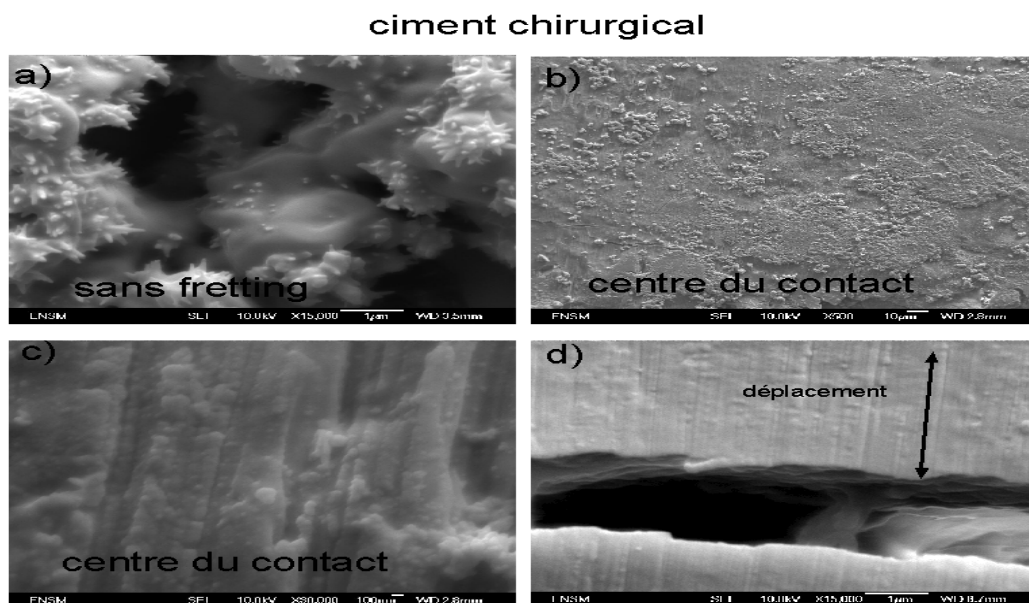


figure 103 : Images MEB-FEG du ciment chirurgical dégradé par fretting en solution de Ringer contre du 316L, $F_n = 85 \text{ N}$, nombre de cycles égal à 250000, longueur du tiret blanc : 10 μm b) ; 1 μm a) et d) ; 100 nm c).

Ces dernières observations, concernant le PMMA et le 316L, ont permis d'obtenir de nouvelles informations sur les mécanismes de dégradation des matériaux, post mortem dans le cas de ces images MEB-FEG. Le 316L présente des rainures de faible largeur dans le sens du déplacement pour le contact 316L/PMMA. Le ciment chirurgical semble provoquer des rainures de plus grande largeur que le PMMA, peut-être en raison des particules des débris d'oxydes dans les porosités et des

particules de zircone. Enfin, le ciment, en raison de la porosité et de la présence de particules de zircone, possède des fissures de grande largeur, environ 1 μm . Ces dernières peuvent expliquer l'apparition des formes de glissement partiel des cycles (q, d) observées pour le contact 316L/ciment chirurgical. Pour une même force normale, le régime de glissement peut être total ou partiel. L'apparition de ces fissures, peut permettre d'expliquer ces changements de régime de glissement.

4.1.3.2.3- Les observations *in situ* de l'endommagement

Dans un premier temps, les dégradations observées pour une force normale appliquée égale à 85 N vont être détaillées. Ensuite, nous commenterons les images obtenues pour les autres forces normales appliquées au regard des observations effectuées pour $F_n = 85 \text{ N}$.

i) $F_n = 85 \text{ N}$

La *figure 104* illustre les dégradations du contact 316L/PMMA, en solution de Ringer, pour une force normale appliquée égale à 85 N. Les différentes photos sont présentées en fonction du temps. Il convient de préciser qu'elles n'ont pas été obtenues avec le même échantillon. Elles ne représentent donc pas le même contact, elles ne sont donc pas directement superposables. En revanche, cette comparaison permet de s'assurer de la reproductibilité du phénomène entre les différents essais.

Avant le début du fretting, 0 cycle, la figure d'interférences montre que le contact reste non adhésif, décroissance de l'interfrange, et que les échantillons sont bien alignés, franges parallèles de part et d'autre du contact. Dès 500 cycles, la déformation des franges d'interférences indique une déformation du PMMA. De plus, une nouvelle morphologie de débris apparaît : nous pouvons penser que des débris d'oxydes commencent à être générés. De petites cavités dues à des bulles de gaz apparaissent, en bordure de la zone de contact ; ce gaz est probablement du dihydrogène.

A 9000 cycles, les débris d'oxydes recouvrent quasiment toute la surface de contact. Ces débris d'oxydes ne sont pas enlevés du contact car, d'après l'observation des films de dégradations, les oxydes ne sont pas déplacés par le mouvement de l'échantillon métallique. Nous pouvons constater qu'en bordure de contact, le métal est visible. Ce fait indique que les oxydes ne précipitent pas dans cette zone. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le pH commence à diminuer drastiquement pour empêcher la précipitation de ces derniers. Ces constatations peuvent faire penser à un couplage galvanique entre la zone anodique et la zone cathodique extérieure. La concentration en dioxygène est quasiment nulle dans le contact, la seule réaction cathodique devient alors la réduction des ions oxoniums. L'image obtenue après 18000 cycles de frottement montre la précipitation d'oxydes en dehors, mais proches de la zone de contact. Cette tendance est confirmée par l'image obtenue à 55000 cycles. Le métal nu est visible plutôt en bordure du contact, zone où le pH est le plus faible, en raison de la dissolution et de l'hydrolyse des ions métalliques. Des oxydes sont toujours visibles dans la zone centrale de contact, zone où le pH reste, sans doute, plus élevé.

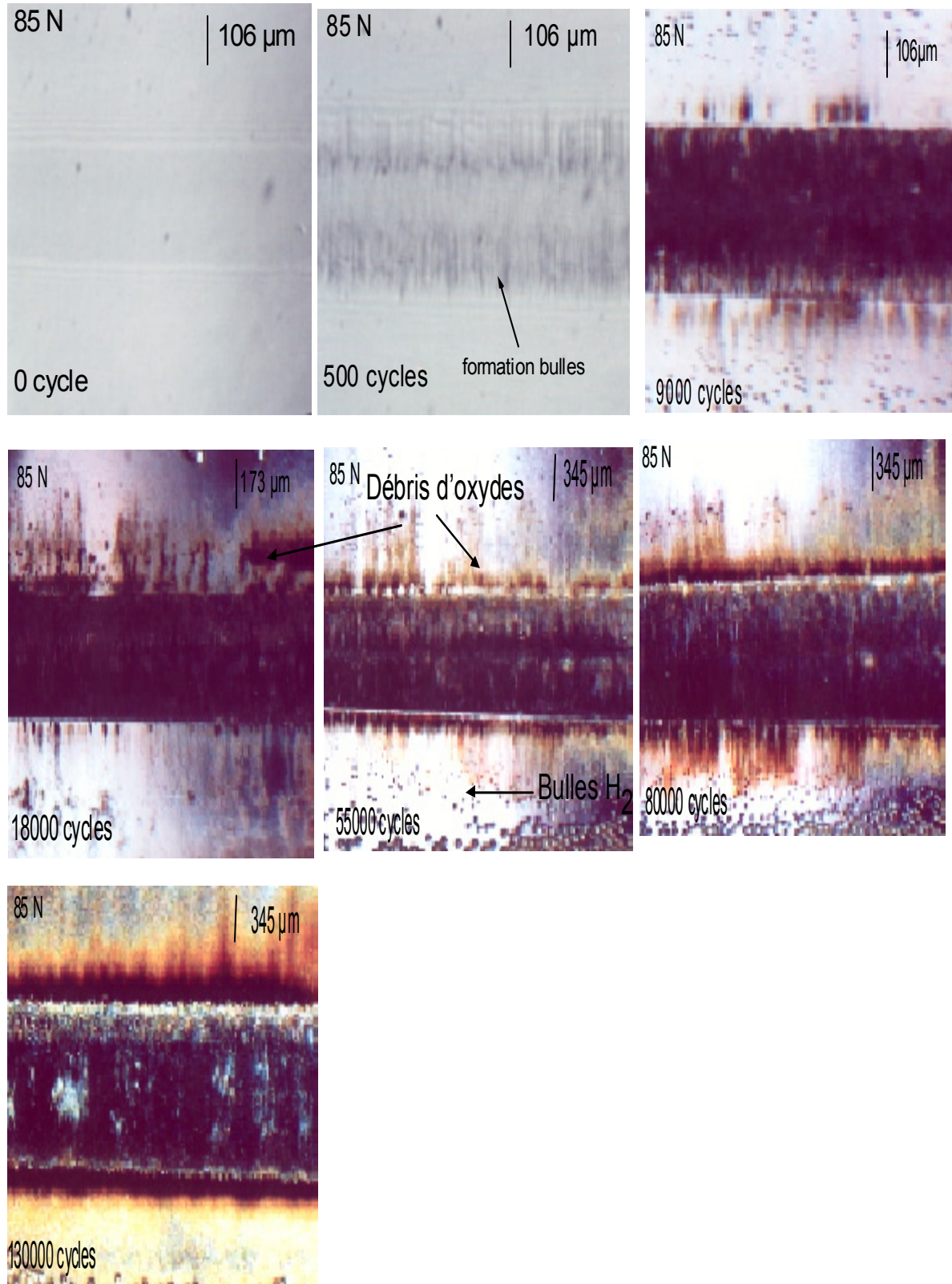


figure 104 : Evolution des dégradations durant le fretting en solution de Ringer, $F_n = 85$ N, nombre de cycles compris entre 0 et 130000, contact 316L/PMMA.

La *figure 105* propose une image agrandie du contact entre le 316L et le PMMA ayant frotté pendant 130000 cycles avec une force normale égale à 85 N. Nous pouvons constater qu'il existe deux zones de précipitation d'oxydes, l'une très proche du contact (oxydes type 1) et l'autre à 1,7 mm du bord du contact (oxydes type 2). De façon à analyser ces deux types d'oxydes, des analyses EDX, sonde disponible avec le MEB-FEG, ont été réalisées.

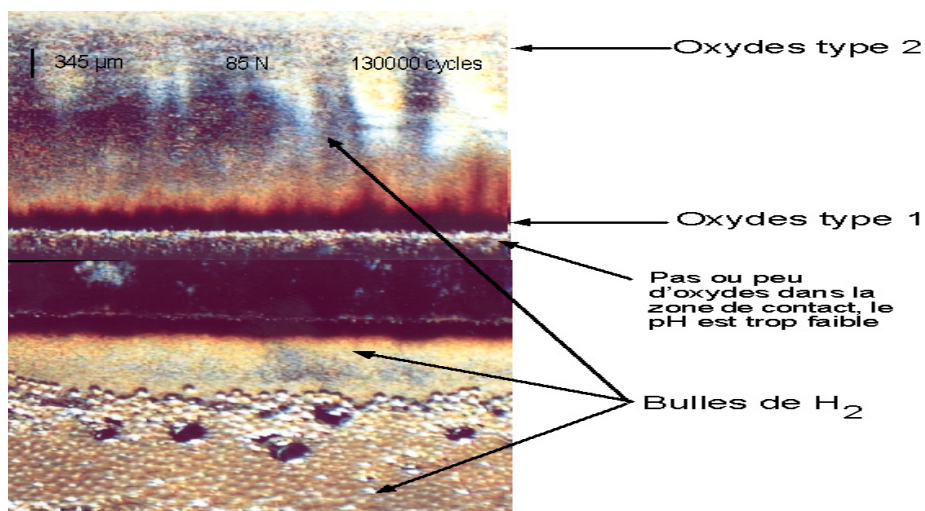


figure 105 : Image CCD de la zone de contact 316L/PMMA, $F_n = 85$ N, nombre de cycles = 130000.

La *figure 106* présente deux relevés du signal enregistré en fonction de l'énergie des électrons. Sans avoir l'intention d'effectuer une analyse quantitative en raison de la réponse non linéaire du détecteur, nous pouvons tout de même conclure que la teneur en chrome est plus importante dans les oxydes en bordure de contact que dans les oxydes se trouvant loin de la zone de contact.

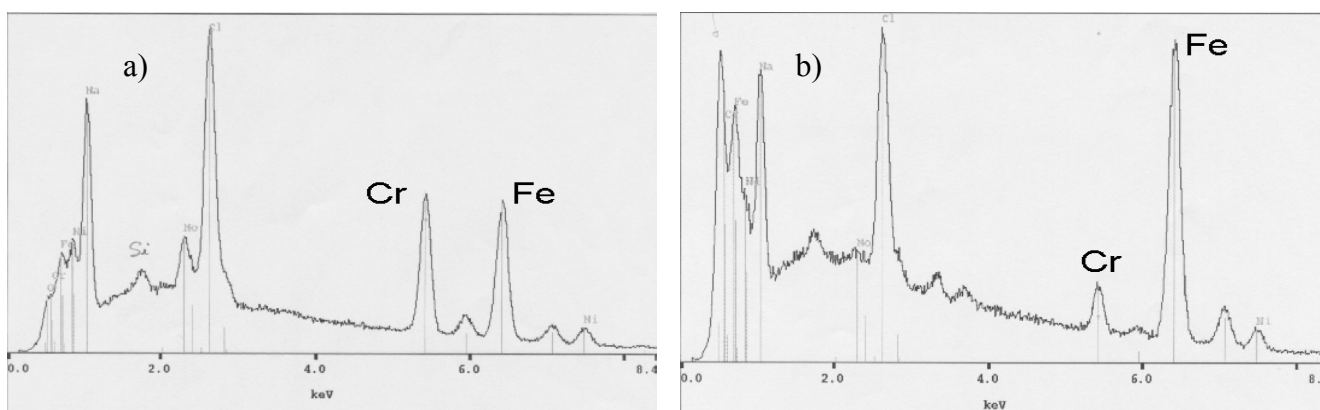


figure 106 : Résultats EDX : a) analyses des oxydes de type 1, bordure de contact ; b) analyses des oxydes de type 2, 1,7 mm à l'extérieur de la zone de contact.

Une grande teneur en chlorures est à noter. Les analyses ont été réalisées après frottement et le chlorure de sodium a cristallisé sur tout l'échantillon. L'influence du pH laisse penser que les premiers oxydes seraient plutôt constitués de chrome puisque l'oxyde de chrome (III) peut précipiter à un pH plus bas que les oxydes de fer. Les oxydes les plus proches du contact semblent être de constitution et de couleur différentes de celles des oxydes verts et rouille qui ont précipité plus loin de la zone de contact. De plus, la couleur verte des oxydes précipités présents à 1,7 mm du bord du contact est caractéristique des oxydes ferreux. Enfin, au-delà de 1,7 mm, le dioxygène est présent, ce qui permet l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques, d'où la présence d'oxydes de couleur rouille.

ii) $F_n = 42,5 ; 127,5 ; 170 \text{ N}$

Les *figures 107* et *108* présentent certaines photos 2D obtenues pour des forces normales appliquées différentes de 85 N. Elles permettent de confirmer les analyses faites à 85 N : dégagement de gaz, usure et dissolution préférentielle en bordure de contact. On peut noter, *figure 108*, pour une durée de fretting de 250000 cycles, que la largeur de contact pour une force normale égale à 127,5 N est plus grande que lorsque la force normale est égale à 170 N. Cette dernière observation va dans le même sens que les valeurs de coefficient énergétique d'usure mesurées *figure 93*. En effet, ce coefficient énergétique d'usure est le plus grand pour $F_n = 127,5 \text{ N}$.

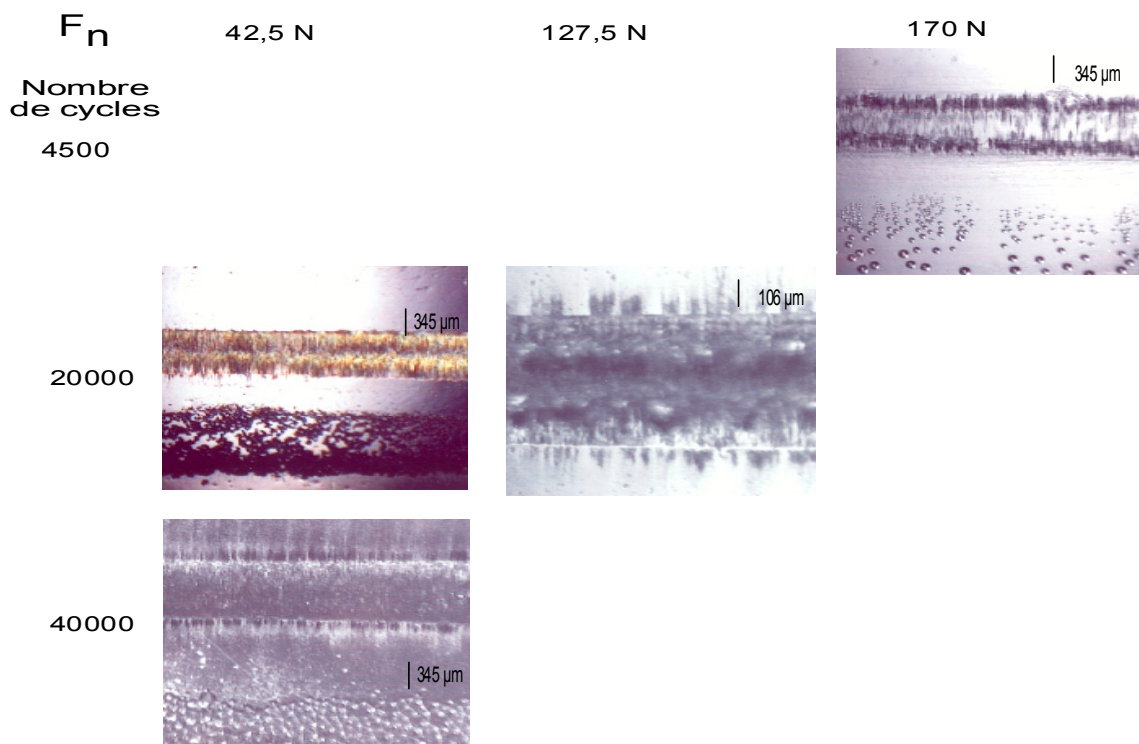


figure 107 : Images CCD de la zone de contact 316L/PMMA, $F_n = 42,5\text{N} ; 127,5 \text{ N}$ et 170 N , nombre de cycles compris entre 4500 et 40000.

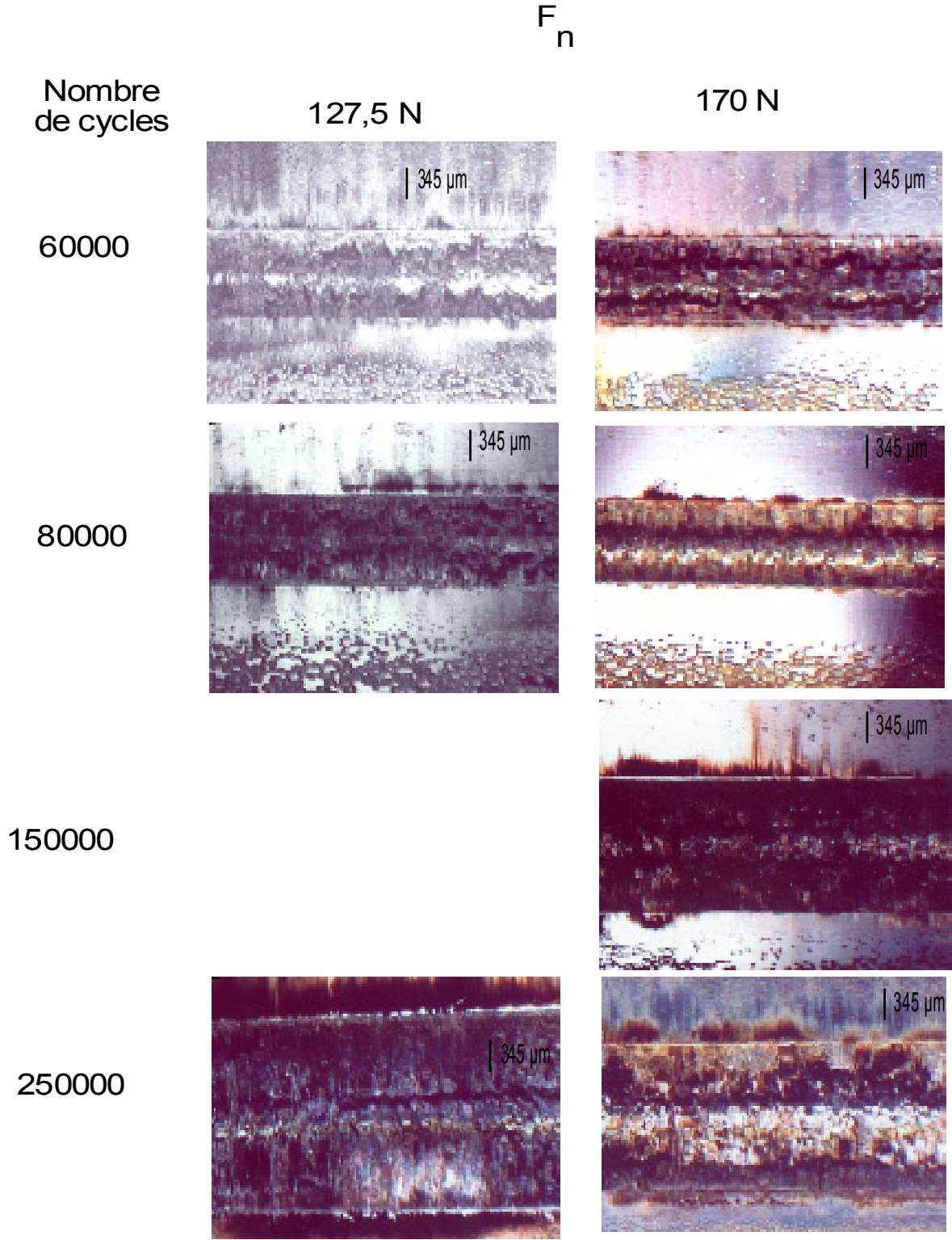


figure 108 : Images CCD de la zone de contact 316L/PMMA, $F_n = 127,5$ N et 170 N, nombre de cycles compris entre 60000 et 250000.

Dans la prochaine partie, une discussion est proposée sur les différents mécanismes qui pourraient être responsables de l'endommagement des matériaux et surtout de l'acier inoxydable. Les images 3D, celles obtenues par microscopie électronique à balayage et CCD laissent penser que plusieurs phénomènes physico-chimiques sont impliqués dans la dégradation du 316L.

4.1.3.3- Discussion des résultats expérimentaux

Nous avons pu voir les évolutions quantitatives de l'usure des matériaux soumis à des conditions de fretting en solution de Ringer. L'acier inoxydable présente d'ailleurs un coefficient d'usure, qu'il soit énergétique ou temporel, supérieur à celui du PMMA. De manière plus qualitative, des oxydes métalliques ont été observés au plus proche de la zone de contact et à environ 1,7 mm de cette dernière. De plus, le 316L présente une trace d'usure particulière en forme de 'W'. Dans cette partie, nous allons revenir sur les mécanismes pouvant expliquer les différentes observations faites dans la partie 4.1.3.2. Dans un premier temps, la chute de potentiel libre va être évoquée. Ensuite, nous proposerons un mécanisme de dégradation par dissolution, aggravée par l'effet de caverne créé par le contact, permettant d'expliquer entre autres le dégagement gazeux observé durant le fretting.

4.1.3.3.1- La chute de potentiel libre

En contact statique, le potentiel libre est constant. Le contact constitue une zone confinée qui se désaère rapidement du fait de la dissolution du métal passif. Pour un 316L en solution de Ringer, à température ambiante, ce processus est insuffisant pour déclencher un phénomène de corrosion caverneuse et l'acier inoxydable reste passif.

Concernant le contact dynamique, le frottement du PMMA sur l'acier inoxydable est suffisant pour endommager le film passif du 316L (dépassivation), ce qui accélère de façon considérable sa vitesse de dissolution. L'accélération correspondante de la réaction cathodique se produit sur les surfaces externes puisque le milieu est désoxygéné dans le contact, on peut dire qu'il existe effectivement une aération différentielle. Ceci provoque une chute de potentiel d'autant plus forte que la vitesse de dissolution du métal est grande.

4.1.3.3.2- L'effet de confinement (caverne)

Tout d'abord, l'usure préférentielle, en bordure du contact, est fortement accélérée par le couplage galvanique entre la zone cathodique extérieure aérée et la zone anodique intérieure désaérée. Ce dernier est le plus efficace en bordure de contact. Ensuite, la chute ohmique constitue un frein à la corrosion vers le centre du contact. Cette remarque permet de justifier la forme particulière en 'W' observée sur le 316L.

En ce qui concerne la réaction de réduction des ions oxoniums en solution provoquant le dégagement gazeux de dihydrogène, il convient de s'assurer que seule cette réaction cathodique est possible dans la trace d'usure. Des crevasses ont pu être modélisées entre l'acier inoxydable et du PMMA [121]. Dès que du dioxygène est injecté dans une crevasse, le dégagement de dihydrogène cesse et le potentiel remonte instantanément. Expérimentalement, nous avons constaté que le potentiel reste constant voire décroissant tout au long du fretting et surtout, que le dégagement de dihydrogène ne cesse pas. Le courant cathodique ainsi créé vient s'ajouter à la demande cathodique de la réduction de O_2 , ce qui augmente le courant anodique donc la dissolution du métal. Nous pouvons donc penser que les zones les plus profondes de la trace d'usure restent bien désaérées. D'après la forme en 'W', il existe bien un milieu confiné. Nous avons pu voir que la chute ohmique au centre est un frein à la dissolution puisqu'elle diminue la dissolution par chute du potentiel dans la zone de contact.

L'accélération de la dissolution dans le contact accélère de façon "dramatique" l'évolution de pH dans le contact, principalement par hydrolyse des cations Cr (III). L'augmentation du courant de migration électrolytique qui circule entre le contact et les surfaces extérieures, provoque par ailleurs une différence de potentiel entre l'intérieur du contact et la surface extérieure. La diminution du pH et la baisse du potentiel dans le contact rendent possibles la réduction des ions oxoniums et la formation de dihydrogène dans le contact. Si celui-ci ne forme des bulles qu'au bord du contact, c'est probablement parce que la géométrie du contact ne permet pas la formation de bulles visibles (germination impossible ou croissance limitée).

Le fait que la repassivation survient dès l'arrêt du frottement montre bien que le seul effet de caverne ne suffit pas à maintenir une corrosion active dans le contact et que la dép passivation mécanique est indispensable au maintien d'un état actif du matériau dans le contact. L'endommagement du 316L se fait donc majoritairement par dissolution. Toutefois, la présence de rayures (images MEB) dans le contact peut signifier que la corrosion produit des débris oxydés susceptibles d'endommager mécaniquement l'acier inoxydable. Ces débris devraient être riches en Cr et leur évacuation pourrait correspondre aux oxydes de type 1 de la *figure 106*. L'évacuation d'ions fer hors du contact par migration électrolytique produit une précipitation d'hydroxydes de fer plus éloignés du contact car situés sur des surfaces à plus haut potentiel et à pH plus élevé, permettant l'oxydation de fer (II) en fer (III). La *figure 109* propose un récapitulatif des réactions pouvant se produire en présence de chlorures, dans la zone confinée et sur les surfaces extérieures [122].

Enfin, la contribution du courant cathodique provenant de la réduction des ions oxoniums reste assez faible dans le volume d'usure du 316L. Toutefois, comme cette réaction se produit au fond de la trace d'usure, il n'est pas impossible que la génération de dihydrogène favorise l'endommagement de l'acier par un mécanisme d'accumulation de H_2 et de transport dans les dislocations [123,124]. Cependant, ce dernier facteur, même s'il a été abordé dans ces références, ne contribuera qu'à une très faible échelle à l'endommagement de l'acier car il n'y a pas de contraintes extérieures appliquées.

En conclusion de cette discussion, la géométrie de la trace d'usure ne permet pas de développer une corrosion cavernueuse spontanée. En revanche, le fretting, parce qu'il endommage le film passif, permet d'initier la corrosion du métal et de déclencher un effet de crevasse par la présence de la zone confinée.

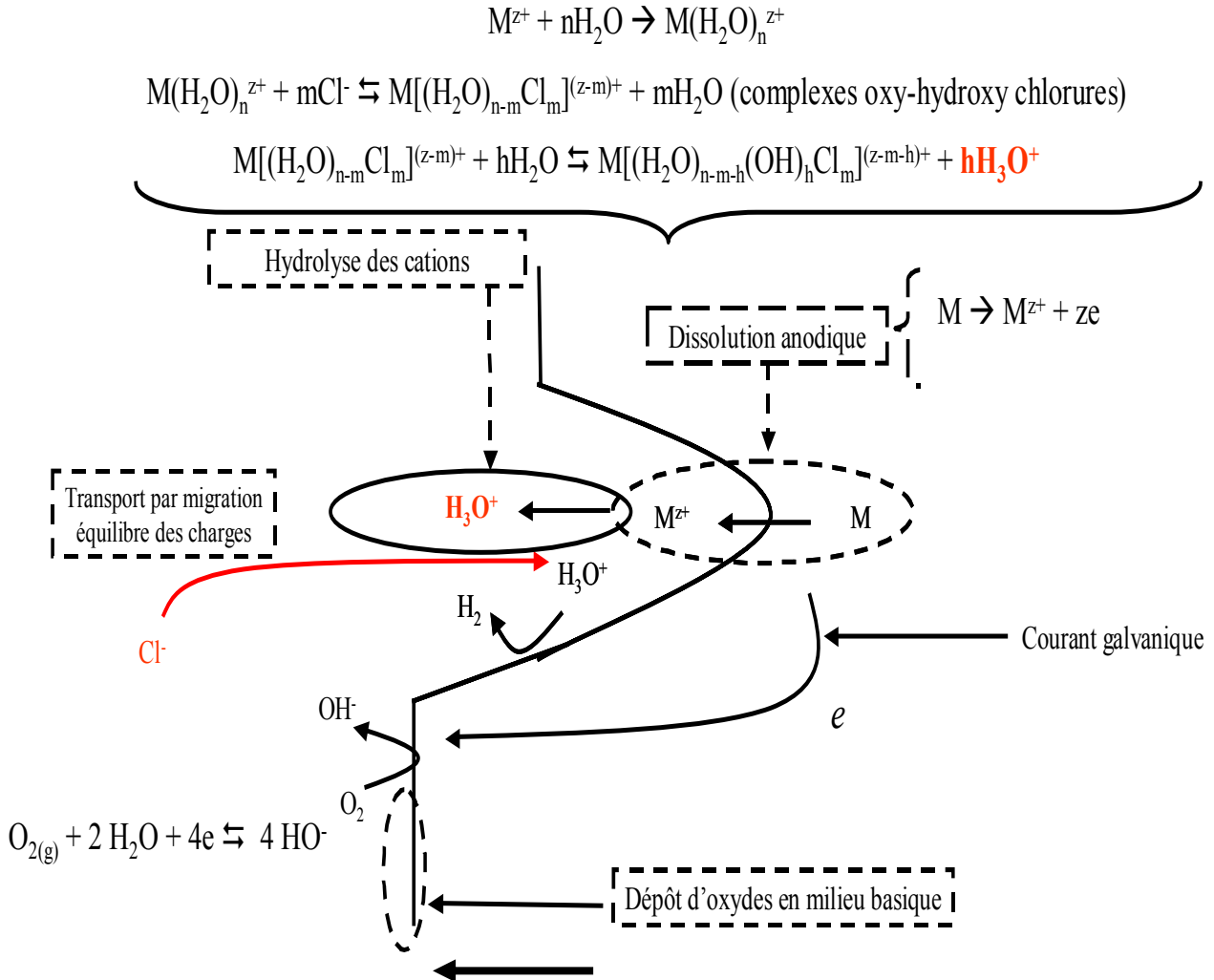


figure 109 : Principales réactions chimiques se produisant dans une crevasse.

Cette partie 4.1 concernant l'étude du fretting à potentiel libre nous a permis de mettre en évidence une usure de l'acier inoxydable qui ne se produit pas à l'air et qui est supérieure à celle du polymère. De plus, l'acier présente initialement une trace d'usure particulière en 'W' qui disparaît plus ou moins rapidement en fonction de la force normale. La *figure 110* propose un synopsis non exhaustif des résultats principaux de l'étude des contacts 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical.

Plusieurs points restent à éclaircir et nous pouvons proposer quelques investigations supplémentaires qu'il serait intéressant de mener :

→ effectuer de nouveaux essais pour tester l'influence de la fréquence du déplacement imposé sur l'usure,

→ tester l'influence du régime de glissement pour le contact 316L/PMMA car ce dernier peut être plus maîtrisé que pour le contact 316L/ciment chirurgical. Ce type d'investigation a déjà été mené pour un contact Ti6Al4V/alumine [125]. La force normale et la valeur de l'amplitude du déplacement imposé pourront varier,

→ effectuer des mesures locales de pH [126] pour pouvoir s'assurer de la diminution de cette grandeur dans la zone usée,

→ effectuer des mesures locales de potentiel [127] dans les zones les plus profondes de la trace d'usure pour évaluer l'influence de la chute ohmique,

→ étudier l'influence de la valeur du pH de la solution en travaillant avec des solutions tampons, en milieu désaéré, pour ne pas avoir la modification du milieu dans la cavité,

Dans la prochaine partie, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du potentiel imposé de l'échantillon métallique sur l'usure. De plus, grâce à un dispositif de mesures électrochimiques à trois électrodes, il devient alors possible d'enregistrer le courant. Ce dernier pourra être relié à la quantité de matière usée de l'acier inoxydable. Enfin, cette étude à potentiel imposé nous permettra d'appréhender les phénomènes de surface qui se produisent à différents potentiels comme la stabilité du film d'oxydes et les mécanismes d'adhésion entre les deux surfaces des matériaux sollicités en fretting.

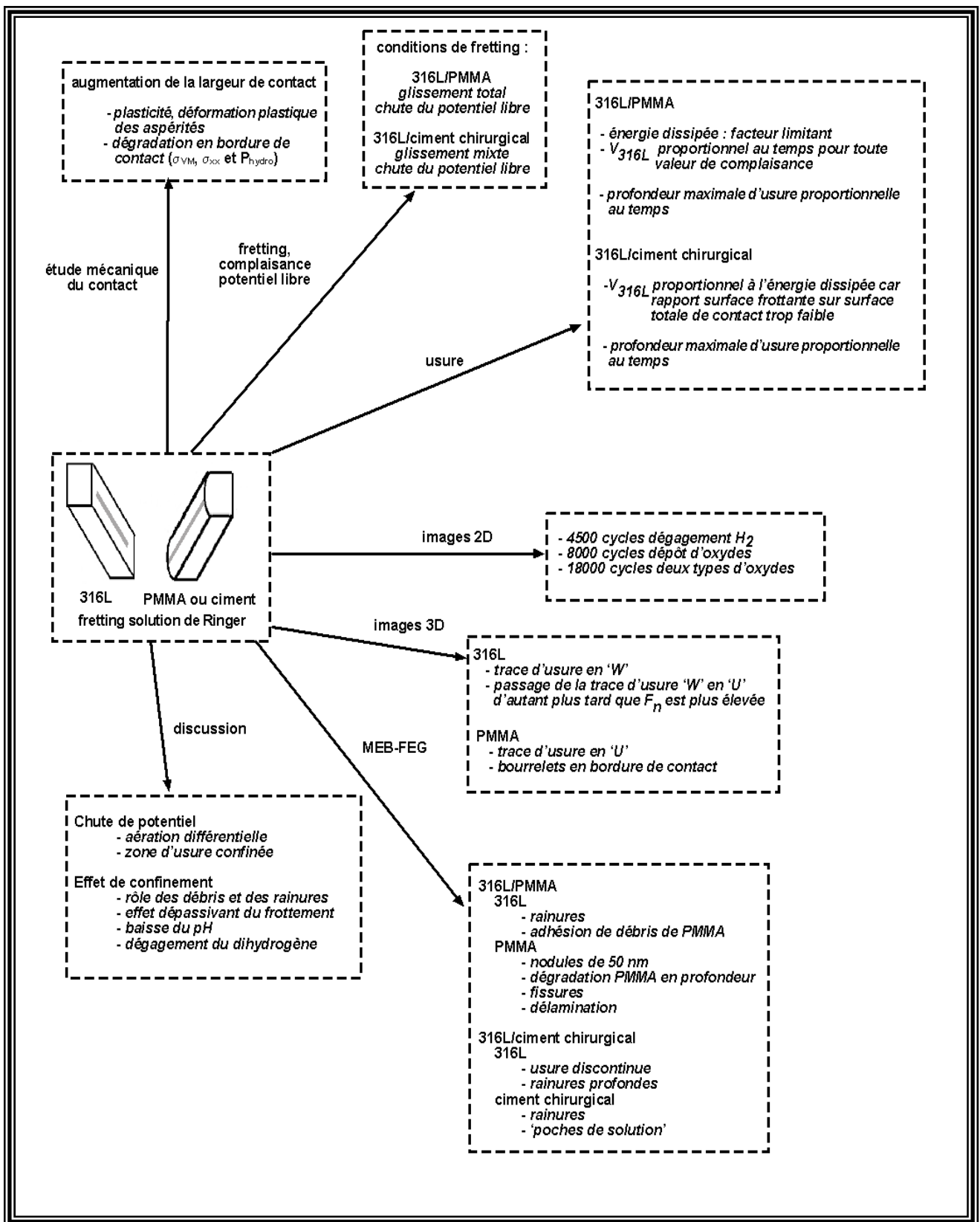


figure 110 : Résultats principaux de l'étude du fretting entre les couples 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical, en solution de Ringer, à potentiel libre.

4.2- Le fretting à potentiel imposé

Il a donc été choisi d'étudier, suite à l'étude du fretting à potentiel libre, l'influence du potentiel imposé de l'acier inoxydable. L'électrode de référence sera toujours une électrode au calomel saturé dont le potentiel est fixé, à 298 K, à +0,25 V/ESH. La solution de Ringer présente une grande conductivité. Les valeurs du *tableau 19* permettent de calculer cette dernière : $\Lambda = 0,0194 \text{ S.cm}^{-1}$ qui peut être comparée à la conductivité de l'eau pure de l'ordre de $0,1 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Expérimentalement, par mesure de la chute de potentiel lorsqu'on impose des créneaux d'intensité, la résistance entre l'électrode de référence et l'électrode de travail a été évaluée à 40Ω . Les valeurs maximales d'intensité sont de l'ordre de $200 \mu\text{A}$ donc la chute de potentiel due à la résistance de la solution ne dépasse pas une dizaine de millivolts. Elle sera donc négligée.

Espèces	Conductivité limite ionique molaire ($\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)	Concentration solution de Ringer (g.L^{-1})	Concentration solution de Ringer (mol.cm^{-3})
Na^+	50,1	3,38	$0,15.10^{-3}$
Cl^-	76,3	5,38	$0,15.10^{-3}$
H_3O^+	349,7		$10^{-9,4}$
HO^-	198		$10^{-10,6}$
K^+	73,5	0,13	$3,4.10^{-6}$
Ca^{2+}	59,5	0,06	$1,5.10^{-6}$
	(charge unique)		
HCO_3^-	44,5	0,11	$1,8.10^{-6}$

tableau 19 : Valeurs des conductivités limites ioniques molaires [128] et des concentrations des espèces présentes en solution de Ringer. Le pH est considéré comme constant, $[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} = 0,0341 \text{ mol.L}^{-1}$.

Deux types d'expériences vont être présentés : les premières ont été menées en voltampérométrie cyclique de façon à balayer des potentiels cathodiques jusqu'à des potentiels anodiques et pouvoir appréhender rapidement les phénomènes ; les secondes ont été menées à potentiel imposé constant dans des conditions que nous appellerons potentiostatiques. Dans ces dernières conditions, nous pourrions accéder aux valeurs d'énergie dissipée, aux mesures des volumes d'usure et aux images 2D et 3D pour comprendre l'évolution de l'usure.

4.2.1- Influence du potentiel imposé : voltampérométrie

En utilisant la voltampérométrie cyclique, avec une vitesse de balayage égale à 20 mV.min^{-1} , le temps des expériences est relativement court. Nous pouvons donc avoir une idée des phénomènes mis en jeu lors du fretting entre le 316L et le PMMA en suivant l'intensité et l'énergie dissipée. Toutefois, la limite à apporter à ce type d'expériences est relative à la vitesse de variation du potentiel.

En effet, si la variation est trop rapide, les temps de relaxation du système peuvent être trop longs pour que la réponse du système soit véritablement interprétable. Nous allons donc présenter les résultats obtenus qui nous ont paru interprétables avec les limites qu'implique une méthode dynamique de mesures. Des essais ont été menés avec des sauts périodiques de potentiel. Ils ne seront pas présentés car ils donnent des résultats identiques.

4.2.1.1- Influence du fretting sur la densité de courant

4.2.1.1.1- Rôle de la vitesse de balayage

La *figure 111* présente les courbes de polarisation, en solution de Ringer, de l'acier inoxydable 316L inséré dans le montage de fretting et en contact avec le PMMA. Nous pouvons constater que plus la vitesse de balayage est grande et plus la densité de courant est grande notamment pour les potentiels anodiques. Il a donc été choisi de travailler, pour appréhender l'influence du fretting, à la vitesse de balayage la plus faible, soit $20 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ pour obtenir le courant le plus proche des conditions stationnaires.

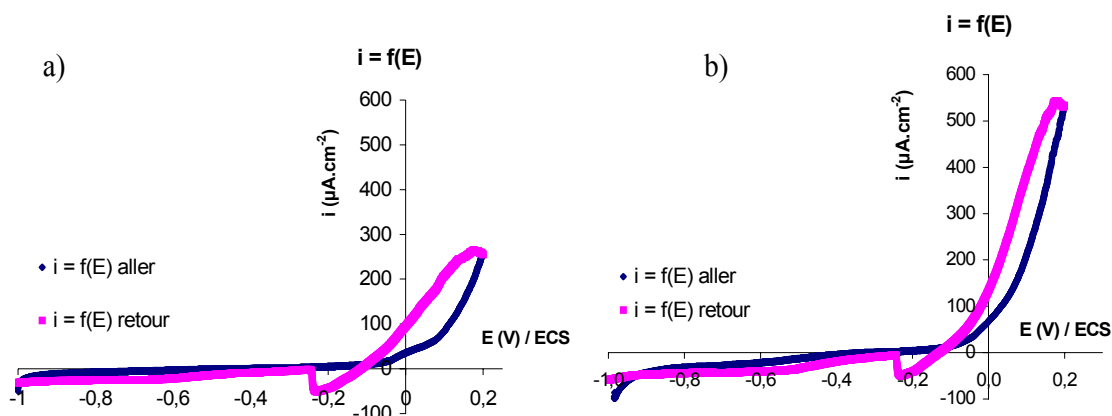


figure 111 : a) Courbe $i = f(E)$, vitesse de balayage $20 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, sans fretting, potentiel du 316L ;
 b) Courbe $i = f(E)$, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, sans fretting, potentiel du 316L.

Concernant les différents domaines de ces courbes, le palier passif se situe entre -200 mV et -500 mV/ECS . La réduction du dioxygène intervient entre -500 mV et -1000 mV sous la forme d'un palier relatif au courant limite atteint en raison de la diffusion. Pour des potentiels inférieurs à -1000 mV , la réduction de l'eau commence. Enfin pour des potentiels supérieurs à -200 mV , l'oxydation du métal produit un courant positif croissant. Il convient de remarquer que, lors de la courbe retour, la densité de courant anodique continue à augmenter. Ce fait laisse penser qu'une corrosion localisée se produit sur l'échantillon métallique. En effet, des traces de corrosion ont pu être observées juste à la jonction entre le métal et le vernis utilisé pour isoler l'échantillon.

Des ions Fe^{3+} sont ainsi produits à la surface du matériau. Ces ions se complexent rapidement avec des molécules d'eau, peuvent s'adsorber à la surface de ce dernier grâce à la présence de groupements hydroxyles à la surface du métal et former un oxyde de fer. Cette dernière remarque nous permet de commenter, lors du balayage retour, le pic observé. Il correspond certainement à la réduction de Fe (III) comme la goethite en Fe (II) puisque le potentiel imposé décroît.

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'influence du fretting sur ces courbes de polarisation.

4.2.1.1.2- Rôle du fretting

La *figure 112* présente, pour une vitesse de balayage égale à $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, deux courbes de polarisation obtenues sans et avec fretting. La *figure 113* présente la différence de densité de courant en fonction du potentiel tracée d'après les résultats de la *figure 112*.

Le palier passif n'est pas modifié. En revanche, pour des potentiels supérieurs à environ -300 mV/ECS , le courant anodique augmente en raison de la destruction de la couche d'oxydes du 316L et des conditions locales favorables à la dissolution.

La courbe retour présente un courant anodique encore plus important, *figure 112*. La surface endommagée de l'acier inoxydable est plus grande que pendant le balayage aller, donc la dissolution est plus importante.

A potentiel variable, nous avons voulu examiner les variations de l'énergie dissipée au cours du temps.

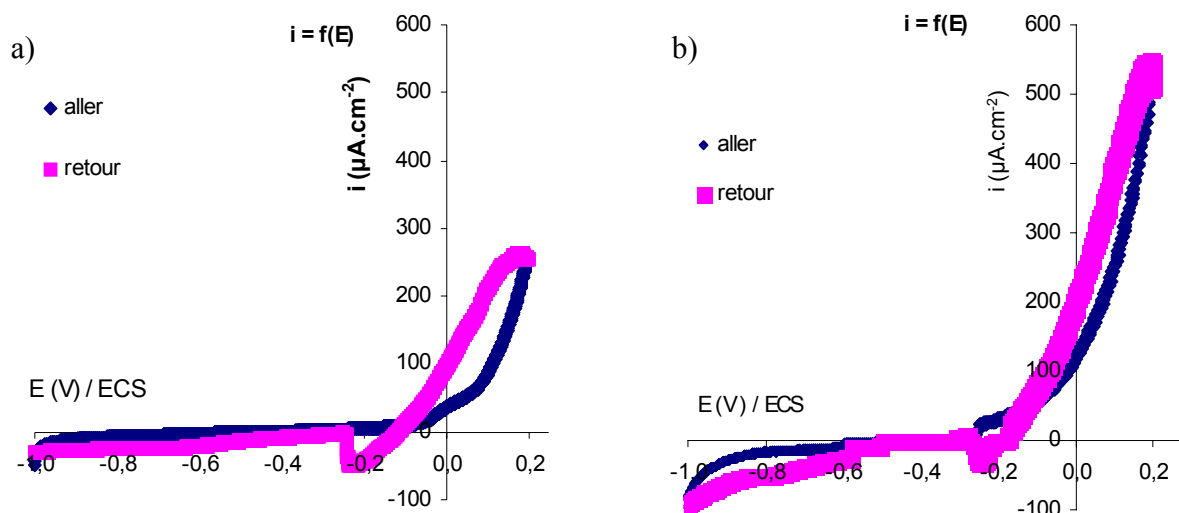


figure 112 : a) Courbe $i = f(E)$, vitesse de balayage $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, sans fretting ;
 b) Courbe $i = f(E)$, vitesse de balayage $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, avec fretting : $F_n = 85 \text{ N}$,
 $d = \pm 40 \text{ } \mu\text{m}$, fréquence = 1 Hz .

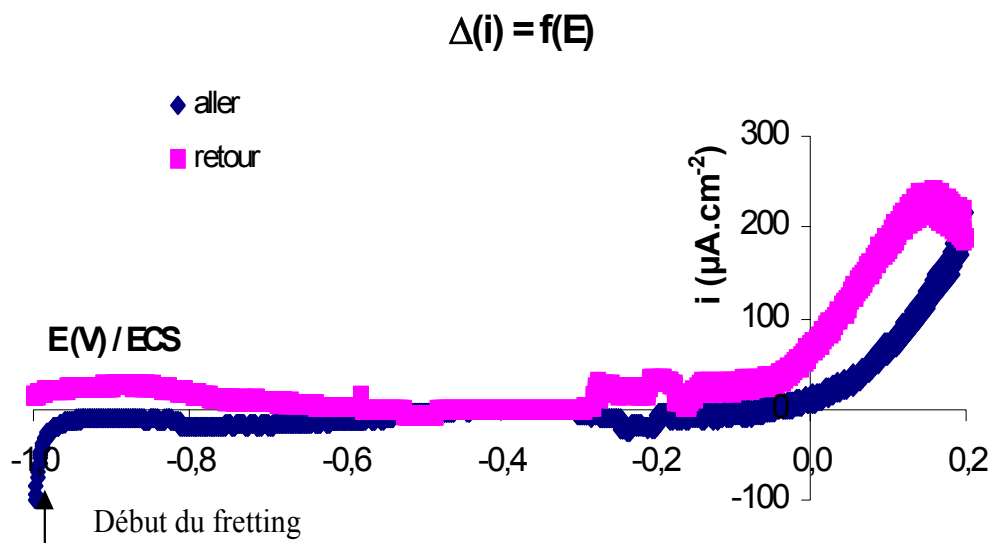


figure 113 : Différence de densités de courant entre celles obtenues pendant le fretting et celles sans fretting en fonction du potentiel imposé, vitesse de balayage $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.1.2- Suivi de l'énergie dissipée et du coefficient de frottement

La *figure 114* présente la variation de l'énergie dissipée durant le fretting lorsque le potentiel imposé varie linéairement avec un gradient égal à $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Tout d'abord, les variations sont reproductibles, ce qui signifie que le potentiel de l'acier inoxydable a bien une influence sur les conditions de frottement. La *figure 115* confirme que le coefficient de frottement suit les mêmes variations. L'énergie dissipée est ainsi maximale lorsque le potentiel imposé est compris entre -300 mV et -800 mV/ECS . Pour des potentiels supérieurs ou inférieurs, l'énergie dissipée diminue.

De façon assez analogue à ce que nous avons observé, Brigham [129] a montré que le couple de friction d'une bille d'acier inoxydable 302 contre trois autres billes de même composition passe par un maximum pour des valeurs de potentiels allant de -400 mV à -600 mV par rapport à une électrode au calomel saturé. La variation du couple de friction correspond dans nos expériences à la variation de l'énergie dissipée ou du coefficient de frottement. L'auteur de ces expériences a attribué la variation observée du couple de friction à l'influence des charges de surface.

Dans notre cas, il existe donc trois domaines : le premier est cathodique où le potentiel est inférieur à -800 mV/ECS , le deuxième correspond au palier passif entre -800 mV et -300 mV puis le troisième est représentatif des potentiels supérieurs à -300 mV . En polarisation cathodique, premier domaine, le dioxygène (et éventuellement le proton) est réduit, il se forme alors des ions hydroxydes à la surface du matériau. La concentration en ions et le pH augmentent dans la zone de contact. En

polarisation anodique, troisième domaine, la surface métallique devient positive, la dissolution augmente la concentration en ions dans la zone de contact et le pH y diminue fortement. Il apparaît donc que les charges de surface passent par un minimum lorsque le potentiel varie de -1000 à 0 mV/ECS.

Nous allons aborder, dans la prochaine partie, la constitution et le potentiel de l'extrême surface de l'acier inoxydable.

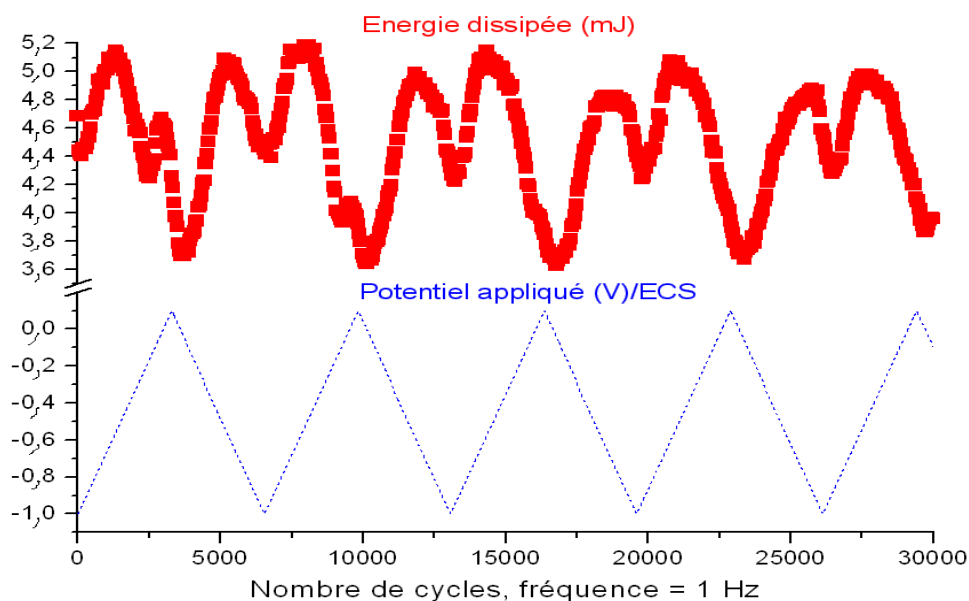


figure 114 : Energie dissipée en fonction du potentiel appliqué.

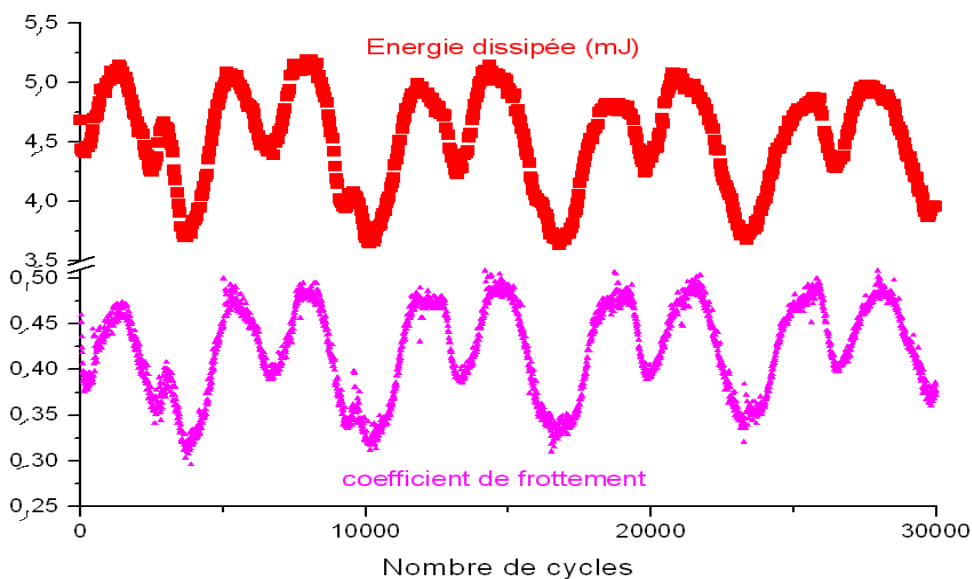


figure 115 : Energie dissipée et coefficient de frottement lorsque le potentiel varie, vitesse de balayage = 20 mV.min⁻¹, balayage aller et retour.

4.2.1.3- Discussion des résultats

4.2.1.3.1- La double couche de Helmholtz

La structure modèle d'une électrode est appelée double couche de Helmholtz. Certains ions sont adsorbés à la surface de l'électrode. Ils peuvent être positifs ou négatifs ; le type de forces mises en jeu est d'ailleurs plutôt dispersif que de type coulombien. Le plan de Helmholtz interne, PHI, *figure 116 a*), représente le lieu des centres des ions adsorbés, le plus souvent des anions. Ensuite, une couche formée de cations et de molécules de solvant forme le plan externe de Helmholtz, PHE.

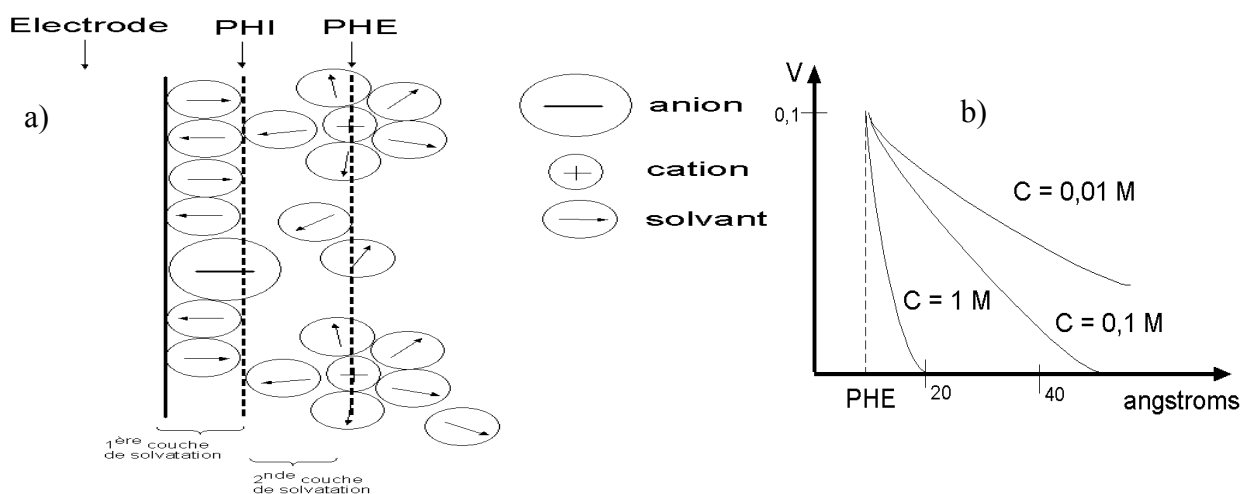


figure 116 : a) Double couche de Helmholtz, PHI ; plan de Helmholtz interne, PHE ; plan de Helmholtz externe ; b) Variation du potentiel de la couche diffuse en fonction de la concentration en soluté.

Enfin, la couche diffuse, au-delà de ce plan, est constituée d'ions de moins en moins soumis à l'influence du potentiel de surface. La tension absolue de l'électrode est donc la somme de trois termes : $\Delta\phi = \Delta\phi_S + \Delta\phi_H + \Delta\phi_G$ correspondant respectivement au potentiel de surface, au potentiel de Helmholtz et au potentiel de Gouy-Chapman. La couche diffuse est appelée aussi la couche diffuse de Gouy-Chapman. En fonction de la répartition des charges, la différence de potentiel entre une électrode et une électrode de référence, $E = \Delta\phi - E_{ref}$, peut donc varier et réciproquement [130,131].

La *figure 116 b*) présente la variation du potentiel de la couche diffuse en fonction de la distance de la surface de l'électrode. Nous pouvons voir qu'avec des solutions concentrées, l'épaisseur de la couche diffuse est faible, *figure 116 b*). D'après la concentration de la solution de Ringer, on peut déduire que la couche diffuse s'étend sur environ 5 nm [130]. Lors du fretting, on peut penser que cette répartition de la couche diffuse peut jouer un rôle dans les mécanismes d'interaction.

4.2.1.3.2- Effet du potentiel entre deux surfaces

Lorsque deux matériaux se rapprochent, les doubles couches vont interagir. La *figure 117 a)* présente la répartition du potentiel lorsque deux surfaces planes se rapprochent. Deux types de forces s'appliquent sur chaque volume élémentaire : les forces électrostatiques et une autre force de pression assurant l'équilibre des charges dans ce volume élémentaire.

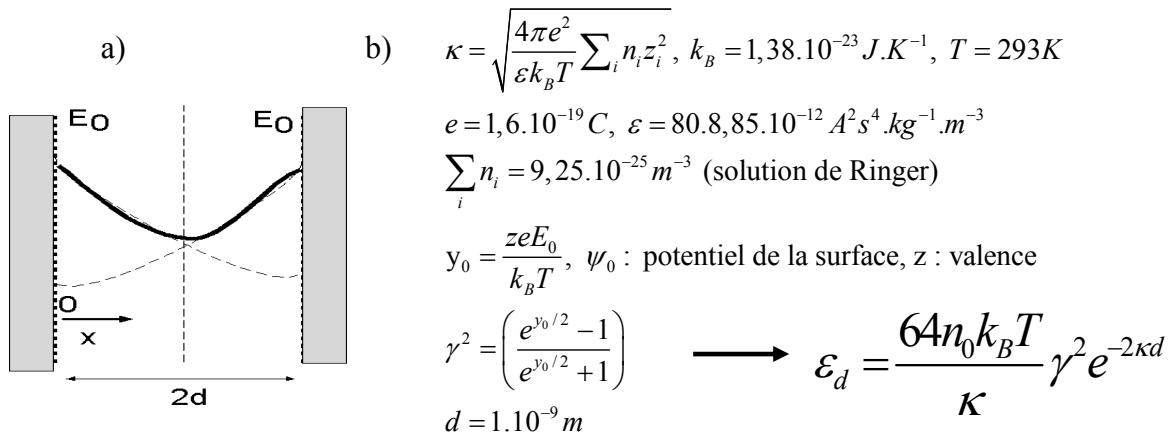


figure 117 : a) Interaction entre deux doubles couches ; b) Expression de l'énergie potentielle (J.m^{-2}) dans le cadre des interactions faibles [132].

La composante, à la position x , de la force de pression par unité de volume, est de la forme : $F_x = -\frac{dp}{dx}$; p : pression, x : position . La force électrique par unité de volume est donnée par le produit de la densité volumique de charges, ρ^* , avec le champ électrique : $F_{el} = -\rho^* \frac{d\psi}{dx}$; ψ : tension entre les deux plaques . La somme de ces deux forces est ainsi nulle à l'équilibre. Grâce à l'équation de Poisson, $\frac{d\psi^2}{(dx)^2} = -\frac{\rho^*}{\epsilon}$ et après une intégration, la condition d'équilibre peut s'écrire : $[p - \left(\frac{\epsilon}{2}\right)\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2] = \text{constante}$. La contribution du champ électrique est appelée la pression de Maxwell. D'après l'équation précédente, nous pouvons obtenir p en fonction de ψ , puis ψ peut être exprimé en fonction de la distance entre les deux plans en interaction. La *figure 117 a)* montre la symétrie de la répartition du potentiel. Au point médian, $\frac{d\psi}{dx}$ est nulle. La constante est donc égale à p_d . De plus, d'après les résultats de la répartition des charges dans la couche diffuse en fonction du potentiel [132], il est possible de déterminer l'expression $p_d(\text{centre du contact}) - p_0(\text{pression de référence}) = 2k_B T n_\infty (\cosh(ze\psi_d / k_B T) - 1)$. Le cosinus hyperbolique peut être exprimé avec les premiers termes de la série correspondante, en considérant que ψ_d est relativement grand. Enfin, le

potentiel total, au point médian, peut être calculé en additionnant les potentiels de chacune des surfaces en regard, ce principe de superposition est valable si les surfaces sont assez éloignées. Finalement, en reprenant les résultats de la répartition des charges dans la double couche donnés (*figure 117 b*), il devient alors possible de déterminer l'expression de l'énergie de répulsion, ε_d , en considérant qu'elle est nulle à l'infini.

Certes, les hypothèses permettant ce calcul (distance entre plans et force ionique de la solution) ne sont pas nécessairement satisfaites dans le contact mais il permet néanmoins de calculer des ordres de grandeur des énergies de répulsion et de les comparer à l'énergie mécanique mise en jeu par la force normale appliquée.

Le calcul numérique donne une valeur de $\varepsilon_d = 0,008 \mu\text{J}$ pour une surface de contact égale à 6.10^{-6} m^2 , ψ_0 égal à 200 mV, et d égale à 1 nm (valeur minimale limite de la distance entre les deux plans en interaction). Le travail de la force normale, 85 N, sur une distance comprise entre 1 nm (peu probable en raison de la rugosité du 316L) et 10 nm, est égal à 0,085 et 0,85 μJ . Nous pouvons constater que l'énergie de répulsion due aux doubles couches est faible par rapport au travail de la force normale, sauf à supposer un effet sur des distances inférieures au nanomètre. De plus, la variation de ε_d en fonction de n_i présente un maximum aux alentours de n_i égal à $1,5.10^{25} \text{ m}^{-3}$. Au-dessus de cette valeur, la courbe est décroissante, signifiant que si n_i est croissant, l'énergie de répulsion diminue. Ce résultat va à l'encontre des hypothèses faites au paragraphe 4.2.1.2. La simple répulsion des surfaces liées à la présence de charges, dans la double couche, ne semble donc pas de nature à expliquer l'effet observé du potentiel sur l'énergie dissipée. Comme la hauteur moyenne des pics de rugosité du 316L est de l'ordre de 50 nm, la composante du frottement correspondant à l'abrasion ne peut être diminuée de 20 %, ordre de grandeur de la diminution de l'énergie dissipée. Toutefois, un calcul mené pour des valeurs de concentration 100 fois plus faibles [133] montre que l'énergie de répulsion a une influence importante pour ces domaines de concentration. Nous proposons, pour appréhender ce phénomène, de travailler à l'avenir avec des solutions ne contenant qu'un seul électrolyte, de façon à pouvoir corréler les valeurs d'énergie dissipée mesurées expérimentalement et celles que l'on peut calculer par la présence des charges électriques en surface.

4.2.1.3.3- Effet d'autres contributions

Nous allons tenter d'estimer la contribution de la pression osmotique (détermination par analogie avec la loi des gaz parfaits) uniquement due à la différence de concentration dans la double couche. On peut penser qu'une différence de concentration existe entre la surface de la couche d'oxydes et l'extérieur de la double couche. Si, dans cette zone, un gradient de concentration existe, une pression osmotique peut s'exercer. Si la concentration en ions varie de 10^{-1} à 1 mol.L^{-1} , la différence de pression est estimée à 2,5 MPa. La force normale, ramenée à la surface de contact, est alors égale à 15 N, valeur à comparer avec la force normale appliquée égale à 85 N. La force normale

réelle est donc plus faible que celle appliquée. Cette simple évaluation permettrait de justifier l'évolution de l'énergie dissipée en fonction du potentiel.

Cependant, étant donnée la hauteur moyenne des pics du 316L et comme l'effet de la pression osmotique ne peut s'exercer que sur quelques nanomètres, nous sommes confrontés au même problème qu'au paragraphe précédent. De façon à pouvoir limiter l'influence de la rugosité, il faudrait que la surface du 316L soit polie par la dissolution et permette une interaction très proche entre les surfaces.

Enfin, l'adsorption d'espèces chargées sur les couches d'oxydes peut modifier le régime hydrodynamique dans le processus de fretting. Il serait intéressant de mener des investigations pour tenter d'isoler et de déterminer le type de régime de lubrification en fonction de la densité surfacique de charges. En travaillant, par exemple, à pH et force ionique imposés, il serait possible de contrôler la densité surfacique de charges et de tracer une courbe de Stribeck [134]. Nous ajouterons enfin que, comme la dissolution est importante, la quantité de troisième corps est importante ce qui peut faciliter aussi la lubrification donc la diminution de l'énergie dissipée. Des investigations sont à mener, à l'avenir, autant bibliographiques qu'expérimentales, pour déterminer le phénomène prépondérant permettant d'expliquer un écart d'énergie dissipée de l'ordre de 20%, lorsque le potentiel appliqué varie.

Enfin, comme le potentiel a une influence sur la valeur de l'énergie dissipée, une nouvelle carte de fretting pourrait être définie avec une troisième variable qui serait la valeur du potentiel imposé. De nouvelles investigations pourront donc être entreprises pour tracer ces cartes de fretting et déterminer les transitions de régime de glissement en fonction de F_n , d et du potentiel appliqué.

4.2.2- Influence du potentiel : essais potentiostatiques

La *figure 118* présente les essais effectués en conditions potentiostatiques : l'énergie dissipée et la densité de courant ont été enregistrées et reliées à la morphologie du contact et à la quantification de l'usure.

4.2.2.1- Energie dissipée en fonction du potentiel imposé

Les variations de l'énergie dissipée en fonction du potentiel vont suivre la même tendance que précédemment. Toutefois, nous allons voir que l'énergie va varier au cours du temps pour une même valeur de potentiel. Un commentaire plus précis va être proposé pour chaque valeur de potentiel imposé croissant, de -1000 mV à 0 mV/ECS. Ce domaine a été choisi car il regroupe les trois domaines isolés lors de l'étude voltampérométrique correspondant à trois comportements différents. Suivant la matrice d'essais choisie, *figure 118*, nous pouvons aussi nous assurer de la reproductibilité des résultats. Tous les résultats sont visibles *figure 119*.

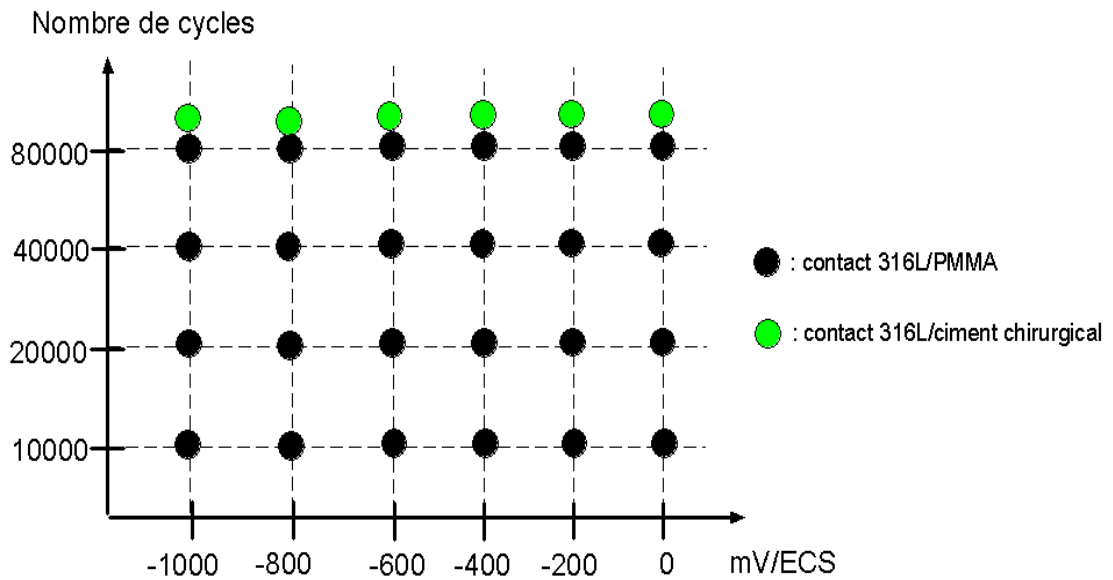


figure 118 : Plan d'expériences à potentiel imposé ; méthode stationnaire ; fretting : $F_n = 85 \text{ N}$, $d = \pm 40 \mu\text{m}$, fréquence = 1 Hz ; couple de matériaux : 316L/PMMA, 316L/ciment.

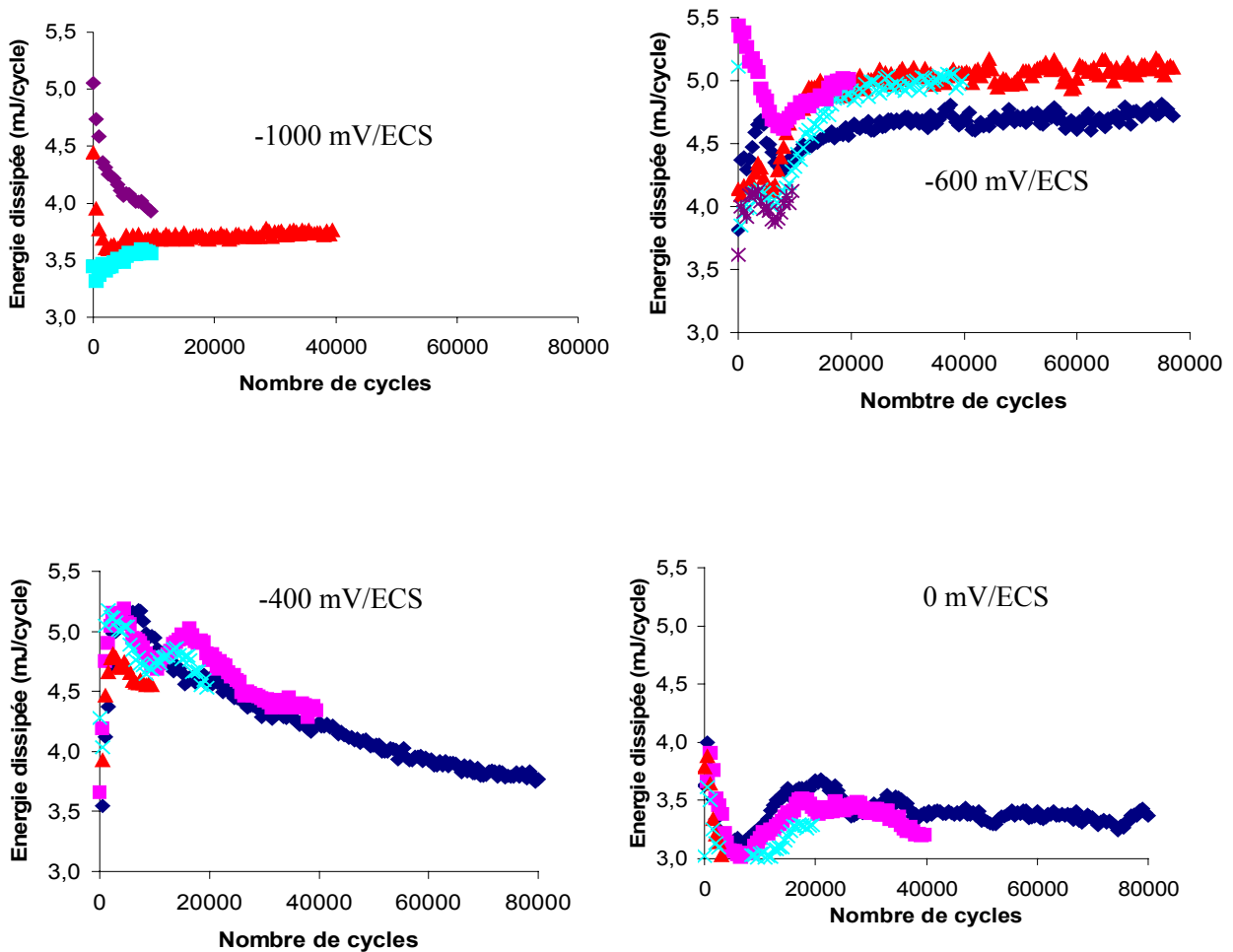


figure 119 : Énergie dissipée par cycle enregistrée lors de fretting à potentiel imposé/ECS pour le couple de matériaux 316L/PMMA.

A -1000 mV/ECS, l'énergie dissipée est inférieure en moyenne à 4 mJ par cycle. Deux courbes posent problème où l'énergie dissipée peut être égale à 5 mJ en tout début d'essai.

A -600 mV, l'énergie dissipée est voisine de 5 mJ par cycle. Nous pouvons constater que l'énergie est plus élevée que pour les potentiels adjacents.

A -400 mV, l'énergie est rapidement décroissante.

A 0 mV, l'énergie dissipée est reproductible, nous pouvons émettre l'hypothèse que la dissolution métallique est homogène.

Entre -600 mV et -400 mV, semble se produire une transition du comportement : l'énergie à -600 mV est plus élevée que celle à des potentiels adjacents étudiés. Rappelons, par ailleurs, que le potentiel libre est voisin de -450 mV lors du fretting.

Dans la partie suivante, nous allons présenter et discuter l'évolution quantitative de l'usure en fonction du potentiel imposé.

4.2.2.2- Evolution quantitative de l'usure

Nous allons présenter, dans un premier temps, la variation du volume d'usure et de la profondeur maximale d'usure en fonction du potentiel imposé, du temps ou de l'énergie dissipée.

4.2.2.2.1- Variation de l'usure du 316L et du PMMA en fonction du potentiel

i) Coefficients d'usure

Les *figures 120 et 121* présentent les coefficients énergétiques et temporels d'usure du 316L et du PMMA. Les coefficients de corrélation sont donnés lorsque le nombre de points expérimentaux est supérieur ou égal à 3. Des mesures supplémentaires devront être menées pour compléter ces valeurs. Nous pouvons toutefois dégager certaines tendances.

En ce qui concerne le 316L, les coefficients d'usure sont minima pour le potentiel imposé égal à -600 mV, d'après les valeurs choisies dans la matrice d'essais. L'énergie dissipée est la plus importante au voisinage de cette valeur de potentiel, tendance confirmée, *figure 119*. Si le volume d'usure du 316L est le plus faible pour -600 mV/ECS, il est légèrement supérieur pour -800 mV/ECS et -400 mV/ECS et nettement plus grand pour des valeurs de potentiel imposé anodique.

Concernant le PMMA, les coefficients énergétiques et temporels d'usure, *figure 120 et figure 121*, en fonction du potentiel, sont sensiblement constants. Une diminution semble toutefois se produire pour le potentiel le plus anodique en raison sûrement de la génération du troisième corps lors de la dissolution métallique.

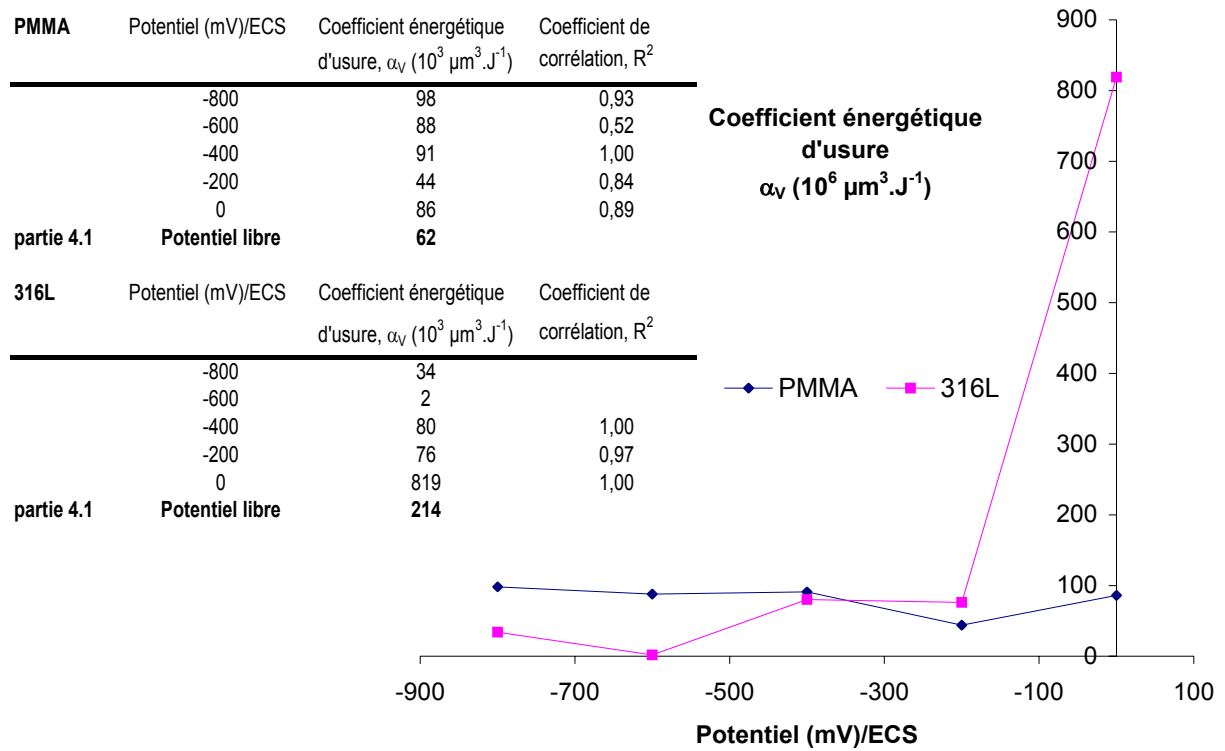


figure 120 : Coefficient énergétique d'usure du PMMA et du 316L en fonction du potentiel imposé ; le tableau de points permet une comparaison avec les valeurs trouvées à potentiel libre.

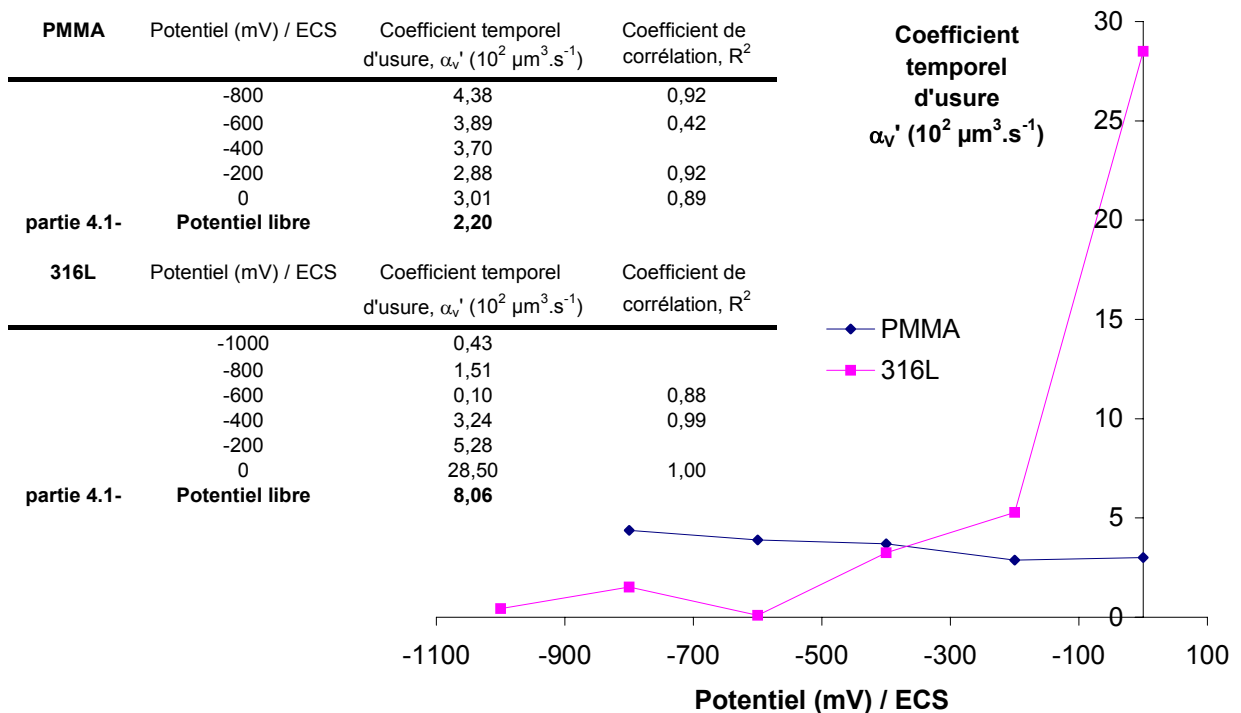


figure 121 : Coefficient temporel d'usure du PMMA et du 316L en fonction du potentiel imposé ; le tableau de points permet une comparaison avec les valeurs trouvées à potentiel libre.

ii) discussion

Pour l'acier inoxydable 304 dont la teneur en chrome est proche de celle du 316L, le potentiel égal à -500 mV/ECS correspond au minimum de charges transportées à travers le film passif [135]. La couche d'oxydes possède ainsi peu de charges de surface et le milieu local, dans le contact, n'évolue pas ou très peu. Le fait d'être à bas potentiel et cette faible quantité de charges à la surface pourraient expliquer une dissolution minimale sans appel visible de courant, donc un volume d'usure et une profondeur d'usure mesurés minima. Enfin, l'évolution temporelle montre que le volume d'usure et la profondeur maximale d'usure augmentent très rapidement pour le 316L, figures 121 et 122 en fonction du potentiel imposé.

PMMA				PMMA			
Potentiel (mV) / ECS	Profondeur d'usure		Coefficient de d'usure, α_v ($10^{-4} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Coefficient de d'usure, α_e ($\text{nm}\cdot\text{J}^{-1}$)	Coefficient de	Coefficient de	Coefficient de
	Coefficient temporel	Coefficient de					
-1000	0,98			17			
-800	0,17	0,93		4	0,78		
-600	1,07	0,72		28	0,72		
-400	0,75	0,99		18	0,98		
-200	0,97	0,85		16	0,95		
0	0,36	0,79		11	0,78		
partie 4.1- Potentiel libre				13	0,93		

316L			
Potentiel (mV) / ECS	Profondeur d'usure		Coefficient de d'usure, α_v ($10^{-4} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
	Coefficient temporel	Coefficient de	
-1000	0,01		
-800			
-600			
-400	0,40	1,00	
-200	1,09	0,97	
0	1,77	0,93	
partie 4.1- Potentiel libre	0,62	0,93	

Coefficient de variation de la profondeur en fonction du temps α_v ($10^{-4} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

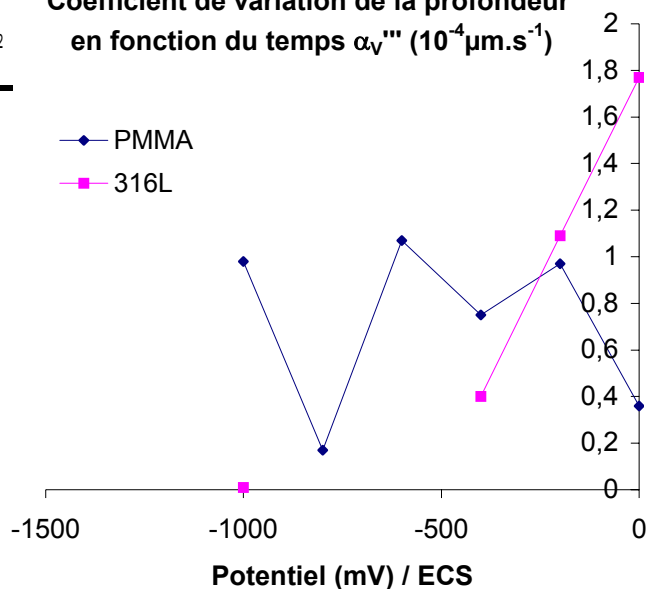


figure 122 : Variation de la profondeur maximale d'usure du PMMA et du 316L en fonction du temps et en fonction de l'énergie dissipée pour le PMMA pour chaque valeur de potentiel imposé ; tableaux et graphes correspondants.

Nous pouvons comparer les coefficients énergétiques, *figure 120*, et temporels, *figure 121*, d'usure des matériaux ainsi que l'évolution de la profondeur maximale d'usure, *figure 122*, obtenus à potentiel libre et pour la même valeur de potentiel imposé. La conclusion générale est valable pour les deux matériaux : les taux d'usure mesurés à potentiel libre ne correspondent pas à ceux déterminés pour un potentiel imposé proche de la valeur du potentiel libre. L'acier inoxydable est plus endommagé à potentiel libre qu'au même potentiel imposé. Un élément d'explication pourrait être l'augmentation du courant cathodique par la réduction des protons dans la zone usée, à potentiel libre, engendrant un courant anodique plus important pour le 316L.

4.2.2.2.- Variation des concentrations en cations métalliques

Le *tableau 20* présente les valeurs de concentrations totales en fer et en chrome, mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans la solution de Ringer acidifiée pour différentes valeurs de potentiel imposé et de durée de fretting.

N° échantillon	Potentiel / ECS mV	Nbre de cycles	Teneur Fe g/L	Teneur Cr g/L	Vusure mm ³	Masse totale mg, (Vusure)	Masse totale mg, (Teneur)	Masse oxydes déposés mg
1	-400	20000	0,04	0	0,005	0,039	0,033	0,006
2	-200	20000	0,06	0	0,015	0,118	0,050	0,068
3	0	20000	0,03	0	0,053	0,417	0,025	0,392
4	0	40000	0,79	0,05	0,116	0,912	0,661	0,251
5	0	80000	0,53	0,14	0,221	1,737	0,462	1,275

tableau 20 : Concentrations en fer et en chrome de la solution de Ringer après un essai de fretting, Potentiel/ECS : potentiel imposé, Nbre de cycles : nombre de cycles de fretting, Teneur Fe : concentration en g.L⁻¹ de l'élément fer, Teneur Cr : concentration en g.L⁻¹ de l'élément chrome, Vusure : volume d'usure mesuré expérimentalement, Masse totale (Vusure) : masse de l'alliage calculée à partir du volume d'usure mesuré expérimentalement, Masse totale (Teneur) : masse calculée à partir des valeurs de concentrations en fer et en chrome, Masse oxydes déposés : différence entre masse totale (Vusure) et masse totale (Teneur).

Pour des valeurs de potentiel imposé égales à -400, -200 et 0 mV et une même durée de fretting, i.e. 20000 cycles, la teneur en chrome n'est pas mesurable par la technique d'analyse choisie dont la limite de mesure est de 0,02 g.L⁻¹. Cette mesure est en accord avec le fait que le chrome ne peut être dissous en solution en raison de la valeur du pH trop élevée de la solution de Ringer.

Pour une valeur de potentiel égale à 0 mV, échantillon 4, la teneur en chrome est mesurable. Pour l'échantillon 5, elle respecte environ le rapport entre la teneur en fer et en chrome dans l'alliage métallique. La teneur en chrome dans la solution provient soit des débris d'oxydes présents dans le contact puis éjectés, soit de l'arrachement de l'alliage par le frottement et qui ont été mis en solution par la technique de dosage. En revanche, compte tenu de la valeur trop élevée du pH dans la solution

de Ringer, il ne peut y avoir de chrome en solution. De plus, le pH diminue dans la zone de dissolution. Le chrome peut se trouver en solution et reprécipiter, en dehors de la zone de contact.

4.2.2.2.3- Données du fretting à potentiel imposé pour le contact 316L/ciment chirurgical

Toutes les valeurs précédentes ont été obtenues pour le contact 316L/PMMA. Dans cette partie, nous ne donnerons que quelques résultats relatifs au contact 316L/ciment. Les volumes d'usure du 316L n'ont pas été mesurés.

L'énergie totale dissipée après 80000 cycles de fretting du contact 316L/ciment chirurgical est inférieure à celle du contact 316L/PMMA, *figure 123*. Nous pouvons distinguer, aussi, un maximum de l'énergie au voisinage de -600 mV/ECS. Même si la surface réelle de contact est moindre en raison de la rugosité, l'influence du potentiel reste présente.

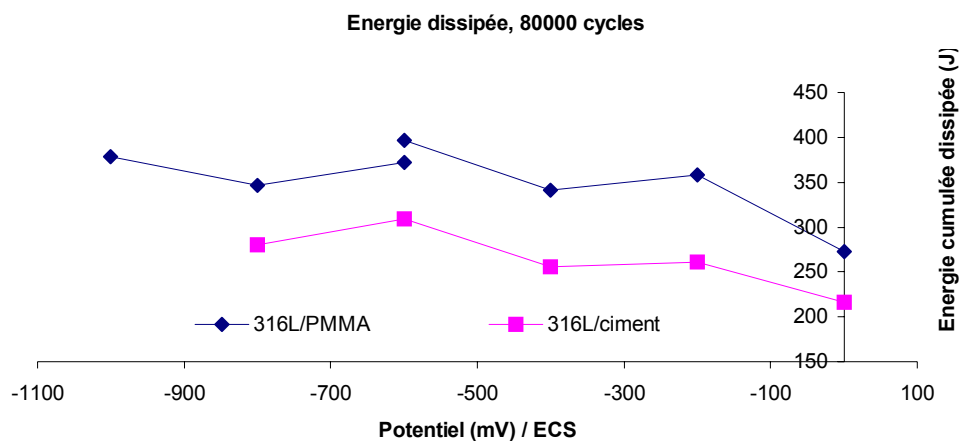


figure 123 : Comparaison de l'énergie dissipée par fretting pour les contacts 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical en fonction du potentiel imposé.

Dans la partie suivante, dernière partie de l'étude du fretting à potentiel imposé, nous allons présenter l'évolution de la densité de courant

4.2.2.3- Evolution de la densité de courant

4.2.2.3.1- Présentation de la méthode d'acquisition de la densité de courant

Durant les tests à potentiel imposé, la densité de courant a été enregistrée de deux façons. La fréquence d'acquisition de mesures a joué un rôle important car pour une fréquence élevée, il n'était pas possible d'enregistrer les données sur une longue durée. D'une part, avec une fréquence de 0,2 Hz, la densité de courant a été enregistrée tout au long de l'essai de fretting. D'autre part, des mesures de

courte durée (100 secondes environ), avec une fréquence de 20 Hz, permettent de mesurer le courant avec une grande précision au cours de chaque cycle de fretting. Ces dernières vont permettre de connaître l'influence du frottement au cours d'un cycle de frottement. Avant le début du fretting, le courant est enregistré durant environ 1 heure jusqu'à sa stabilisation.

4.2.2.3.2- La densité de courant au cours d'un essai de fretting en fonction du potentiel appliqué

La *figure 124* présente l'intensité enregistrée durant les tests de fretting entre le 316L et le PMMA à potentiel imposé. Pour chaque potentiel imposé, quatre durées d'essai ont été testées, ce qui permet de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Lorsque des résultats dispersés sont obtenus, l'expérience a été renouvelée deux fois pour s'assurer que ces résultats n'étaient pas la conséquence de problèmes d'acquisition de mesures. Sur la *figure 124*, n'est présentée qu'un seul essai pour chaque potentiel imposé.

A -600 mV, la densité de courant n'est pas influencée par le fretting. La première conclusion que nous pouvons dégager est que la couche d'oxydes, même si elle est endommagée (énergie dissipée maximale), se reforme très rapidement et que le courant de dissolution reste très faible. Le potentiel, égal à -600 mV, correspond au potentiel où l'énergie dissipée est maximale et la densité surfacique de charges presque nulle.

A -400 mV, nous constatons que l'intensité moyenne augmente au cours du temps, données filtrées. D'après la *figure 119*, l'énergie dissipée, à -400 mV, diminuait à partir de 10000 cycles. Or nous pouvons voir que l'intensité devient anodique après 10000 cycles. De plus, les données non filtrées montrent que le fretting a une influence avérée sur les valeurs de densité de courant à chaque cycle de fretting.

A -200 mV, le fretting provoque un saut de courant d'environ 20 μ A puis à chaque cycle, l'amplitude de variation est égale à 10 μ A.

Enfin, à 0 mV, le fretting continue à être un 'accélérateur' de la dissolution. Il est intéressant de constater qu'à la fin de l'essai de fretting, le potentiel restant imposé, la densité de courant revient exactement à la valeur initiale avant le déclenchement du fretting. La destruction de la couche d'oxydes de la surface métallique semble être un point clef de la dissolution du métal. Le fretting, même d'un matériau souple contre un matériau plus dur, permet d'endommager la couche d'oxydes.

En jouant sur la fréquence d'acquisition du signal, il nous a été possible d'enregistrer le courant au cours d'un cycle de fretting.

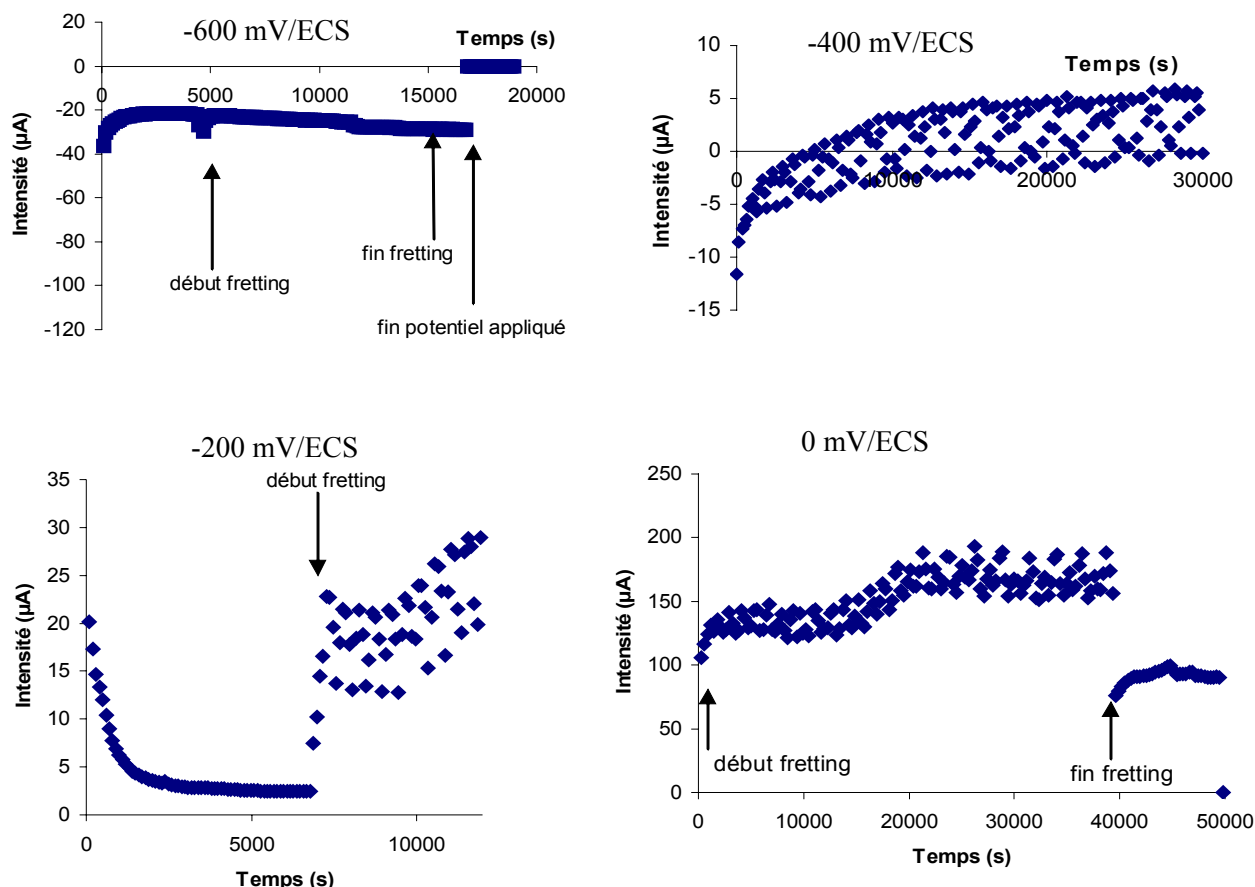


figure 124 : Intensité à potentiel imposé durant le fretting entre le 316L et le PMMA.

4.2.2.3.3- Variation de la densité de courant au cours d'un cycle de fretting

Nous avons choisi de représenter les variations de la force tangentielle, du déplacement imposé et de l'intensité pour trois valeurs les plus représentatives de potentiel imposé, -400 mV, -200 mV et 0 mV. L'information que nous recherchons est la contribution du fretting dans le processus de dissolution.

i) -400 mV

Nous pouvons constater que l'intensité augmente pour chaque phase de glissement, *figure 125*. Chaque plateau de glissement correspond au maximum de courant. Même si l'intensité, sans fretting, est

négative, en présence de fretting, l'intensité devient positive. Le rôle du fretting se précise. Même à un potentiel passif, la dissolution métallique devient possible. La couche d'oxydes, de très faible épaisseur, est manifestement endommagée par le fretting.

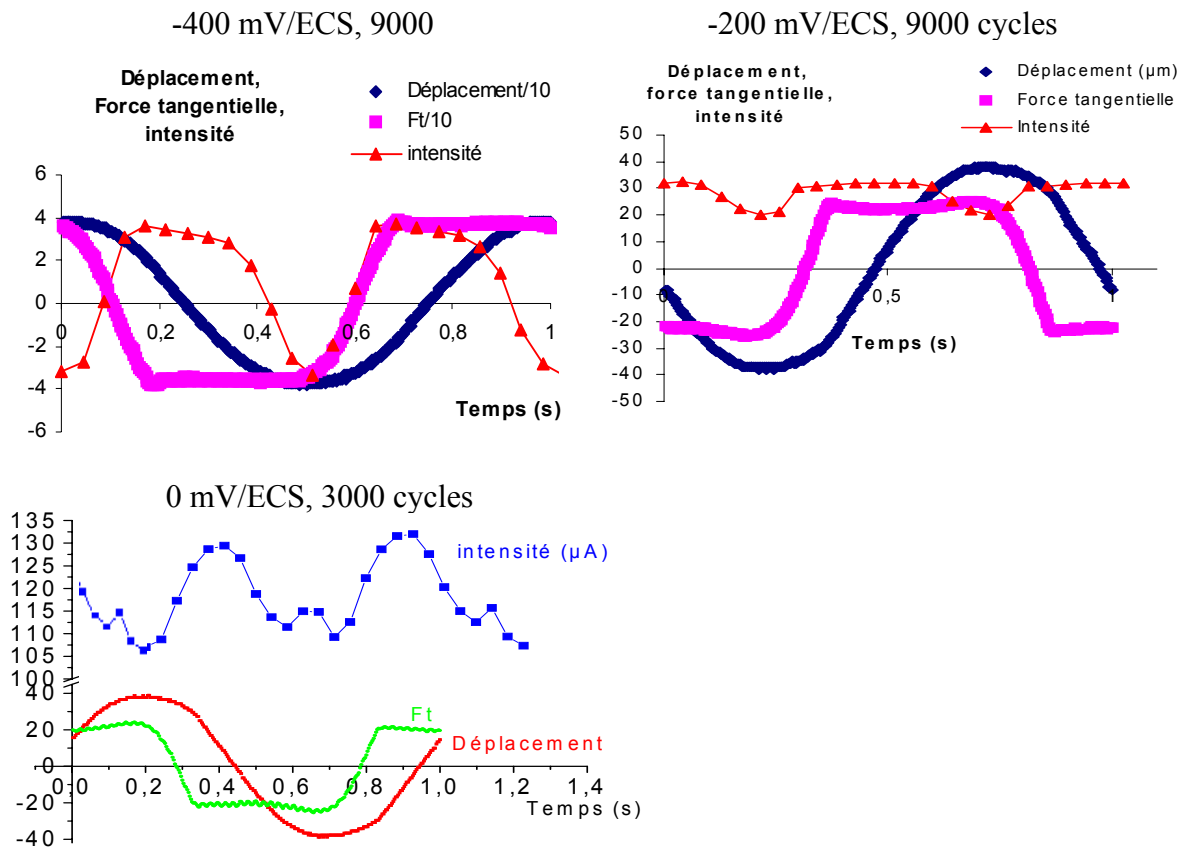


figure 125 : Intensité (μA), déplacement (μm) et F_t : force tangentielle (N) à potentiel imposé durant un cycle de fretting entre le 316L et le PMMA.

ii) -200 mV

La variation de l'intensité est semblable à celle observée à -400 mV et d'une amplitude supérieure, *figure 125*. Les conditions de potentiel sont plus favorables à la dissolution. Le potentiel de -200 mV correspond à la limite du plateau passif. Il est intéressant de noter que l'intensité diminue juste avant la fin du plateau de glissement. Le courant reste toujours fortement positif et supérieur à celui avant le fretting. Il s'agit, probablement, d'un effet de pH ; la zone de contact est fortement acidifiée, ce qui peut retarder la repassivation de la surface frottée.

iii) 0 mV

Nous pouvons constater qu'à la fin du plateau de glissement, l'intensité diminue puis augmente à nouveau, *figure 125*. La force tangentielle, quant à elle, augmente. Il a été déduit, de l'étude du fretting à sec, que l'augmentation de F_t , force tangentielle, en bordure de contact était due à la présence de bourrelets. L'intensité augmente, alors de nouveau, lorsque le 316L atteint le sommet du bourrelet.

Ces valeurs d'intensité obtenues pour chaque cycle de fretting, à potentiel imposé, nous permettent d'avoir accès à la quantité de métal oxydé lorsque le PMMA frotte contre le 316L.

4.2.2.3.4- Comparaison des valeurs de volume d'usure

L'intensité varie périodiquement par l'action du fretting. Il a ainsi été possible de calculer la charge électrique et, par le biais de la loi de Faraday ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe (II)}$), le volume d'usure dû à l'intensité mesurée à chaque cycle de fretting, intensité totale – intensité avant fretting.

Le *tableau 21* permet de comparer la contribution de la corrosion dans le volume d'usure mesuré expérimentalement. Les volumes de dissolution calculés à partir de l'intensité, Δi pendant fretting, sont physiquement acceptables. Toutefois, la simple mesure de l'intensité ne permet pas de retrouver exactement le volume d'usure mesuré. Ces résultats peuvent mettre en évidence le phénomène de synergie mécanique-corrosion. La mesure de l'intensité, de toute façon, ne peut être interprétée comme le débit de charges uniquement dû à la dissolution métallique. En effet, la réaction cathodique locale est présente, dégagement de dihydrogène, ce qui diminue le courant anodique mesurable. A -400 mV, la différence de volume peut être convertie en charge, en nombre de moles de dihydrogène correspondant puis en volume de ce gaz. En considérant des bulles de 40 μm de diamètre (ordre de grandeur des bulles observées), on peut estimer que le nombre de bulles produites par seconde est égal à 10. Il est difficile de faire un décompte précis lors des observations mais cet ordre de grandeur paraît tout à fait plausible. Nous pouvons donc proposer qu'il existe un courant cathodique significatif pouvant expliquer la différence entre le volume d'usure réel et celui prévu par la mesure du courant.

Potentiel (mV) / ECS	-400	-200	0
Volume usure par dissolution (fretting) ($10^6 \mu\text{m}^3$)	2,9	14,0	46,3
Volume usure mesuré ($10^6 \mu\text{m}^3$)	5	15,1	53,5
% usure corrosive (fretting)	58,8	92,4	86,5
	20000 cycles	20000 cycles	20000 cycles

tableau 21 : Comparaison des volumes d'usure mesurés expérimentalement et calculés par la loi de Faraday en considérant l'intensité due au fretting.

Enfin, nous allons donner les valeurs d'intensité produite pour le contact 316L/ciment chirurgical. La *figure 126 a)* et *b)* indique que l'intensité produite par le fretting est inférieure à celle du contact 316L/PMMA.

a)

Potentiel (mV)/ECS	-400	-200	0
i pendant fretting (µA) PMMA	2 ± 2	24 ± 3	150 ± 10
i pendant fretting (µA) ciment	-1 ± 1	1 ± 1	54 ± 3

b)

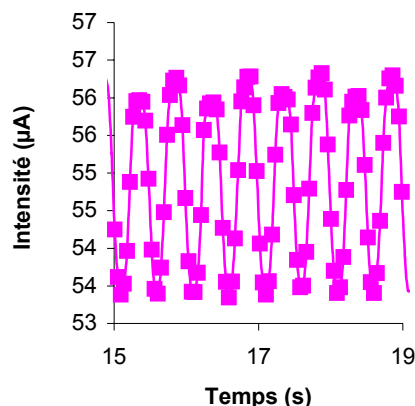


figure 126 : a) Valeurs de l'intensité produite par fretting, contact 316L/ciment au 20000^e cycle ;
b) Variation de l'intensité au cours du fretting 316L/ciment à 0 mV/ECS.

Dans la prochaine partie, nous allons présenter les résultats de l'étude qualitative de l'usure des matériaux à potentiel imposé

4.2.2.4- Evolution qualitative de l'usure

4.2.2.4.1- Images 3D

i) 316L

La *figure 127* présente les images 3D de l'acier inoxydable après 80000 cycles de fretting. Tout d'abord, il est intéressant de constater la différence de processus d'usure entre -800 mV et -600 mV. Pour ce dernier potentiel, des rainures apparaissent à la surface du matériau.

Pour les potentiels supérieurs, on observe, pour des durées courtes, des profils d'usure en 'W' semblables à ceux qui ont été observés à potentiel libre et qui s'estompent de plus en plus rapidement si le potentiel augmente, *figures 127 et 128*.

ii) PMMA

A -800 mV, nous retrouvons un profil en 'W' caractéristique des dégradations à sec, *figure 129*.

A -600 mV, les surfaces usées présentent une forme en ‘U’. Ensuite, il est intéressant de constater que le PMMA est de plus en plus usé uniquement au centre du contact lorsque le potentiel augmente. Cette évolution est due à la forme d'usure de l'acier inoxydable qui présente très rapidement la structure en ‘W’ avec une zone non usée en son centre. Ensuite, en bordure de la zone de contact de l'acier inoxydable, le troisième corps, *figure 129*, joue un rôle protecteur pour la surface du PMMA.

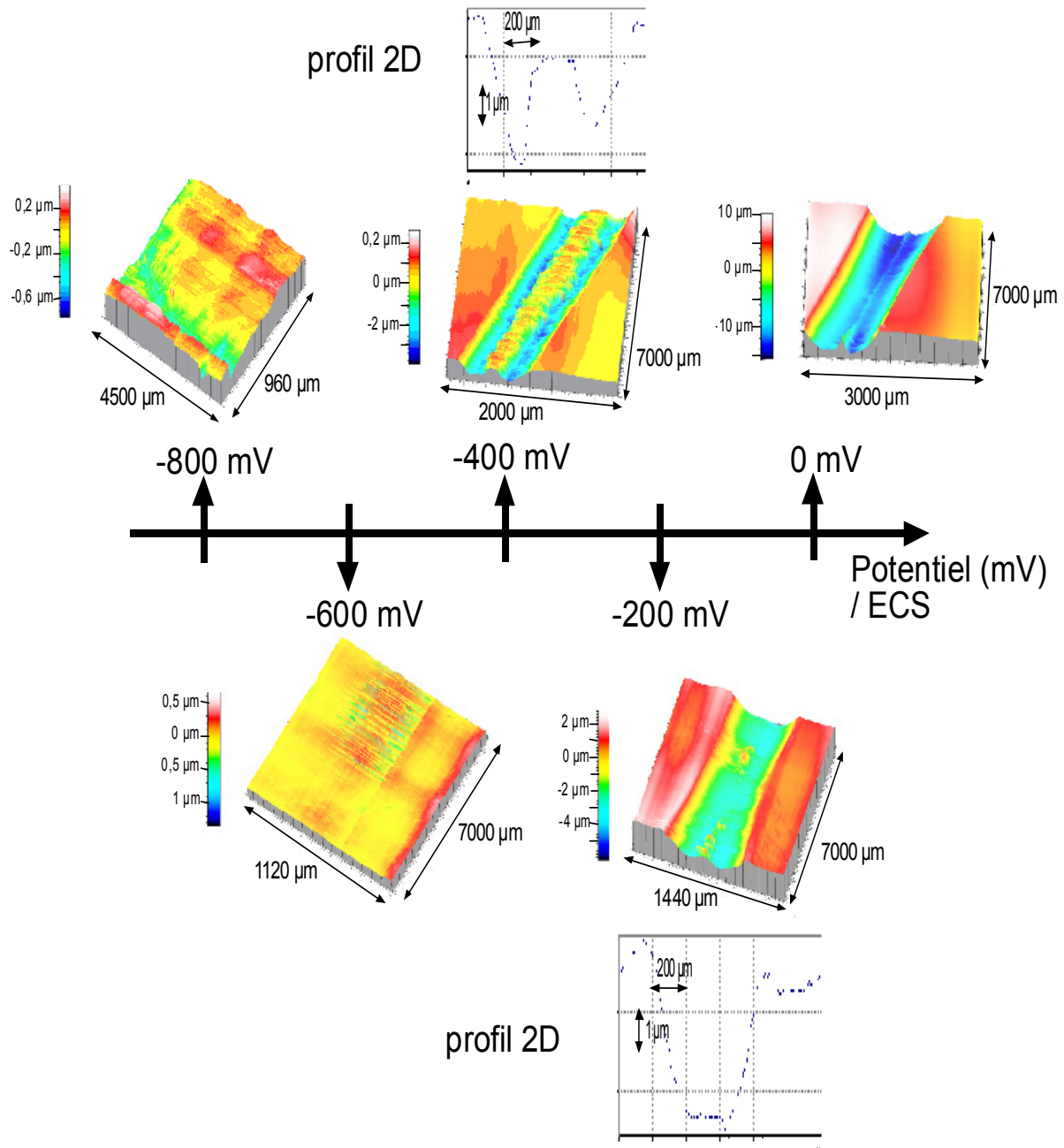


figure 127 : Images 3D 316L, contact 316L/PMMA, potentiel imposé : -800 mV, -600 mV, -400 mV, -200 mV et 0 mV/ECS, durée de fretting : 80000 cycles.

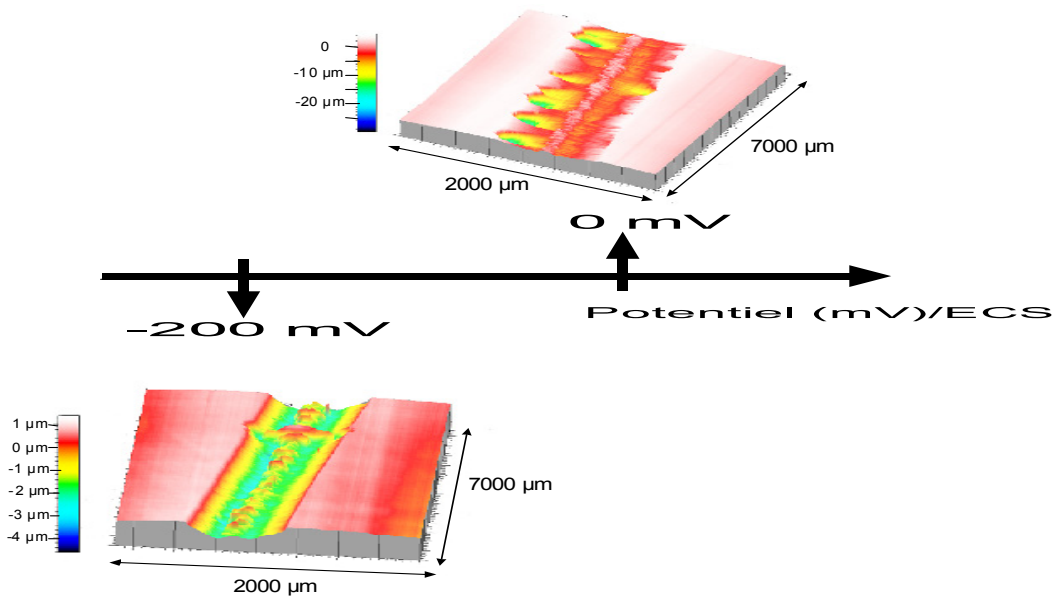


figure 128 : Images 3D 316L, contact 316L/PMMA, potentiel imposé : -200 mV et 0 mV/ECS, durée d'expérience : 20000 cycles.

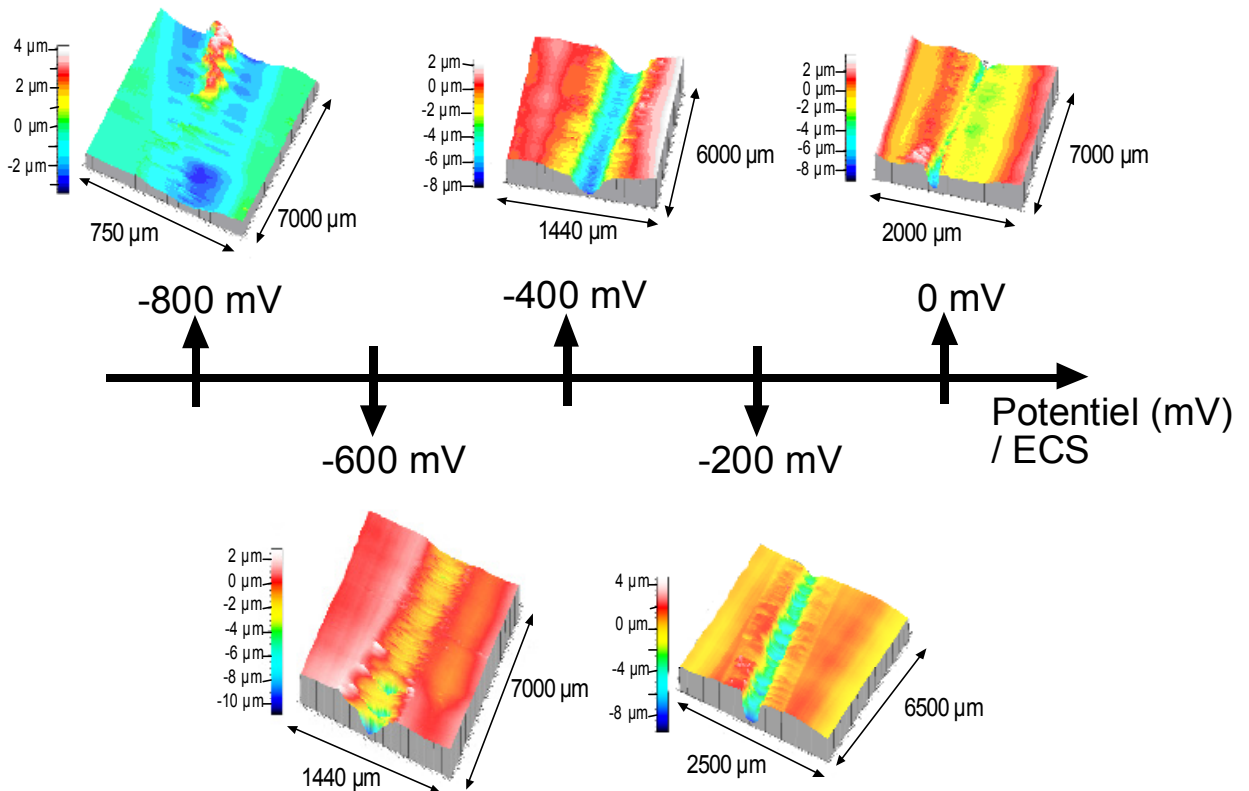


figure 129 : Images 3D PMMA, contact 316L/PMMA, potentiel imposé : -800 mV, -600 mV, -400 mV, -200 mV et 0 mV/ECS, 80000 cycles.

4.2.2.4.2- Images 2D

Pour chaque valeur de potentiel imposé, -1000 mV, -800 mV, -600 mV, -400 mV, -200 mV et 0 mV/ECS, les images présentées *figure 130 et figure 131* vont montrer les principales étapes des transformations du contact 316L/PMMA en solution de Ringer.

i) -1000 mV

Des débris de PMMA sont générés en bordure de la zone de contact. Ils forment deux rouleaux. L'endommagement du polymère correspond à la répartition des contraintes mécaniques. A 80000 cycles, nous pouvons constater la création de débris d'oxydes à la fois dans le contact et en dehors du contact. L'endommagement de la couche d'oxydes, la bonne évacuation des débris et la présence de rainures pourraient permettre localement la dissolution du 316L. De plus, à cette valeur de potentiel imposé, le pH peut augmenter jusqu'à une valeur proche de 12 dans une zone confinée en fond de fissures, dans de l'eau de mer [136]. A cette valeur, la solubilité de certains oxydes métalliques peut augmenter, rendant la dissolution du métal possible.

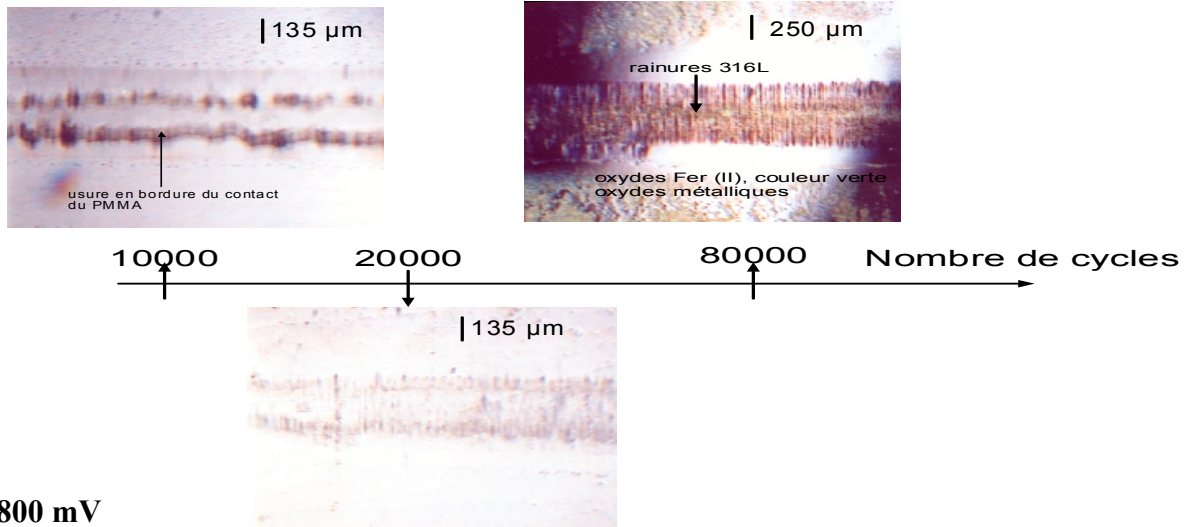
ii) -800 mV

Le troisième corps est constitué majoritairement de PMMA formant un rouleau central entre les deux matériaux. Les mesures de volume d'usure ont montré qu'à ce potentiel ces mesures étaient inférieures à celles mesurées à -1000 mV. Le rouleau joue le rôle de lubrifiant. Les conditions de potentiel peuvent permettre les conditions d'agrégation des débris de PMMA. De plus, le pH local s'écarte moins de la neutralité donc la dissolution devient plus faible. Le volume d'usure peut donc être plus faible qu'à -1000 mV/ECS.

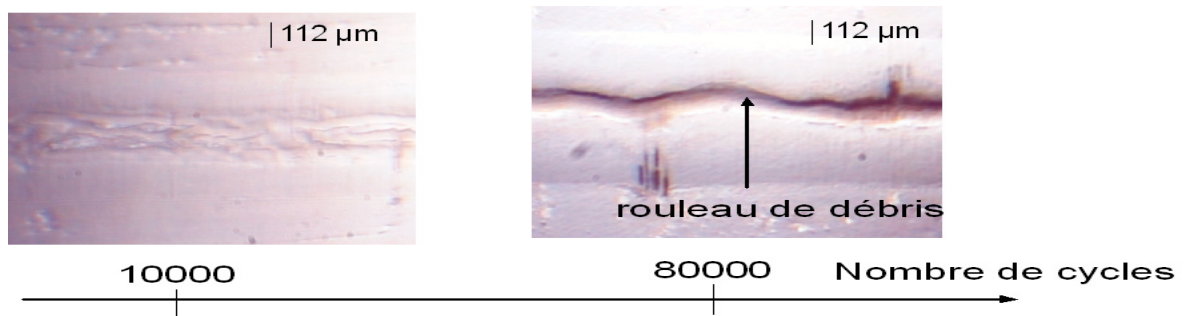
iii) -600 mV

Les particules d'usure sont en plus faible quantité pour cette valeur de potentiel. Un rouleau central est présent mais ne permet pas d'obtenir les propriétés de lubrification observées à -800 mV, énergie dissipée maximale. A 40000 cycles, l'acier inoxydable semble commencer à être dégradé par rainures. A 80000 cycles, nous constatons que l'usure n'est pas homogène. Les deux matériaux restent en contact rapproché à certains endroits. Ce phénomène avait déjà été observé à potentiel libre. Le pH dans le contact reste proche de la neutralité. Le faible courant peut être attribué uniquement à la reconstruction de la couche d'oxydes, sans dissolution significative.

-1000 mV



-800 mV



-600 mV

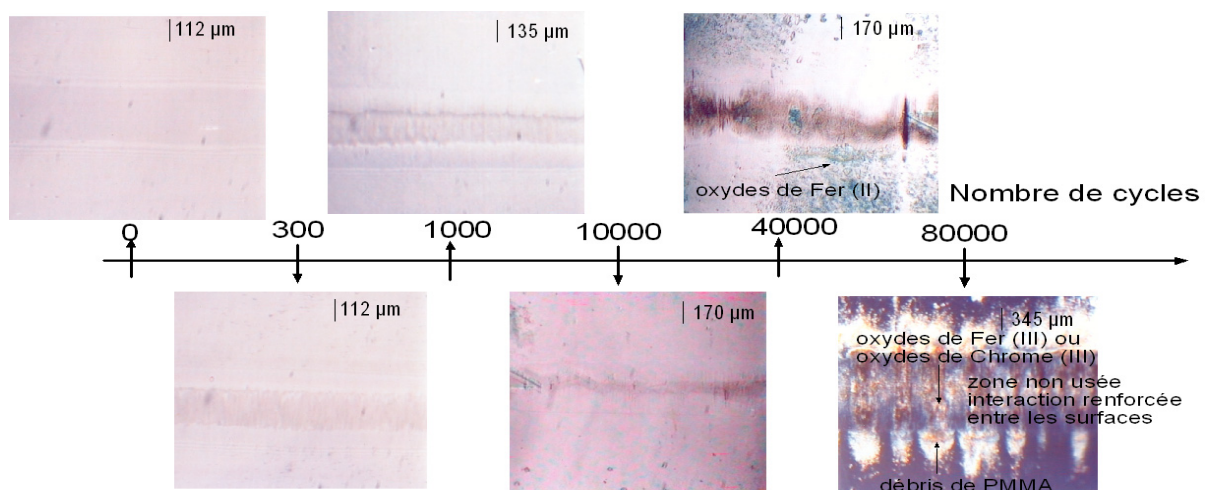
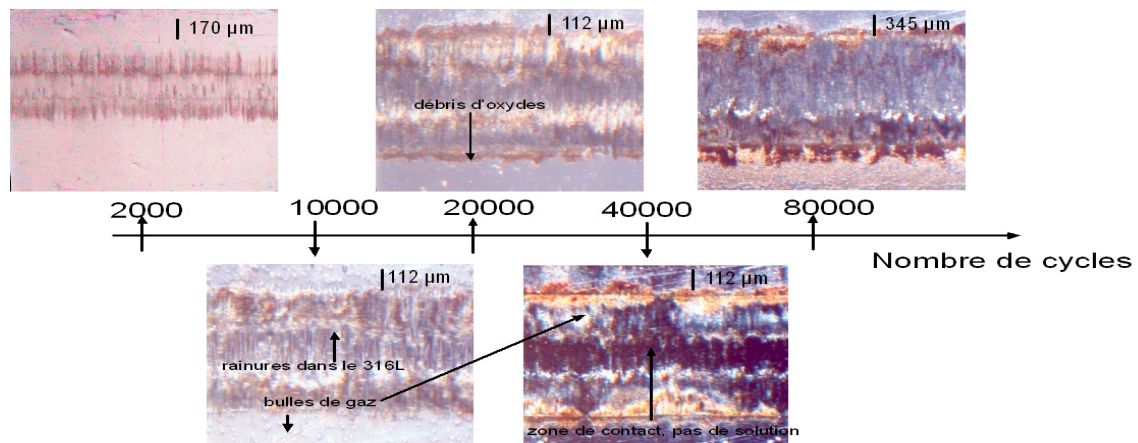
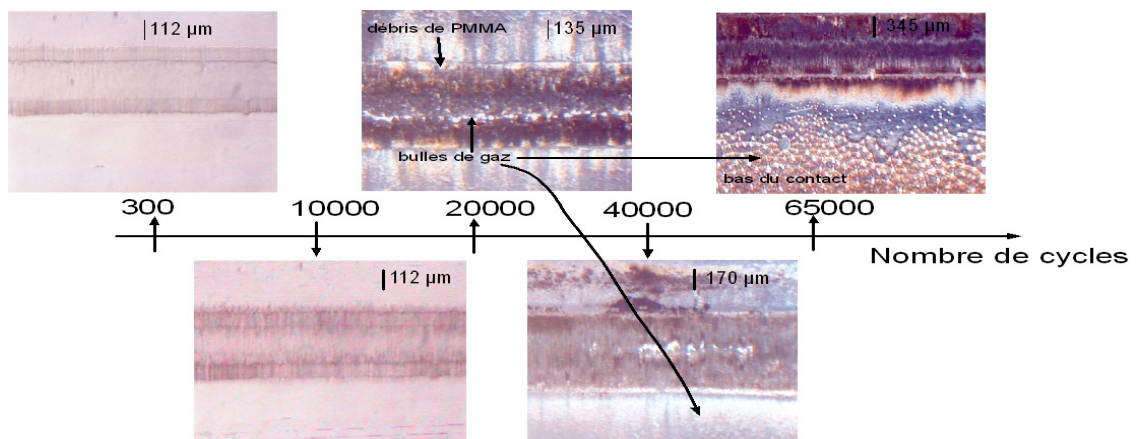


figure 130 : Images 2D obtenues grâce à la caméra CCD, contact 316L/PMMA, potentiel imposé : -1000 mV, -800 mV et -600 mV/ECS.

-400 mV



-200 mV



0 mV

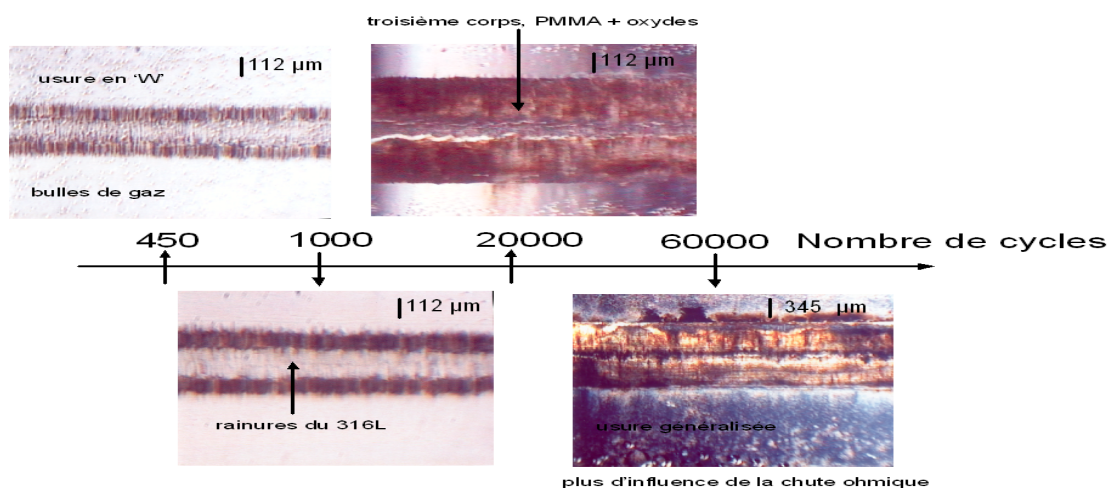


figure 131 : Images 2D obtenues grâce à la caméra CCD, contact 316L/PMMA, potentiel imposé : -400 mV, -200 mV et 0 mV/ECS.

iv) -400 mV

L'évolution du milieu local est visible par la zone d'usure en 'W'. Dès 10000 cycles, des bulles de gaz apparaissent. Un gradient de pH semble se former car des oxydes précipitent à l'extrême bord du contact et non au centre du contact. Le fretting provoque la dissolution par la destruction de la couche passive. Il y a dissolution et, sans doute, acidification dans le contact.

v) -200 mV

La structure en 'W' disparaît plus rapidement qu'à -400 mV. L'évolution du milieu local est plus rapide à cette valeur de potentiel.

vi) 0 mV

Le dégagement gazeux apparaît très rapidement. La chute ohmique et celle du pH semblent donc jouer un rôle dans les premiers cycles de fretting contrairement aux autres valeurs de potentiel. L'usure est généralisée dès 60000 cycles. Des oxydes peuvent être observés dans la zone de contact, ce qui tend à montrer que le pH n'est pas uniforme. De plus, nous pouvons penser qu'il existe ainsi un gradient de pH dans la zone de contact.

En conclusion de cette partie d'analyse qualitative, nous avons retrouvé l'influence prépondérante du milieu local pour expliquer l'évolution des profils d'usure. Le profil en 'U' est observé à potentiel libre et imposé pour le PMMA sauf pour la valeur de -800 mV. Le processus de fatigue du PMMA identifié, à sec, en bordure du contact, ne se produit qu'au début des essais en solution de Ringer. Ensuite, c'est le centre de la zone usée de l'acier inoxydable qui use le PMMA. D'après les images 2D, l'endommagement du PMMA, au début des essais de fretting, se produit en bordure de la zone de contact mais dès que la forme en 'W' de l'acier se dessine, le profil en 'U' du PMMA apparaît.

4.2.2.5- Comparaison des résultats obtenus

Tout d'abord, la représentation du volume d'usure en fonction du potentiel et de l'énergie dissipée permet de tracer un type de carte d'usure. Cette approche permet de déterminer le domaine de résistance optimale des matériaux en contact. Elle a été proposée par Ashby [137] pour décrire les mécanismes d'usure d'acier. Des diagrammes d'endommagement par érosion-corrosion, projection de particules de différentes tailles dans des conditions différentes sur le matériau testé, ont été proposés pour différents matériaux [138-140]. Il a été mis en évidence qu'à faible vitesse de circulation de fluide contre un matériau (vitesse inférieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), la synergie entre les usures mécanique et corrosive est la plus grande [141]. Nos conditions expérimentales correspondent à cet intervalle de vitesse de circulation de fluide entre les deux matériaux en contact. En s'inspirant de [142,143], nous pouvons proposer une première figure d'après les résultats expérimentaux récoltés dans les conditions de fretting choisis, *figure 132*.

Nous avons mis en évidence, dans l'étude à potentiel imposé, l'importance de la constitution du milieu local, de l'évolution du troisième corps et du rôle du fretting dans la destruction de la couche protectrice du métal. Le film passif est donc le point clef de la dissolution. Par ailleurs, les points suivants présentent des analogies avec des observations d'autres auteurs.

Tout d'abord, dans des conditions de frottement, des rainures ont été observées à potentiel cathodique sur les matériaux métalliques, endommagement observé dans [144]. Le rôle des premiers nanomètres de la surface métallique a été mis en évidence dans cette référence et dans [145].

Ensuite, le troisième corps joue un rôle important dans la diminution de l'énergie dissipée, notamment à 0 mV où des oxydes, probablement de chrome en raison du pH bas dans la zone de contact, sont présents entre les deux matériaux.

Nous avons constaté que pour le contact 316L/ciment, à potentiel libre, le régime de glissement pouvait changer pour des tests effectués dans les mêmes conditions. Ce rôle décisif du régime de glissement a été mis en évidence dans [146].

Enfin, il nous a paru intéressant d'évoquer les résultats de [147]. En effet, lors d'expériences entre un alliage de Ti-6Al-4V et de l'alumine, dans des conditions de fretting, un maximum de la valeur du coefficient de frottement au voisinage de -600 mV/ECS a été mis en évidence.

La *figure 133* propose un récapitulatif des résultats à potentiel imposé. Le rôle décisif du film passif a été mis en évidence dans les différentes expériences de fretting menées à potentiel libre et à potentiel imposé. Dans ce dernier cas, la mesure de l'intensité à chaque cycle de fretting peut nous permettre d'obtenir des informations sur la destruction et la réparation de la couche passive. Dans cette partie 4.2, nous avons déterminé les lois d'évolution d'usure des matériaux à potentiel imposé. Les données de l'intensité produite par le fretting vont être d'un grand intérêt dans le cadre de la modélisation. En effet, cette dernière est directement reliée à la destruction de la couche d'oxydes de l'acier. Il y a donc compétition entre dépassivation et repassivation au cours d'un cycle de fretting. Nous tiendrons compte de cette influence dans le cadre de l'utilisation du Point Defect Model [148].

De façon à conclure cette partie 4.2 en solution de Ringer, nous allons résumer quelques résultats principaux et proposer des suggestions pour expliquer l'usure de l'acier inoxydable. Tout d'abord, contrairement à ce qui se passe à sec, le 316L subit une usure plus importante que celle du PMMA. Cette dernière est activée par la dégradation du film passif. L'effet de confinement caractéristique du fretting créé par le contact conduit à des évolutions locales du milieu qui favorisent la dissolution.

L'effet du potentiel imposé est différent sur l'énergie dissipée et l'usure du 316L. En effet, l'énergie dissipée passe par un maximum pour des potentiels imposés de l'ordre de -600 mV/ECS. La dégradation et l'usure du 316L ne se corrélient pas à l'énergie dissipée. Alors qu'elle est maximale pour un potentiel voisin de -600 mV/ECS, l'usure est négligeable pour ce domaine de potentiel. Elle reste faible pour des potentiels cathodiques et augmente pour des potentiels plus anodiques. Ces

évolutions suggèrent que l'usure du 316L est gouvernée par la dissolution du métal, elle-même fonction du potentiel et du pH local dans le contact :

→ vers -600 mV/ECS, l'effet de confinement n'entraîne pas de variation importante de pH. Le métal subit une dissolution négligeable. Le film passif se reconstruit très vite après l'endommagement.

→ pour des potentiels cathodiques, le pH est élevé dans le contact, il génère de faibles solubilités des ions métalliques et une usure limitée.

→ quand le potentiel augmente au dessus de -600 mV/ECS, le pH décroît de plus en plus dans le contact, ce qui génère une dissolution croissante du métal et ralentit la reformation du film passif endommagé par le frottement.

Enfin, quel que soit le potentiel, l'énergie dissipée est probablement toujours suffisante pour endommager le film passif. L'usure du 316L est bien conditionnée par la dissolution et l'évolution du milieu local. Nous avons émis l'hypothèse d'un effet de caverne possible dans la zone confinée. Après l'arrêt du fretting, l'intensité redevient égale à celle mesurée avant le frottement. Nous pouvons en déduire que si cet effet contribue à la dissolution du métal dépassivé par le frottement, il est insuffisant pour entretenir une corrosion active.

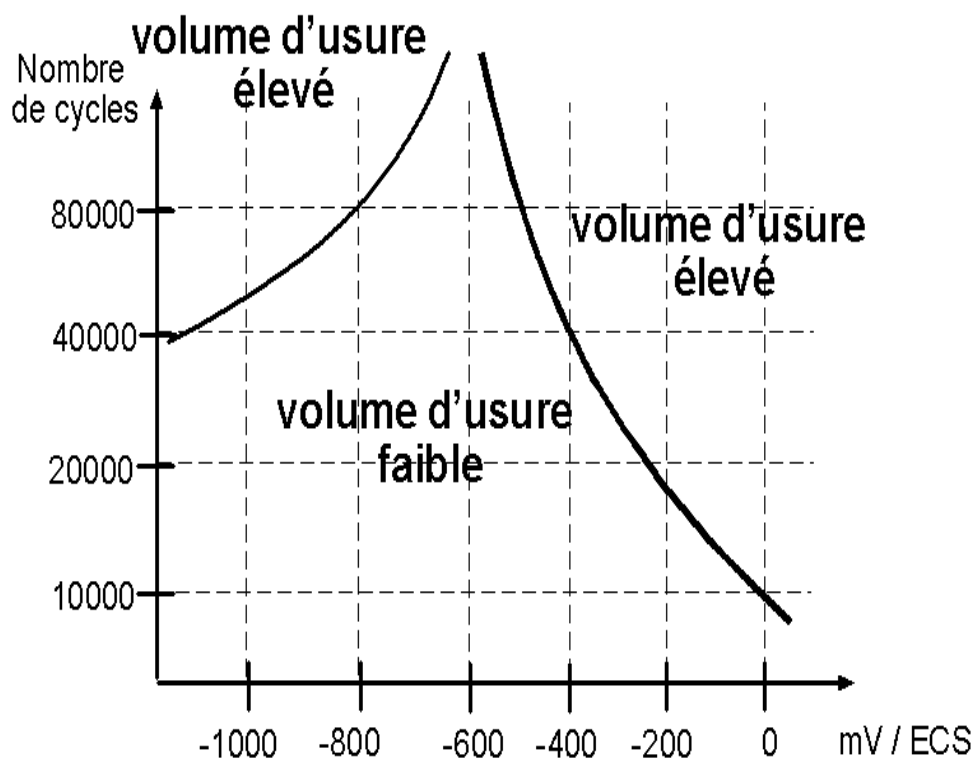


figure 132 : Proposition d'une carte d'endommagement pour le contact 316L/PMMA sollicité en fretting ($d = \pm 40$ μm , fréquence = 1 Hz, $F_n = 85$ N) à potentiel imposé.

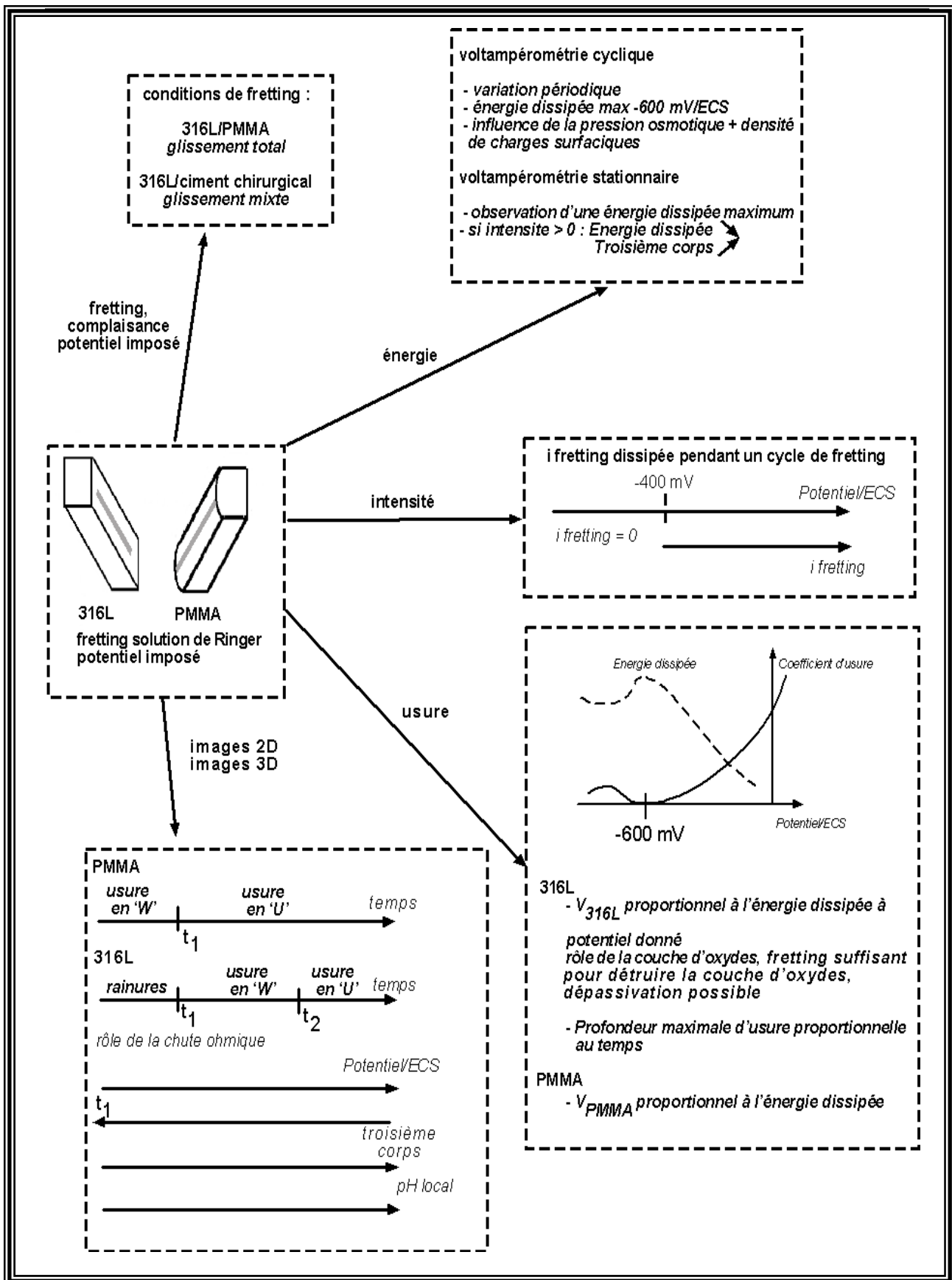


figure 133 : Résultats principaux de l'étude du fretting entre le couple 316L/PMMA, en solution de Ringer, à potentiel imposé.

4.3- Analyse de résultats donnés par le ‘Point Defect Model’, PDM

Nous allons aborder, dans cette partie, l’utilisation du Point Defect Model pour tenter de déterminer l’épaisseur de la couche d’oxydes et la valeur de la densité de courant à la surface du matériau. Ce modèle est basé sur l’hypothèse forte que le film passif et la densité de courant sont dans un état stationnaire. Le logarithme de la densité de courant et l’épaisseur du film passif à la surface d’un alliage métallique varient linéairement suivant le potentiel appliqué [149]. A partir de certains résultats expérimentaux obtenus dont la mesure de la densité de courant et de résultats bibliographiques dont l’épaisseur de la couche d’oxydes, nous allons tenter de déterminer les coefficients impliqués dans ce modèle et construire les bases de la modélisation de l’usure par fretting corrosion.

4.3.1- Rappel des résultats expérimentaux utilisés dans le cadre du PDM

La *figure 134* présente l’observation *in situ* du contact 316L/PMMA dégradé par fretting. La précipitation des oxydes se produit à l’extrême bord du contact indiquant que le pH à l’intérieur du contact semble être très bas. Si ce n’était pas le cas, les oxydes de chrome pourraient précipiter à l’intérieur du contact. La *figure 128* présentait les profils 3D des échantillons de 316L dégradés après 20000 cycles de fretting, en solution de Ringer, pour un potentiel appliqué égal à 0 et -200 mV/ECS. Elle met en évidence une forme particulière d’usure en ‘W’. Nous pouvons émettre deux hypothèses : la chute ohmique et la modification locale du pH, phénomène prépondérant, de la solution peuvent intervenir pour expliquer ce profil particulier. La *figure 135* permet de déterminer les valeurs de la densité de courant avec l’influence du fretting. Lors de l’utilisation du modèle, la densité de courant calculée devra être égale à cette valeur. De plus, la contribution du fretting sera intégrée dans l’expression de la densité de courant. Enfin grâce au coefficient temporel de la profondeur d’usure et grâce à l’utilisation de la loi de Faraday, il nous sera possible de faire correspondre les profils d’usure calculés et ceux mesurés expérimentalement par profilométrie. Nous avons choisi d’utiliser, dans un premier temps, de travailler à potentiel imposé, ce qui permet d’avoir une valeur de potentiel fixe tout en tenant compte de l’influence de la chute ohmique.

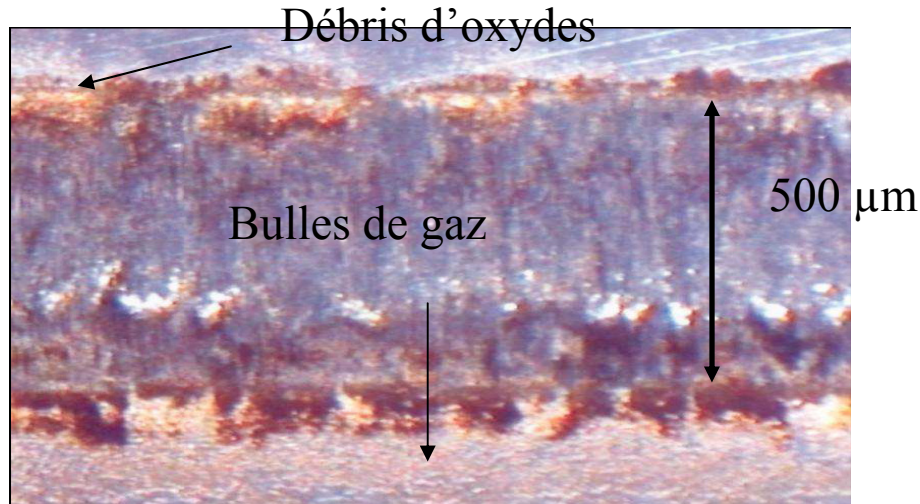


figure 134 : Photo 2D du contact 316L/PMMA, potentiel appliqué égal à -400 mV/ECS après 80000 cycles de fretting.

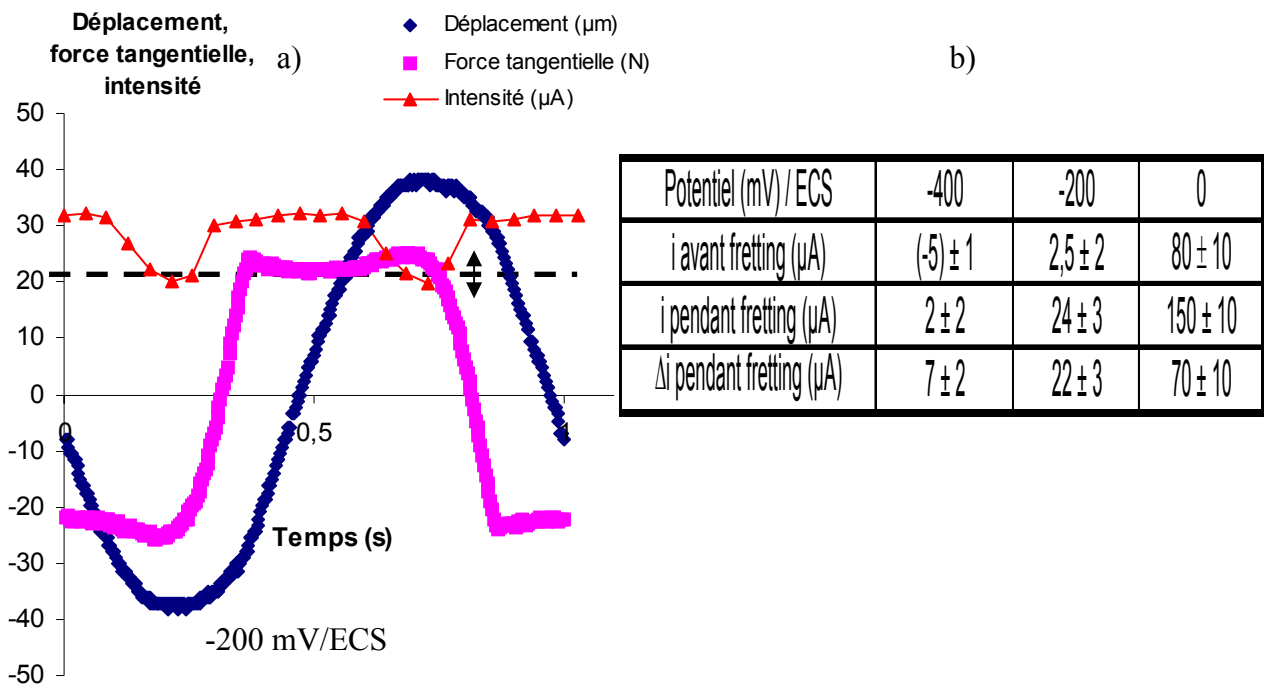


figure 135 : a) Variations du déplacement imposé, de la force tangentielle et de l'intensité après 20000 cycles de fretting durant 1 cycle, i.e. 1 seconde ; b) Tableau récapitulatif, après 20000 cycles, des valeurs de densité de courant avant fretting et pendant fretting et Δi représente la contribution due au fretting pour différentes valeurs de potentiel imposé -400 , -200 et 0 mV/ECS.

4.3.2- Présentation du modèle et des différents paramètres

4.3.2.1- Hypothèses du PDM

L'oxyde métallique à la surface de l'alliage 316L est de formule $MO_{\chi/2}$ et possède une haute concentration en défauts. Ensuite, les deux interfaces définies par la présence de l'oxyde métallique, métal (m)/film passif (f) et film passif (f)/solution (s) sont en équilibre électrochimique. Les potentiels électrochimiques, ϕ , ont les expressions suivantes :

α : polarisabilité, β : dépendance du saut de potentiel film/solution sur le pH (V),

L : épaisseur du film (cm), ε : champ électrique dans la couche d'oxydes ($V.m^{-1}$),

εL : contribution du champ électrique dans la couche d'oxydes (V),

$\phi_{f/s}$: saut de potentiel à l'interface film/solution (V),

$\phi_{f/s}^0$: saut initial de potentiel à l'interface film/solution (V),

$\phi_{m/f}$: saut de potentiel à l'interface métal/film (V),

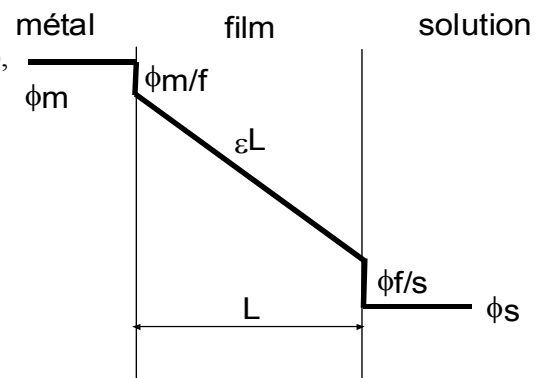
V : potentiel appliqué entre le métal et la solution (V),

$$\phi_{f/s} = \phi_{f/s}^0 + \alpha V + \beta pH,$$

$$V = \phi_{m/f} + \varepsilon L + \phi_{f/s}$$

$$\phi_{m/f} = V - \phi_{f/s} - \varepsilon L$$

$$\phi_{m/f} = V - \alpha V - \beta pH - \phi_{f/s}^0 - \varepsilon L$$



ε , est considéré comme constant dans le film d'oxydes. Enfin, les deux hypothèses les plus fortes sont que l'épaisseur du film passif et la densité de courant sont dans un état stationnaire. Plusieurs réactions ont alors été définies, représentant les différentes productions ou consommations des défauts ponctuels à l'interface métal/film passif et film passif/solution, *figure 136*. Le film passif peut être considéré comme un semi conducteur de type p ou n suivant les caractéristiques électroniques de l'oxyde qui constitue le film. Les réactions 3 et 7 sont non conservatives et seront responsables de l'augmentation ou de la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Les autres réactions sont conservatrices du réseau cristallin. Nous pouvons constater que ces différentes réactions prennent en compte le fait que le cation métallique du film d'oxydes peut être oxydé, Γ correspond à la charge de ce cation oxydé. Elle peut être différente de χ comme pour le cas du chrome, Cr^{3+} , Cr^{6+} , *figure 136* [150,151]. La caractérisation électronique du film d'oxydes à la surface de l'acier inoxydable va nous permettre de savoir alors quels sont les défauts responsables de la conductivité, lacunes ou cations interstitiels. Il convient maintenant de déterminer l'expression des constantes cinétiques des réactions envisagées. Les trois premières devront dépendre de l'épaisseur du film d'oxydes car la force du champ électrique intervient. Les autres se produisant à l'interface film passif/solution ne dépendront que du pH et du potentiel appliqué. Les *tableaux 22* et *23* récapitulent les expressions des constantes cinétiques des sept réactions se déroulant aux interfaces métal/film passif et film passif/solution.

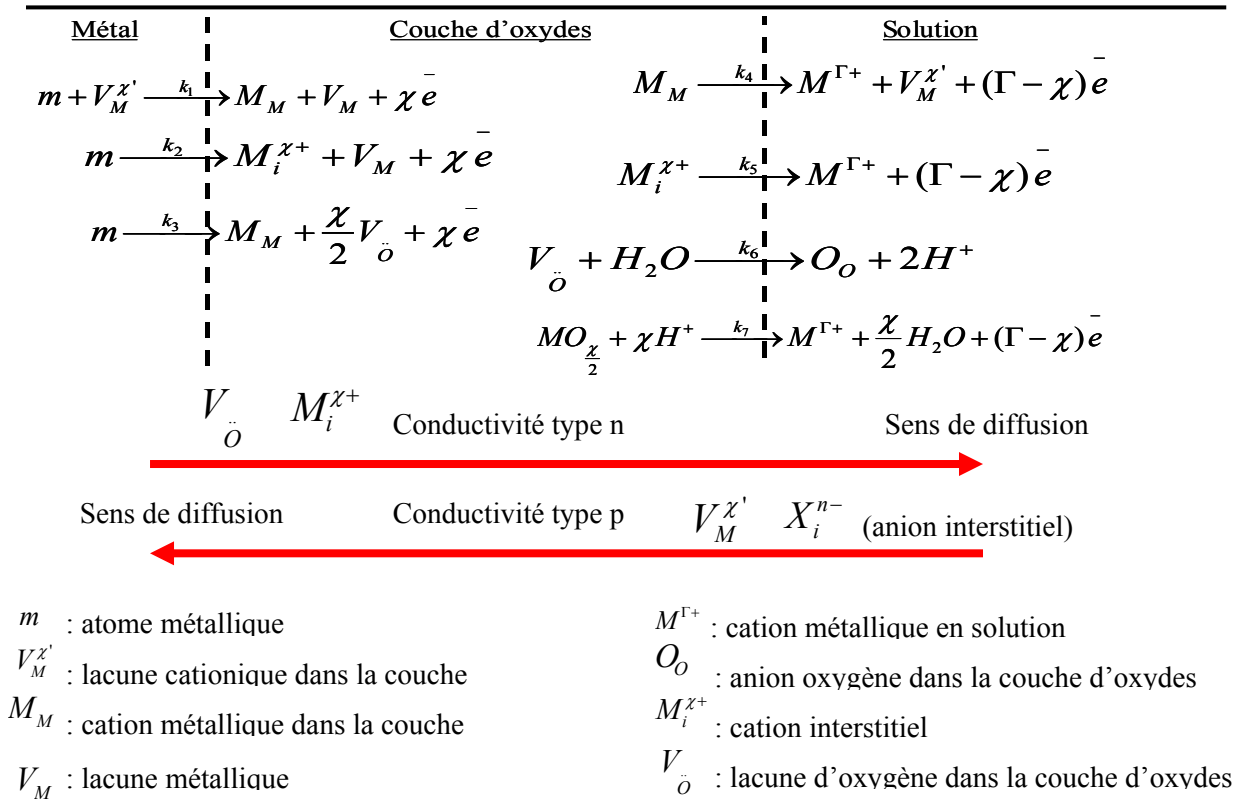


figure 136 : Description des réactions considérées se produisant à l'interface métal/film passif et film passif/solution, le sens de diffusion des défauts est représenté par une flèche rouge pour les défauts responsables de la conductivité de type n et p.

Réactions	a _i (V ⁻¹)	b _i (cm ⁻¹)	c _i
(1) $m + V_M^{\chi'} \xrightarrow{k_1} M_M + V_M + \chi e^-$	$\alpha_1(1-\alpha)\chi\gamma$	$-\alpha_1\chi\varepsilon\gamma$	$-\alpha_1\beta\chi\gamma$
(2) $m \xrightarrow{k_2} M_i^{\chi+} + V_M + \chi e^-$	$\alpha_2(1-\alpha)\chi\gamma$	$-\alpha_2\chi\varepsilon\gamma$	$-\alpha_2\beta\chi\gamma$
(3) $m \xrightarrow{k_3} M_M + \frac{\chi}{2} V_{\bar{O}} + \chi e^-$	$\alpha_3(1-\alpha)\chi\gamma$	$-\alpha_3\chi\varepsilon\gamma$	$-\alpha_3\beta\chi\gamma$
(4) $M_M \xrightarrow{k_4} M^{\Gamma+} + V_M^{\chi'} + (\Gamma - \chi) e^-$	$\alpha_4\alpha\Gamma\gamma$		$\alpha_4\beta\Gamma\gamma$
(5) $M_i^{\chi+} \xrightarrow{k_5} M^{\Gamma+} + (\Gamma - \chi) e^-$	$\alpha_5\alpha\Gamma\gamma$		$\alpha_5\beta\Gamma\gamma$
(6) $V_{\bar{O}} + H_2O \xrightarrow{k_6} O_O + 2H^+$	$2\alpha_6\alpha\Gamma\gamma$		$2\alpha_6\beta\Gamma\gamma$
(7) $MO_{\frac{\chi}{2}} + \chi H^+ \xrightarrow{k_7} M^{\Gamma+} + \frac{\chi}{2} H_2O + (\Gamma - \chi) e^-$	$\alpha_7\alpha(\Gamma-\chi)\gamma$		$\alpha_7\beta(\Gamma-\chi)\gamma$

tableau 22 : Les expressions des constantes cinétiques : $k_i = k_i^0 e^{a_i V} e^{b_i L} e^{c_i pH}$, α_i : coefficient de transfert, $\gamma = F/RT$, k_i^0 : constante cinétique standard, impliquées dans le Point Defect Model, F : constante de Faraday (C.mol⁻¹), R : constante des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹), T : température (K).

Réaction	k_i^0
(1) $m + V_M^{\chi'} \xrightarrow{k_1} M_M + V_M + \chi e^-$	$k_1^{00} e^{-\alpha_1 \chi \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}$
(2) $m \xrightarrow{k_2} M_i^{\chi'} + V_M + \chi e^-$	$k_2^{00} e^{-\alpha_2 \chi \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}$
(3) $m \xrightarrow{k_3} M_M + \frac{\chi}{2} V_O + \chi e^-$	$k_3^{00} e^{-\alpha_3 \chi \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}}$
(4) $M_M \xrightarrow{k_4} M^{\Gamma+} + V_M^{\chi'} + (\Gamma - \chi) e^-$	$k_4^{00} e^{\alpha_4 \Gamma \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}}$
(5) $M_i^{\chi'} \xrightarrow{k_5} M^{\Gamma+} + (\Gamma - \chi) e^-$	$k_5^{00} e^{\alpha_5 \Gamma \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,5}}{RT}}$
(6) $V_O + H_2O \xrightarrow{k_6} O_O + 2H^+$	$k_6^{00} e^{2\alpha_6 \chi \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}}$
(7) $MO_{\frac{\chi}{2}} + \chi H^+ \xrightarrow{k_7} M^{\Gamma+} + \frac{\chi}{2} H_2O + (\Gamma - \chi) e^-$	$k_7^{00} e^{\alpha_7 (\Gamma - \chi) \gamma \phi_{f/s}^0} e^{-\frac{E_{a,7}}{RT}}$

tableau 23 : Expressions des constantes cinétiques standard, k_i^{00} ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) : constante cinétique de base, $E_{a,i}$ (kJ.mol^{-1}) : énergie d'activation pour chacune des réactions.

A partir de cela, il sera alors possible de déterminer l'expression de la densité de courant dans un état stationnaire. En effet, certaines réactions auront alors des cinétiques plus grandes que d'autres selon le type de conductivité de la barrière d'oxydes. Dans la partie suivante, les hypothèses relatives à l'utilisation du PDM dans le cadre du fretting corrosion à potentiel imposé vont être présentées.

4.3.2.2- Démarche de l'utilisation du PDM pour modéliser le fretting corrosion

Premièrement, d'après les réactions (3) et (7), il est possible de donner l'expression du taux de variation de l'épaisseur du film passif en fonction du temps :

$$\frac{dL}{dt} = \underbrace{\Omega k_3^0 e^{a_3 V} e^{b_3 L} e^{c_3 pH}}_{\frac{dL}{dt}} - \underbrace{\Omega k_7^0 \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n e^{a_7 V} e^{c_7 pH}}_{\frac{dL}{dt}} - wear \text{ (cm/s)}.$$

Le terme wear correspond à l'usure mécanique provoquée par le fretting, i.e. un amincissement du film passif supposé homogène sur la totalité de la surface frottante. Ce dernier sera interpolé à partir des valeurs du coefficient temporel d'usure relatif à la profondeur. n est l'ordre cinétique de la dissolution du film par action du pH.

Se pose, ensuite, le problème de la constitution de la couche d'oxydes. Nous n'avons travaillé que sur des résultats bibliographiques. Des résultats expérimentaux ultérieurs pourront permettre de confirmer ces hypothèses. Tout d'abord, le film passif est constitué de deux oxydes. La partie interne est constituée principalement d'oxydes de chrome (III) et la partie externe d'oxydes de fer (III) [152]. Les résultats proposés dans cette référence ont été obtenus à hautes températures, cependant les auteurs émettent l'hypothèse que la constitution peut être la même à température ambiante pour un pH voisin de 8. Le film passif peut donc être considéré comme une diode de jonction p-n car l'oxyde de chrome (III), Cr_2O_3 , est de conductivité p et l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3 est de conductivité n. Toutefois, à température ambiante, un modèle bipolaire plus complexe a été proposé [153]. Nous nous en tiendrons à la répartition en deux oxydes distincts pour pouvoir attribuer le type de conductivité à un oxyde. Cependant, il convient de déterminer finalement en fonction du potentiel appliqué quel est le type de conductivité prépondérant. Nous nous sommes basés sur une analyse de Mott-Schottky effectuée sur l'alliage 304, à température ambiante, pour une valeur de pH égale à 9,2 et polarisé pendant deux heures à des valeurs différentes de potentiel appliqué de façon à imposer une croissance du film d'oxydes différente. Le même type d'analyse a été réalisé sur du 316L mais à une température plus élevée. Etant données les compositions du 304 et du 316L, nous considérerons que les variations sont les mêmes pour les deux types d'alliages. La *figure 137* présente le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué pour l'alliage 304. Nous pouvons constater que deux domaines de conductivité existent. De -0,5 V à 0,2 V/ECS, la conductivité de la couche d'oxydes est de type n.

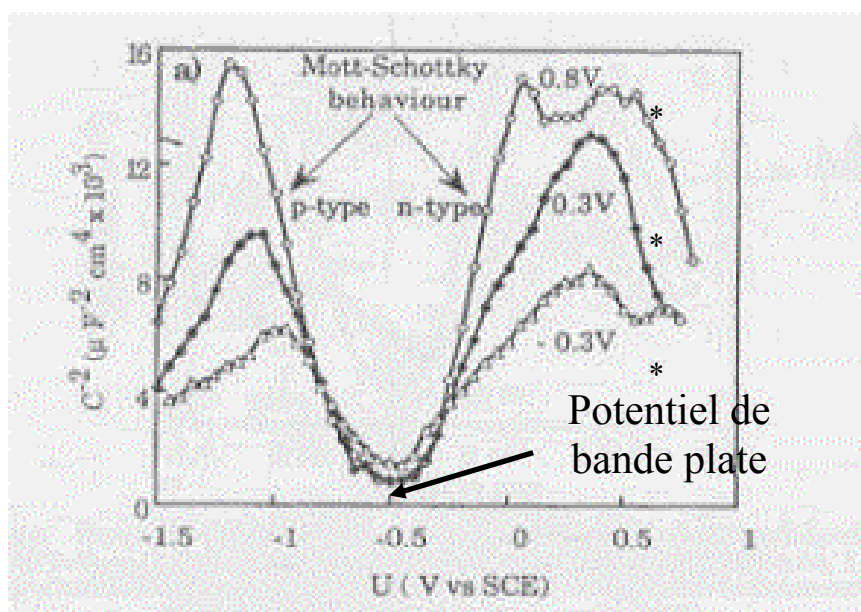


figure 137 : Analyse de Mott-Schottky pour un échantillon de 304, tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les différentes valeurs de potentiel, *, correspondent aux valeurs de potentiel imposé pour obtenir un film passif de différentes épaisseurs [152].

La couche interne d'oxydes de chrome peut donc être considérée comme une résistance et la couche externe d'oxydes de fer comme un condensateur [154-156]. Nous avons alors choisi de travailler dans le domaine de potentiel appliqué compris entre -0,5 V et 0,2 V/ECS. L'oxyde pourra donc être considéré de type n. Uniquement les lacunes d'oxygène et les cations interstitiels sont responsables de ce type de conduction. Il en découle que seules les réactions (2), (3), (5) et (7) vont posséder des constantes cinétiques significatives. Ensuite, une distinction peut être faite entre les lacunes d'oxygène et les cations interstitiels. Le *tableau 24* présente les énergies de formation et d'activation de migration des défauts présents dans l'oxyde de fer (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

a)

<i>Défaut</i>	Energie de formation (eV)
Cation interstitiel	6,05
Anion interstitiel	5,45
Lacunes Schottky (V_o or V_m)	4,42

b)

<i>Défaut mobile</i>	Energie d'activation (eV)
Lacune cationique	2,14
Lacune anionique	2,24
Cation interstitiel	2,08

tableau 24 : a) Energies de formation (eV) des défauts ponctuels dans l'oxyde de fer (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) Energies d'activation de migration (eV) des lacunes cationique, anionique et du cation interstitiel, dans l'oxyde de fer (III) [157].

Nous pouvons constater que l'énergie d'activation de migration concernant le cation interstitiel est inférieure à celle des autres défauts, transport le plus facile dans la couche d'oxydes. C'est la raison pour laquelle, nous allons considérer que ce dernier type de défauts est le principal responsable de la conduction électronique, dans la couche d'oxydes. L'hypothèse sera donc faite que les réactions (2) et (5) du PDM vont posséder les constantes cinétiques les plus grandes. Le *tableau 25* présente les valeurs numériques des paramètres gouvernant le modèle. A l'exception de χ , Γ et T, ces valeurs ont été ajustées par itérations successives pour satisfaire les résultats expérimentaux.

α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7 (sans unité)	
0,15	0,10	0,12	0,15	0,28	0,15	0,5	
k_1^{00}	k_2^{00}	k_3^{00}	k_4^{00}	k_5^{00}	k_6^{00}	k_7^{00} (mol/cm ² / s)	
$5 \cdot 10^{-25}$	$5 \cdot 10^{-25}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-25}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$	
α (sans unité)	β (V)	ε (V/cm)	χ	Γ	T (K)	n (sans unité)	$\phi_{f/s}^0$ (V)
0,7	-0,03	$4 \cdot 10^6$	3	3	298,15	0,6	-0,1

tableau 25 : Valeurs des paramètres impliqués dans l'expression de la densité de courant.

La densité de courant a l'expression suivante en tenant compte des hypothèses faites dans le paragraphe précédent :

$$I_{ss} = \Gamma F \left[k_2^0 e^{a_2 V} e^{b_2 L_{ss}} e^{c_2 pH} + k_3^0 e^{a_3 V} e^{b_3 L_{ss}} e^{c_3 pH} + k_5^0 e^{a_5 V} e^{c_5 pH} + k_7^0 e^{a_7 V} e^{c_7 pH} \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^0} \right)^n \right].$$

Nous considérerons que Γ et χ ont les mêmes valeurs. Par intégration par rapport au temps de l'intensité, on détermine d'abord la charge dissipée, puis la masse d'éléments dissous (loi de Faraday) et enfin le volume et la hauteur d'usure.

Enfin, différentes zones ont été distinguées dans la zone d'usure. En effet, deux zones doivent être différenciées. La première, en bordure du contact, est soumise de manière alternative à l'influence du fretting. Il convient donc d'intégrer l'influence du temps, donc l'influence du fretting dans le terme définissant le changement de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Ensuite, la deuxième est la zone interne qui est toujours soumise à l'action du fretting. La densité de courant sera donc la plus grande pour la zone interne, *figure 138*.

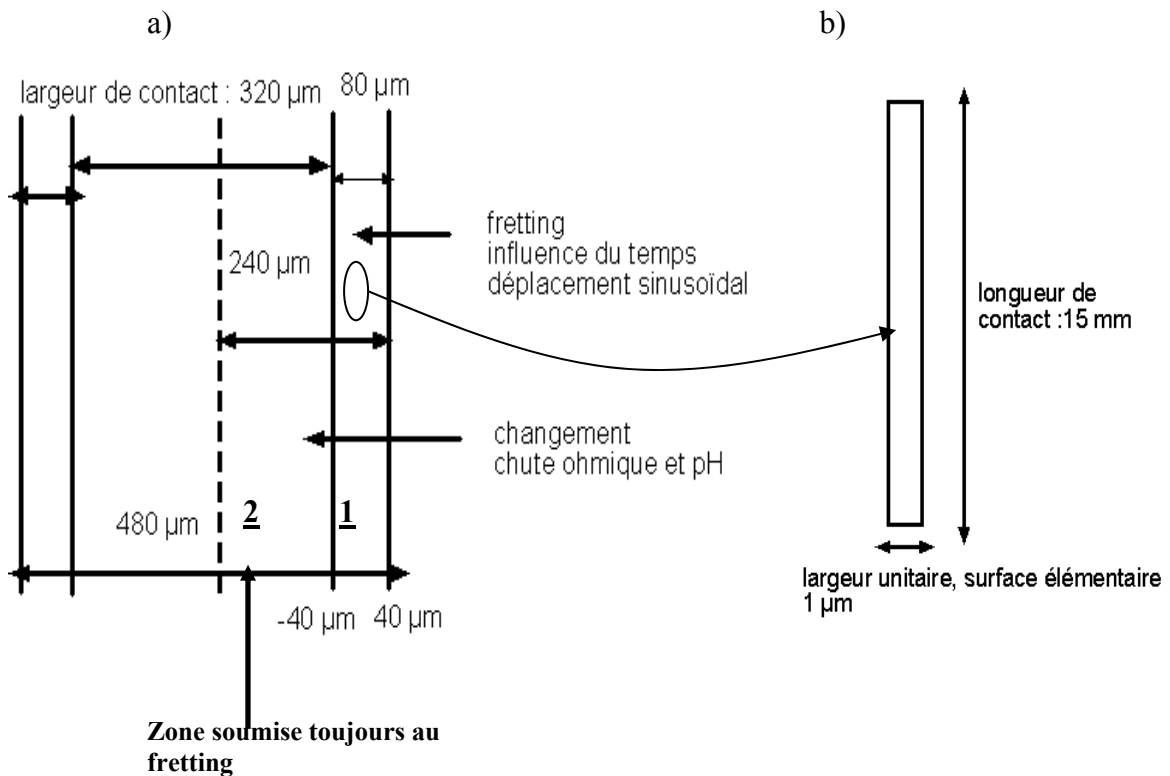


figure 138 : a) Zone de contact et zone de fretting, la largeur de contact est celle mesurée sans fretting ; 80 µm correspond à l'amplitude du fretting, elle pourra être prise égale à 100 µm ; b) Surface élémentaire, la densité de courant et l'épaisseur y seront considérées comme constantes.

4.3.2.3- Résultats

A partir des hypothèses et de la démarche présentée ci-dessus, nous avons donc établi un code de calcul en C++ pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxydes et la densité de courant [158-160].

4.3.2.3.1- L'épaisseur de la couche d'oxydes et la densité de courant sans fretting

La *figure 139* a été obtenue en interpolant tous les paramètres du PDM de façon à respecter l'épaisseur de la couche d'oxydes mesurée dans [161].

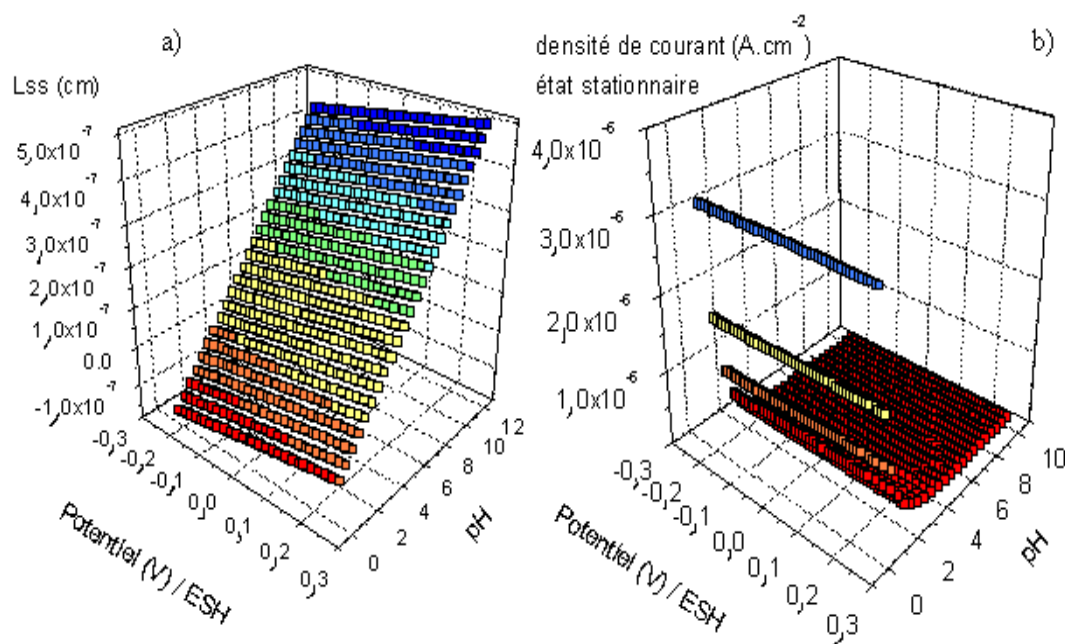


figure 139 : a) Epaisseur de la couche d'oxydes, L_{ss} , en fonction du pH et du potentiel/ESH ;
b) Densité de courant en fonction du pH et du potentiel/ESH, sans fretting.

Nous pouvons constater que plus le pH augmente, plus cette couche d'oxydes augmente. De plus, pour un pH inférieur à 1, la couche d'oxydes n'existe quasiment plus et la densité de courant devient très importante, de l'ordre du $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La couche d'oxydes n'existe plus pour un pH proche de 0. Ces deux graphes ont été obtenus sans la contribution du fretting, i.e. $\text{wear} = 0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.3.2.3.2- L'influence du fretting sur l'épaisseur de la couche d'oxydes

La *figure 140*, cette fois, a été obtenue avec la contribution du fretting dans l'expression de la variation de l'épaisseur de la couche d'oxydes. Le terme wear a été déterminé de façon à retrouver les valeurs de la densité de courant mesurée expérimentalement. Nous pouvons constater que l'épaisseur d'oxydes prend des valeurs négatives.

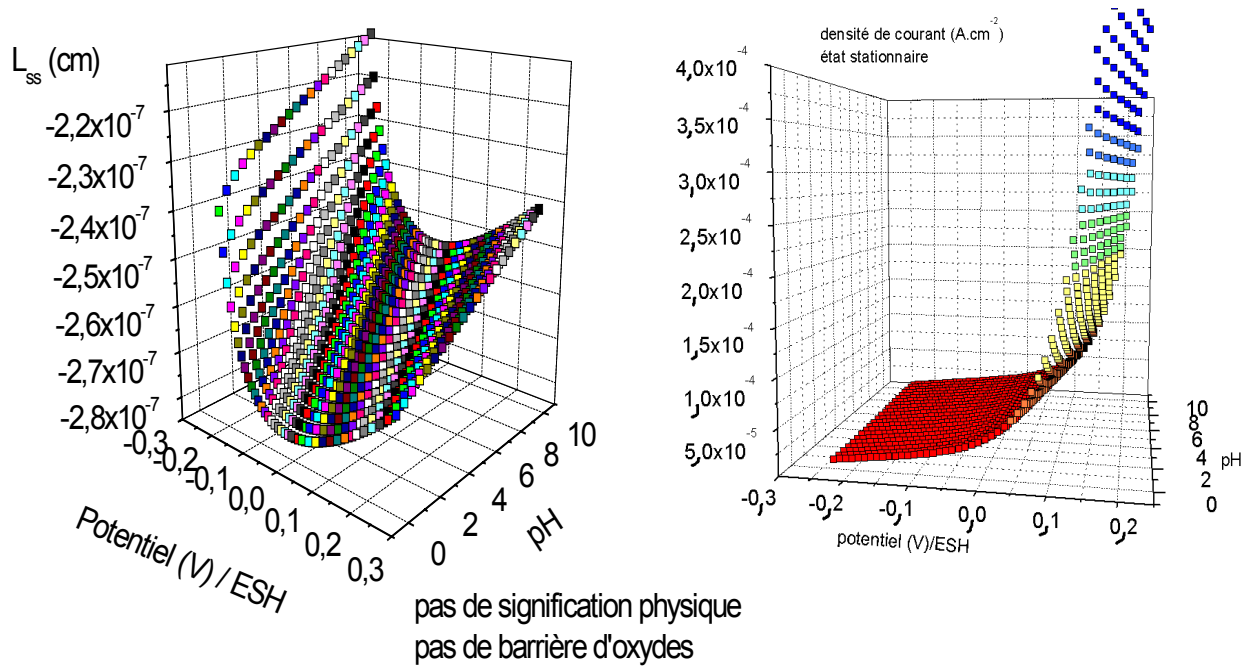


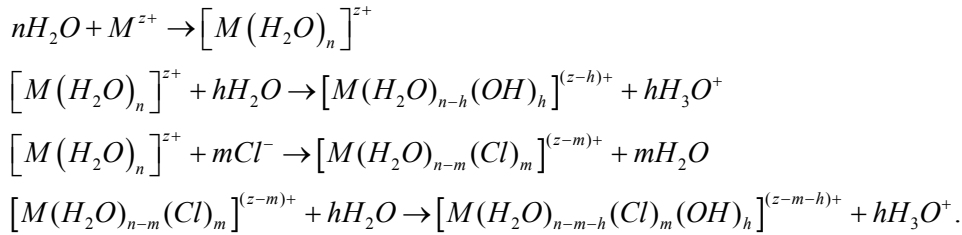
figure 140 : a) Epaisseur de la couche d'oxydes en fonction du pH et du potentiel/ESH ; b) Densité de courant en fonction du pH et du potentiel/ESH, avec fretting.

Ce résultat montre que pour obtenir les valeurs d'intensité mesurées expérimentalement, la couche d'oxydes semble être détruite uniquement par la contribution du fretting. Cette dernière n'intervient que sur les premiers nanomètres de l'acier inoxydable mais serait suffisante pour détruire la couche d'oxydes protectrice.

Nous pouvons en déduire que la densité de courant, au centre du contact toujours soumis à l'influence du fretting, est alors due à la dissolution du métal actif, i.e. sans couche d'oxydes. Cette dernière a été évaluée, dans le cadre des travaux de [162], à $I_{\text{métal actif}} = 7,7 \cdot 10^2 \cdot \exp(-E_{\text{actif}}/RT)$, $E_{\text{actif}} = 20000 \text{ J}$. L'intensité, en bordure du contact (zone 1, *figure 138*), est alors différente de celle à l'intérieur du contact (zone 2, *figure 138*). Il devient alors possible de calculer la densité de courant de la zone 1 pour chaque partie élémentaire du contact d'une largeur de $1 \mu\text{m}$. Durant la contribution du fretting, la densité de courant est celle donnée par l'expression précédente du métal actif. Lorsque la partie élémentaire n'est pas soumise au fretting, la densité de courant est donnée par le PDM, en considérant une repassivation instantanée. Quant à la zone 2, la densité de courant y est constante, dans ce premier calcul, et égale à celle du métal actif. Des investigations sont en cours pour calculer les différentes densités de courant en fonction du potentiel imposé et de la valeur du pH local.

4.3.2.4- Discussion et perspectives

Dans des cavernes, le pH peut atteindre des valeurs négatives dans les zones les plus profondes de la forme d'usure particulière en 'W', lorsqu'il est corrigé par les valeurs de coefficients d'activité [163]. Cette diminution est due à la dissolution du métal et à la formation de complexes métalliques avec des molécules d'eau et des ions chlorures. Les équations ci-dessous peuvent représenter les étapes d'acidification :



De plus, la réaction (6) du PDM montre que le pH va diminuer à l'interface film passif/solution.

Il conviendrait de mesurer expérimentalement le pH. Les volumes de solution mis en jeu restent très faibles. Nous pouvons proposer l'utilisation d'un fil d'iridium dont le potentiel par rapport à une électrode de référence va varier en fonction de la présence d'ions oxoniums [164].

On peut aussi se poser la question de l'action des ions chlorures comme anion interstitiel pouvant s'insérer dans les lacunes d'ions oxygène. Etant donnée la concentration élevée en chlorures dans la solution de Ringer, il serait intéressant de pouvoir insérer une nouvelle réaction chimique. La réaction (6), $V_o + H_2O \xrightarrow{k_6} O_o + 2H^+$ pourrait être modifiée en $V_o + Cl^-, nH_2O \xrightarrow{k'_6} Cl_o + nH_2O$. Mais elle n'intervient pas directement dans l'expression de la densité de courant car aucun électron n'est mis en jeu. Toutefois, l'absorption d'anions 'étrangers' tels que les ions chlorures dans les lacunes d'oxygène, entraîne une accumulation de lacunes cationiques à l'interface métal/film passif. De là, le film passif ne peut plus se reconstruire à l'interface métal/oxydes métalliques donc l'épaisseur de la couche d'oxydes diminue jusqu'à atteindre la rupture et laisser place alors à la dissolution du métal. De plus, la consommation des lacunes d'oxygène par réaction avec les ions chlorures pourra augmenter la constante de vitesse de la réaction 3 [148]. Par la suite, il sera intéressant d'inclure ces phénomènes dans le Point Defect Model.

Nous avons pu aborder dans ce chapitre le fretting corrosion en solution de Ringer entre un matériau métallique, l'acier inoxydable 316L, et un matériau polymère, le PMMA ou le ciment chirurgical. Tout d'abord, le fretting corrosion à potentiel libre a été envisagé. Le 316L présente un profil d'usure en 'W' qui se transforme petit à petit en un profil d'usure en 'U'. Quant au PMMA, il présente toujours une forme d'usure en 'U' contrairement à ce qui avait été observé dans des conditions sèches de fretting. Quelques hypothèses ont pu être avancées pour comprendre ces formes particulières d'usure :

- le couplage galvanique entre l'extérieur du contact, réaction cathodique, et le bord intérieur du contact, réaction anodique (dissolution du métal),
- le PMMA commence à être usé en bordure de contact comme en témoignent les images 2D puis la forme observée en 'U' est observée en raison de la forme particulière du 316L. En effet, le centre de la zone usée du 316L use le PMMA de manière uniforme.

Des relations linéaires ont été proposées entre le volume d'usure et l'énergie dissipée ou le temps. Nous pouvons dire que l'énergie mécanique dissipée lors du frottement est physiquement prépondérante tant que la couche d'oxydes n'est pas endommagée sur toute la surface métallique. Tant que cette rupture est le phénomène limitant, la dépendance du volume d'usure est linéaire en fonction de l'énergie durant les 100000 premiers cycles. Ensuite, d'une part en raison de l'effet de crevasse et d'autre part de l'usure continue par fretting, la dissolution du métal est continue engendrant une dépendance du volume d'usure en fonction du temps. Cette distinction ne tient pas compte des éventuels effets du troisième corps.

Comme les propriétés mécaniques du PMMA sont proches de celles de l'os spongieux, on peut penser raisonnablement que ces débris d'oxydes sont produits pour toutes les prothèses qu'elles soient cimentées ou non. Après 3 jours d'essai, le volume d'usure du 316L est supérieur à celui du PMMA ou du ciment chirurgical. Il serait intéressant d'étudier l'influence de ces débris obtenus par fretting sur le développement des cellules osseuses.

A potentiel imposé, les formes d'usure sont les mêmes qu'à potentiel libre. La valeur de potentiel imposé correspondant à celle du potentiel libre ne permet pas de retrouver les mêmes variations de profondeur d'usure et de volume d'usure. Ce dernier point reste à explorer.

BIBLIOGRAPHIE, chapitre 4 :

- [118] B. Tritschler, B. Forest, J. Rieu, Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium, *Tribology international* 32 (1999) 587-596
- [119] J. Jiang, M.M. Stack, Modelling Sliding Wear: From Dry to Wet Environments, *Proceedings Eurocorr 2004, Nice, septembre 2004.*
- [120] Interprétation du coefficient de corrélation linéaire, table de distribution du coefficient de corrélation r , *Revue de Statistique Appliquée* 1973.
- [121] M.K. Sawford, B.G. Ateya, A.M. Abdullah, H.W. Pickering, The Role of Oxygen on the Stability of Crevice Corrosion, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) B198-B205
- [122] P. Combrade, The crevice corrosion of metallic materials, *Framatome, confidential report* (2001)
- [123] H.W. Pickering, K. Cho, E. Nystrom, Microscopic and local probe method for studying crevice corrosion and its application to iron and stainless steel, *Corrosion Science* 35 (1993) 775-781
- [124] H.W. Pickering, The role of electrode potential distribution in corrosion processes, *Materials Science and Engineering A198* (1995) 213-223
- [125] S. Barril, N. Debaud, S. Mischler, D. Landolt, A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials, *Wear* 252 (2002) 744-754
- [126] A.N. Bezbaruah, T.C. Zhang, An innovative electro-corrosion recess creation technique for improved microelectrode fabrication, *Water Research* 36 (2002) 4428-4432
- [127] H. Krawiec, V. Vignal, R. Oltra, Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 655-660
- [128] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, 2004-2005.
- [129] R.J. Brigham, Crevice corrosion initiation and the potential of zero charge, *Corrosion Science* 29 (1989) 995-1001
- [130] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Ellipses Marketing, Paris, 1998, 65-107.
- [131] A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces* 4th Ed, John Wiley & sons INC, New York, 1982, pp. 196-231.
- [132] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New-York, 1997, pp. 502-524.
- [133] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, Condensation des cations en solution aqueuse, *Chimie de surface des oxydes*, CNRS Editions, Paris, 1994, pp. 255-308.
- [134] D. Landolt, *Corrosion et chimie des surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997, pp. 386-388.
- [135] N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science* 37 (1995) 1809-1822
- [136] A. Turnbull, D.H. Ferriss, Mathematical modeling of the electrochemistry in corrosion fatigue cracks in steel corroding in marine environments, *Corrosion Science* 27 (1987) 1323-1350
- [137] S.C. Lim, F. Ashby, Overview no.55 Wear-Mechanism maps, *Acta Metallurgica* 35 (1987) 1-24
- [138] M.M. Stack, N. Corlett, S. Zhou, A methodology for the construction of the erosion-corrosion map in aqueous environments, *Wear* 203-204 (1997) 474-488

- [139] M.M. Stack, N. Corlett, S. Turgoose, Some recent advances in the development of theoretical approaches for the construction of erosion-corrosion maps in aqueous conditions, *Wear* 233-235 (1999) 535-541
- [140] M.M. Stack, Looking beyond the millennium: critical issues in the evaluation of materials performance for resistance to erosive wear in corrosive conditions, *Wear* 233-235 (1999) 484-496
- [141] M.M. Stack, N. Pungwiwat, Particulate erosion-corrosion of Al in aqueous conditions: some perspectives on pH effects on the erosion-corrosion map, *Tribology International* 35 (2002) 651-660
- [142] M.M. Stack, K. Chi, Mapping sliding wear of steels in aqueous conditions, *Wear* 255 (2003) 456-465
- [143] M.M. Stack, N. Corlett, S. Turgoose, Some thoughts on modeling the effects of oxygen and particle concentration on the erosion-corrosion of steels in aqueous slurries, *Wear* 255 (2003) 225-236
- [144] S. Mischler, A. Spiegel, D. Landolt, The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems, *Wear* 225-229 (1999) 1078-1087
- [145] S. Mischler, A. Spiegel, M. Stemp, D. Landolt, Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions, *Wear* 251 (2001) 1295-1307
- [146] S. Barril, N. Debaud, S. Mischler, D. Landolt, A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials, *Wear* 252 (2002) 744-754
- [147] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution, *Wear* 259 (2005) 282-291
- [148] D.D. Macdonald, Passivity-the key to our metals-based civilization, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951-978
- [149] D.D. Macdonald, On the existence of our metals-based civilization: I. Phase space analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, in press
- [150] J. Liu, D.D. Macdonald, The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid, *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) B425-B430
- [151] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, *Corrosion Science* 42 (2000) 1635-1650
- [152] N.E. Hakiki, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. da Cunha Belo, Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science* 42 (2000) 687-702
- [153] C.R. Clayton, I. Olejford, Passivity of Austenitic Stainless Steels, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker Inc, Philippe Marcus Eds, New York, 2002, pp. 217-241.
- [154] N.E. Hakiki, M. da Cunha Belo, Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels, *Journal of Electrochemical Society* 145 (1998) 3821-3829
- [155] V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M. Verneau, L. Coudreuse, Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films, *Corrosion Science* 44 (2002) 1477-1496
- [156] F. Gaben, B. Vuillemin, R. Oltra, Influence of the Chemical Composition and Electronic Structure of Passive Films Grown on 316L SS on Their Transient Electrochemical Behavior, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) B595-B604
- [157] C.R.A. Catlow, Theoretical Calculation of the Energies of Defect Formation and Migration in α -Fe₂O₃ and α -Cr₂O₃, *Cryst. Latt. Def. And Amorphous Mat.* 15 (1997) 75-80
- [158] D.M. Etter, J.A. Ingber, *Engineering Problem Solving with C++*, Pearson Education INC, Upper Saddle River, 2003.

[159] B.A. Forouzon, R.F. Gilberg, A Structural Programming Approach using C, Brooks/Cole INC, Pacific Grove, 2001.

[160] S.C. Cheyra, R.P. Canale, Numerical Methods for Engineers, WCB/Mc Graw-Hill INC, New York, 1996.

[161] Brian Marx, last results obtained by ellipsometry, group presentation, groupe du Pr. D.D. Macdonald, Pennstate University, 2005.

[162] M. Vankeerberghen, D.D. Macdonald, Predicting crack growth rate vs. temperature behaviour of type 304 stainless steel in dilute sulphuric acid solutions, Corrosion Science 44 (2002) 1425-1441

[163] P. Combrade, Crevice Corrosion of Metallic Materials, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker Inc, Philippe Marcus Eds, New York, 2002, pp. 349-397.

[164] M. Wang, S. Yao, M. Madou, A long-term stable iridium oxide pH, Sensors and Actuators B 81 (2002) 313-315

Conclusion et
perspectives

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'implantation des prothèses de hanche représente à la fois un enjeu de développement en chirurgie orthopédique et dans l'industrie des implants. Les problèmes de contact et d'usure entre un métal qu'il soit l'acier inoxydable 316L, l'alliage de titane Ti-6Al-4V ou le Co-Cr et le ciment chirurgical peuvent se rencontrer à différents endroits d'une prothèse totale de hanche : tige fémorale et anneau cotyloïdien. Nous avons porté notre attention sur l'étude du contact : tige fémorale en acier inoxydable 316L contre ciment chirurgical.

Le premier chapitre, à partir de la description d'une prothèse de hanche réellement implantée dans le corps humain, a dressé une méthodologie de l'étude du contact 316L/ciment chirurgical et 316L/PMMA, composé modèle du ciment chirurgical utilisé pour sa transparence. Le fretting corrosion a été identifié comme un des principaux phénomènes responsables de la production de débris engendrant l'explantation de prothèses. Deux milieux de frottement ont été considérés, à sec et en solution de Ringer pour simuler le liquide physiologique. Notre objectif a été de comprendre, à sec, d'un point de vue mécanique mais aussi physico-chimique les dégradations du PMMA. Cette problématique peut se rencontrer par exemple dans l'industrie automobile [165]. Les paramètres physiques et chimiques ont été isolés dans cette partie.

Le deuxième chapitre a été consacré à la description non exhaustive des méthodes expérimentales utilisées. Différents types de visualisation ont permis de suivre et de décrire les matériaux usés :

- la caméra CCD pour suivre *in situ* les dégradations,
- la microscopie électronique à balayage pour observer post-mortem, en détails, les morphologies des traces d'usure,
- la profilométrie 3D pour obtenir une image post-mortem en trois dimensions des zones usées et quantifier les volumes d'usure.

Ensuite, des techniques analytiques :

- IRTF ATR et réflexion-absorption (à sec, PMMA et débris de PMMA),
- calorimétrie différentielle programmable (à sec, PMMA et débris de PMMA),
- rayons X rasants (solution de Ringer, débris d'oxydes)

ont été décrites de façon à pouvoir les utiliser pour obtenir des informations sur les débris d'usure et les surfaces usées.

Le troisième chapitre a présenté les résultats du fretting, à sec, pour le couple acier inoxydable 316L/PMMA. Cette étude a permis d'étudier les dégradations par fretting sans l'influence d'une solution. La force normale est comprise dans l'intervalle : 42,5 N à 170 N ; l'amplitude totale du déplacement imposé est égale à 80 μm . Le régime de fretting est le glissement total. Tout d'abord, le 316L ne subit aucune dégradation dans les conditions de fretting. Le tracé des différentes contraintes mécaniques a permis de confirmer que les dégradations du PMMA, par sollicitations alternées dues au fretting, se produisaient en bordure de la zone de contact. Ces résultats ont été confirmés par les observations expérimentales. L'usure du PMMA donne lieu à une forme d'usure particulière en 'W' pour une force normale supérieure ou égale à 85 N. Les volumes d'usure du PMMA sont proportionnels à l'énergie dissipée. Enfin, les débris de PMMA adhèrent à la surface du 316L par des interactions acide-base ; la configuration et la conformation du PMMA sont modifiées au cours du fretting et en fonction de la force normale appliquée.

Le dernier chapitre, enfin, a donné des résultats intéressants à propos du fretting corrosion pour les couples 316L/PMMA et 316L/ciment chirurgical, type de fretting peu étudié. Tout d'abord, la solution de Ringer réduit les interactions mécaniques puisque l'énergie dissipée est plus faible. Cependant, contrairement à ce qui se passe à l'air, le 316L subit une usure significative, plus importante que celle du PMMA. Cette usure provient de la destruction (ou de l'endommagement) du film passif par le frottement avec le PMMA. La dissolution qui s'ensuit dépend des conditions locales de potentiel et de pH dans le contact, elles-mêmes gouvernées par le potentiel des surfaces dans le contact et l'évolution locale du milieu, du fait de son confinement (effet de caverne). Elle est minimale lorsque le milieu local reste voisin de la neutralité (vers -600 mV/ECS) et augmente lorsque l'évolution locale du milieu vers des pH alcalins (potentiels < -800 mV/ECS) ou surtout acides (potentiels > -400 mV/ECS) augmente la solubilité des cations métalliques. Pour des potentiels supérieurs à -400 mV/ECS, nous avons pu observer dans le contact un dégagement de gaz, probablement du dihydrogène, qui est un indice de l'acidification locale du milieu et constitue un courant cathodique supplémentaire qui s'ajoute au courant de réduction du dioxygène pour permettre la dissolution du métal.

L'usure du 316L ne varie pas dans le même sens que celui de l'énergie dissipée par le frottement qui dépend du potentiel appliqué : cette énergie passe par un maximum alors même que l'usure du 316L est minimale. Le maximum d'énergie dissipée se situe au voisinage du point de charge nulle de la surface métallique et diminue avec les charges de surface ce qui suggère que celles-ci jouent un rôle déterminant. Cependant, la répulsion électrostatique due à l'interaction des doubles couches de Helmholtz ne semble pas de nature à rendre compte des variations observées, dont la cause reste donc à élucider.

L'analyse des surfaces usées a montré que le PMMA présente une forme d'usure en 'U' et le 316L en 'W'. La forme en 'W' de l'usure du 316L est vraisemblablement due à un effet de chute ohmique dans le contact et/ou à un accès limité de l'eau au centre du contact. L'analyse quantitative de

l'usure montre que le volume d'usure du PMMA est proportionnel à l'énergie dissipée. Quant à la variation du volume d'usure de l'acier inoxydable, elle est plus complexe. Dans le cas du contact 316L/PMMA, le volume d'usure varie linéairement en fonction de l'énergie dissipée, en début d'essai, puis en fonction du temps, en raison de l'influence de la corrosion.

Enfin, la modélisation du fretting fondé sur l'utilisation du Point Defect Model a été entreprise.

Perspectives

D'un point de vue fondamental, plusieurs points restent à éclaircir ou simplement à aborder. Nous nous focaliserons sur le fretting corrosion, cas expérimental le plus proche des dégradations *in vivo* des prothèses de hanche cimentées. Le principal point est la compréhension de l'effet de confinement dans les zones d'usure les plus profondes :

- connaître les valeurs de pH dans les zones d'usure les plus profondes en utilisant par exemple un fil en iridium ou en palladium inséré dans le PMMA, au plus proche de la surface. La présence d'ions oxoniums engendrera une formation d'hydrures de palladium, par exemple, qui fera varier le potentiel de cette électrode. En mesurant ce potentiel par rapport à une électrode de référence, après un étalonnage, il sera possible de déterminer la valeur du pH.
- déterminer la structure de la couche d'oxydes du 316L en solution de Ringer. Deux points nous semblent intéressants : le premier est la mesure de l'épaisseur du film passif par ellipsométrie et/ou mesure de la capacité par spectrométrie d'impédance. Cette technique permettra d'ailleurs en exploitant le diagramme de Nyquist de caractériser le modèle électrique du film passif, en solution de Ringer, à potentiel imposé. Le deuxième est la détermination du type de conductivité du film passif par une analyse de Mott-Schottky.
- comprendre la nature des interactions entre les surfaces qui permet de rendre compte de l'effet du potentiel sur les variations d'énergie dissipée lors du frottement.
- développer la simulation. La connaissance des valeurs réelles du pH et de la structure de la couche d'oxydes permettra d'affiner les paramètres de ce modèle. Il pourra y être intégré l'influence du temps de repassivation, i.e. de la reconstruction du film passif. De plus, l'influence de la concentration en anions chlorures pourrait être insérée dans le PDM.
- utiliser d'autres couples de matériaux comme l'alliage de titane Ti-6Al-4V ou le cobalt-chrome. Il est possible que le régime de glissement soit différent ou encore que la rupture de la couche passive ne se produise pas.
- changer de liquide physiologique en insérant des protéines dans la solution de Ringer. On peut prévoir que le frottement sera moins sévère en raison de l'action lubrifiante des protéines. De plus, il se peut que les phénomènes de corrosion et les interactions de surface soient modifiés et notamment la valeur du potentiel libre.

➤ tester la réponse des cellules ostéoblastes ou ostéoclastes en présence des produits de corrosion formés lors du fretting corrosion.

Du point de vue de la recherche appliquée, il serait intéressant de tester des couples de frottement impliquant un alliage métallique tel que le 316LN dont les propriétés de surface ont été renforcées, dureté plus élevée que le 316L. De plus, une étude, à long terme (nombre de cycles supérieur à cinq millions), pourrait être menée avec une prothèse de hanche cimentée sur un simulateur de marche ou une machine reproduisant le cycle de marche pour identifier et quantifier l'usure du ciment chirurgical et de l'alliage impliqué dans la constitution de la tige fémorale.

Les mécanismes de dégradation de l'alliage 316L, avec ou sans frottement, dans différents milieux, sont aussi étudiés dans d'autres domaines industriels, l'industrie nucléaire par exemple, où les progrès sont constants dans la compréhension des phénomènes d'usure. Beaucoup d'éléments sur la modélisation ou de résultats expérimentaux seraient à considérer dans ce domaine de façon à pouvoir prédire la durée de vie d'un implant. Ce dernier point reste l'objectif ultime pour améliorer le confort du patient et la fiabilité des implants orthopédiques dans le corps humain.

BIBLIOGRAPHIE, conclusion et perspectives :

[165] N. Eiss, J. Hanchi, Stick-slip friction in dissimilar polymer pairs used in automobile interiors, Tribology international 31 (1998) 653-659

Annexe

Protocole expérimental des mesures de viscosité

① Utilisation du tube de Ubbelohde Schott Gerate 53001/0 ; diamètre 0,53 mm. Choix du diamètre du capillaire pour avoir un temps de passage entre les deux cellules supérieur à 100 min de façon à rendre l'incertitude de mesures négligeable. En revanche, si le temps est supérieur à plus de 500 s, les phénomènes de tension interfaciale ne sont plus négligeables entre la solution de polymère et le verre.

② Utilisation de la loi de Poiseuille

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L}, \text{ loi de Poiseuille, fluide newtonien}$$

V : volume du capillaire (m³)

t : temps de parcours du fluide (s)

R : rayon du capillaire (m) (tube de Ubbelohde)

η : viscosité (Pa.s)

ΔP : perte de charge, différence de pression (Pa)

L : longueur du capillaire

③ Utilisation d'un bain thermostaté, température de l'expérience : 30 °C, influence de la température importante pour la mesure de viscosité.

④ Solvant utilisé : toluène. Plusieurs raisons à ce choix : $T_{eb} = 110,6$ °C. Evite les problèmes de changements de concentrations par évaporation. Point éclair : 4°C.

Le toluène utilisé est de qualité HPLC, de pureté égale à 99,99%.

Un dégazage du solvant a été mené car il est conditionné sous diazote pour éviter la formation de peroxydes dans la solution de toluène.

Mais nous avons rencontré un problème de solubilité à température ambiante : comme les échantillons ont une masse d'environ égale à 1,3 g pour 100 mL, la durée de solubilité a été égale à 1 semaine.

Les caractéristiques physico-chimiques du toluène sont :

$T_{eb} = 110,6$ °C

Densité = 0,865

Indice de réfraction = 1,496

Viscosité (20°C) = 0,59 cP

M = 92,14 g.mol⁻¹.

⑤ Protocole expérimental : rinçage du tube par du solvant entre chaque passage de solution.

3 mesures pour une même solution + un temps de préchauffage de 2 min pour mise à température de la solution.

Remplissage du tube par des pipettes Pasteur.

⑥ Quatre concentrations décroissantes ont été choisies pour chaque échantillon. Si un problème de reproductibilité est observé (mauvais nettoyage ?), la solution est repassée.

⑦ Dilutions

- ciment chirurgical : $C = 13,38 \text{ g.L}^{-1}$ ($m = 1,338 \text{ g.L}^{-1}$ dans une fiole de 100 mL)
 $C/2 = 6,69 \text{ g.L}^{-1}$ (dilution 25 mL de C dans 50 mL)
 $C/4 = 3,345 \text{ g.L}^{-1}$ (dilution 25 mL de C/2 dans 50 mL)
 $C/10 = 1,338 \text{ g.L}^{-1}$ (dilution 10 mL C dans 100 mL)
- PMMAb (brut) : $C = 13,77 \text{ g.L}^{-1}$, même protocole que pour le ciment chirurgical
- PMMAp (poli) : $C = 13,55 \text{ g.L}^{-1}$, même protocole de dilution
- PMMAf (fretting) : $C = 13,89 \text{ g.L}^{-1}$, même protocole de dilution.

Résultats

La définition de la viscosité réduite, pour un fluide newtonien, est : $\eta_{\text{red}} = \frac{1}{C_2} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$;

C_2 : concentration du soluté ; η_0 = viscosité absolue du solvant ; η : viscosité absolue de la solution de polymère. La viscosité du PMMA sera déterminée grâce à l'utilisation du viscosimètre de Ubbelohde [93]. Les solutions de polymère circulent dans un capillaire. Cet écoulement laminaire répond à la loi de Poiseuille . D'après cette loi, le temps d'écoulement est donc proportionnel à la viscosité. On peut alors remplacer η et η_0 par Δt et Δt_0 et extrapoler la valeur de la viscosité intrinsèque [166].

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet, par chromatographie liquide, de séparer les macromolécules suivant leur taille. La phase stationnaire est un réseau tridimensionnel possédant une distribution de pores précise. Le détecteur est un détecteur UV sensible aux groupements chromophores d'une chaîne de PMMA tels que la fonction carbonyle. L'information obtenue est ainsi le profil de concentration en polymère en fonction du volume d'élution. Il convient alors de déterminer la correspondance entre ce volume ou temps de rétention et les masses molaires. On utilise alors des étalons de masses molaires des polymères permettant d'effectuer cette correspondance [166]. L'appareil utilisé est un GPC-LC Waters. Le solvant de la phase mobile est le tétrahydrofurane, THF. La masse de polymère prélevée est égale à 10 mg. Le volume injecté est égal à 20 μL .

Ces deux techniques permettent de déterminer deux grandeurs physiques caractéristiques des polymères utilisés. Ces dernières dépendent du mode de préparation, i.e. type de polymérisation et d'usinage. Les valeurs de viscosité en fonction de la concentration en polymère dans du toluène sont

données *figure 141* et *tableau 26*. Nous constatons que la viscosité du ciment chirurgical est inférieure à celle du PMMA. D'après la relation de Mark-Houwink-Sakurada [167], la viscosité est reliée à la masse molaire : $[\eta] = KM_2^a$ où a est compris entre 0,5 et 1. M_2 est la masse molaire du soluté supposé isomoléculaire. Pour un polymère parfaitement isomoléculaire, l'indice de polydispersité est égal à 1, *tableau 1*. Si cet indice est compris entre 1 et 2, nous pouvons considérer que la distribution est étroite, ce qui est le cas des valeurs expérimentales du PMMA, *tableau 26*. La relation de Mark-Houwink-Sakurada sera donc utilisée. Les valeurs de K et de a sont tirées de [168], $K = 7.10^{-6}$ et $a = 0,76$. a est voisin de 0,5 lorsque la chaîne de polymère est repliée sur elle-même, proche d'une pelote statistique ; a proche de 1 lorsque la chaîne est rigide. Le PMMA présente donc un comportement intermédiaire. En considérant que les chaînes de polymère du ciment chirurgical ont la même conformation que celles du PMMA, on utilise les valeurs de a et de K du PMMA, pour estimer la masse molaire du ciment chirurgical soit $226000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le *tableau 26* montre que la surface de PMMA dégradée par fretting présente une viscosité plus faible que les échantillons de PMMA brut et poli. Cependant, la valeur de la masse molaire de l'échantillon PMMAf est supérieure aux autres. Nous ne pouvons donc pas conclure en ce qui concerne l'influence du fretting sur la transformation des chaînes de polymère. Toutefois, le PMMA possède une masse molaire voisine de $250000 \text{ g.mol}^{-1}$. D'après [168], les masses molaires du PMMA sont voisines de $100000 \text{ g.mol}^{-1}$. On peut penser que les chaînes polymères du PMMA utilisé sont particulièrement longues ; ainsi, la forme des débris pourra dépendre de cette valeur de masse molaire.

BIBLIOGRAPHIE, annexe :

- [166] J. Leseq, Masses molaires moyennes, Techniques de l'ingénieur A 3 060 (2005)
- [167] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2002, pp. 181-186.
- [168] D. Chen, H. Wang, L. Lu, X. Wang, A new approach to the determination of Mark-Houwink parameters, European Polymer Journal 36 (2000) 2639-2644

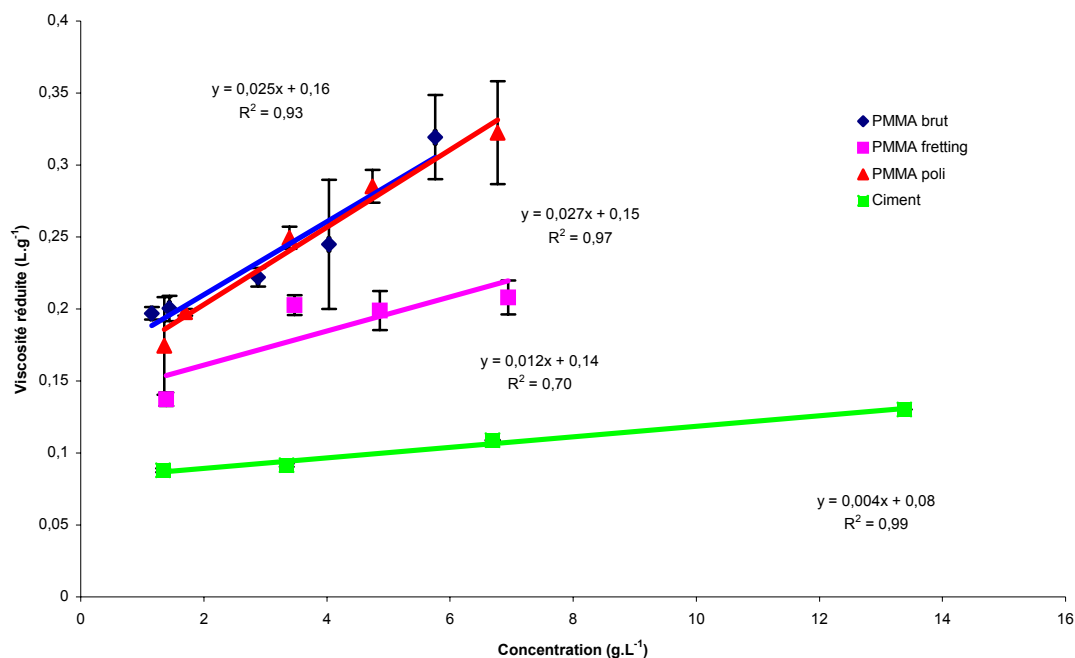


figure 141 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de PMMA.

Echantillon	Viscosité (L.g ⁻¹)	Incertitude viscosité (L.g ⁻¹)	Masse molaire en nombre (g.mol ⁻¹)	Masse molaire en poids (daltons)	Polydispersité
PMMAb	0,16	(+ 0,04)	244000	379000	1,56
PMMAp	0,15		240000	357000	1,48
PMMAf	0,14		263000	392000	1,49
Ciment	0,08				

tableau 26 : Valeurs de viscosité et des masses molaires de quatre échantillons, PMMAb : échantillon de PMMA brut, PMMAp : échantillon de PMMA poli, PMMAf : échantillon de PMMA dégradé par fretting à sec (nombre de cycles = 130000), ciment : échantillon de ciment chirurgical.

N° d'ordre : 391 SGM

First name ; family name: Jean Geringer

Thesis title: Fretting corrosion of materials used as orthopaedic implants.

Topic: Materials Science

Keywords: fretting corrosion, stainless steel, PMMA, bone cement, wear, passivity.

Abstract:

This work aims at understanding hip total joint cemented prostheses degradation by fretting corrosion. 316L stainless steel degradation, the femoral stem is made of this alloy, according to fretting against polymethylmethacrylate (PMMA), model component of bone cement, has been particularly investigated. Two tests types have been carried out: in dry conditions and in Ringer solution close to, from its chlorides concentration, the physiological liquid composition.

In a first time, from experimental conditions of displacement and normal load, the fretting map has been drawn for 316L/PMMA contact. This work allows, for sinusoidal displacement with a half amplitude equal to 40 μm and normal loads within the range from 42.5 N to 170 N, to fix gross slip conditions.

Then, the fretting study, in dry conditions, between stainless steel and PMMA, exhibits the PMMA wear volume measurements according to dissipated energy. This material is worn contrary to stainless steel that is not worn. Stick slip phenomenon exists during fretting and increases according to the normal load. Due to the PMMA transparency, debris production and transport have been described during fretting experiments. Moreover, PMMA debris infrared analysis, on stainless steel surface, provides interesting findings on PMMA behaviour, i.e. configurations changes.

In Ringer solution, a corrosive medium, stainless steel suffers significant degradation during fretting against PMMA and bone cement. During dissolution process at free corrosion potential, protons reduction seems to be added to the oxygen reduction. 316L exhibits a particular 'W' wear shape. A crevice effect assisted by fretting could explain this particular dissolution. Moreover, dissipated energy changes according to the applied potential. Finally, current analysis shows that cathodic reaction exists inside the contact.

Lastly, tests, made in dry and wet conditions, provide wear volumes measurements for PMMA and 316L to expect materials wear.

N° d'ordre : 391 SGM

Prénom Nom : Jean Geringer

Titre de la thèse : Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Mots clés : fretting corrosion, acier inoxydable, PMMA, ciment chirurgical, usure, passivité

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans la problématique de la dégradation des prothèses de hanche cimentées par fretting corrosion. L'endommagement de l'acier inoxydable 316L, alliage constituant la tige fémorale, par frottement contre du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), composé modèle du ciment chirurgical, a été particulièrement étudié. Deux types d'expériences ont été envisagées : à sec et en solution de Ringer voisine, par sa teneur en chlorures, de la composition du liquide physiologique.

Dans un premier temps, à partir des conditions expérimentales choisies de déplacement et de force normale, la carte de fretting a été tracée pour le contact 316L/PMMA permettant de fixer des conditions reproductibles de glissement total pour un déplacement sinusoïdal de demi-amplitude égale à 40 μm et des forces normales comprises entre 42,5 N et 170 N.

Ensuite, l'étude, à sec, du fretting entre l'acier inoxydable et du PMMA a permis de quantifier le volume d'usure du PMMA, seul matériau à se dégrader, en fonction de l'énergie dissipée. Le phénomène de stick-slip a été nettement mis en évidence lors du glissement et augmente en fonction de la force normale de contact. Grâce à la transparence du PMMA, la production et l'évolution des débris ont pu être isolées et commentées en cours de fretting. De plus, les analyses infrarouges des débris de PMMA, à la surface de l'acier inoxydable, ont amené des informations sur le changement de configuration au cours du processus de dégradation.

En solution de Ringer, milieu corrosif, l'acier inoxydable se dégrade d'une manière très significative pendant le fretting contre du PMMA et du ciment chirurgical. Au cours du processus de dissolution à potentiel libre, la réaction de réduction des ions oxoniums semble s'ajouter à la réduction du dioxygène. L'acier inoxydable 316L présente une forme particulière d'usure en 'W'. Un effet de crevasse permet de proposer un mécanisme d'endommagement assisté par le fretting. De plus, l'énergie dissipée varie en fonction du potentiel imposé. Une analyse des courants a montré l'existence d'une réaction cathodique supplémentaire.

Enfin, les expériences effectuées à l'air ambiant et en solution de Ringer ont fourni des données quantitatives d'usure du PMMA et du 316L.