



HAL
open science

Rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur la dégradation par fretting-corrosion d'un contact acier inoxydable/PMMA. Application aux implants orthopédiques.

Julie Pellier

► **To cite this version:**

Julie Pellier. Rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur la dégradation par fretting-corrosion d'un contact acier inoxydable/PMMA. Application aux implants orthopédiques.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0641 . tel-00735400

HAL Id: tel-00735400

<https://theses.hal.science/tel-00735400>

Submitted on 25 Sep 2012

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.



NNT : 2012 EMSE 0641

THÈSE

présentée par

Julie PELLIER

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

**Rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur la dégradation
par fretting-corrosion d'un contact acier inoxydable/PMMA.
Application aux implants orthopédiques.**

soutenue à Saint-Étienne, le 17 janvier 2012

Membres du jury

Président :	Frédéric FARIZON	PU-PH, Chef de service COT, CHU, Saint-Étienne
Rapporteurs :	Stefano MISCHLER	Maître d'enseignement et de recherche, EPFL, Lausanne
	Bernard NORMAND	Professeur, INSA, Lyon
Examineur(s) :	Jean-Pierre CELIS	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven (absent)
	Pierre COMBRADE	Ingénieur-conseil, ACXCOR, Le Bessat
Directeur de thèse :	Bernard FOREST	Professeur, ENSM-SE, Saint-Étienne
Co-encadrant de thèse :	Jean GERINGER	Maître-assistant, ENSM-SE, Saint-Étienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 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
 F. GRUY Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Fayol
 E. TOUBOUL Ingénieur – Fayol
 O. BOISSIER Professeur – Fayol
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Fayol
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

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

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMET	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Dernière mise à jour le : 23 août 2011

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
Fayol	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Moins on est intelligent, plus on a de chance d'être romancier. Sinon, on écrit des thèses.

GEORGES SIMENON

La science ne sert guère qu'à nous donner une idée de l'étendue de notre ignorance.

FÉLICITÉ DE LAMENNAIS

Copier sur un seul, c'est du plagiat. Copier sur deux, c'est de la recherche.

WILSON MIZNER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, *Bernard Forest*, pour l'aide qu'il a pu m'apporter durant ce travail de thèse, ainsi que sa patience, sa disponibilité et son oeil averti, capable de trouver les moindres petites fautes de frappe. Je remercie aussi *Jean Geringer* qui m'a encadrée durant ces trois ans : son travail, sa rigueur et ses connaissances sur de nombreux sujets m'ont permis d'apprendre beaucoup et d'avancer dans mon projet.

Je tiens à remercier *Stefano Mischler* et *Bernard Normand* d'avoir été rapporteurs de ce travail ainsi que *Jean-Pierre Celis*, *Pierre Combrade* et *Frédéric Farizon* d'avoir accepté d'être membres de mon jury. Par contre, je ne remercie pas les manifestations qui ont bloqué la circulation des trains et qui ont quelque peu perturbé la composition du jury et la soutenance en elle-même !

Merci à Saint-Étienne Métropole, le Conseil Général de la Loire et la dotation Christian Cabal pour le financement du tribocorrosmètre qui a permis de faire les essais de fretting-corrosion.

De nombreuses personnes ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse. Je remercie *Sergio* et *Paul*, du MEB, pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs conseils ; je remercie *Gilles* et *Prisca*, de la métallographie, salle la plus propre et la mieux rangée de l'école ; je remercie *Olivier* et *Thierry*, du service informatique, qui sont venus à mon secours lors de problèmes de logiciel ; je remercie *Annie* et *Delphine*, de la chimie, qui m'ont laissé une petite place sur leur paillasse et m'ont toujours préparé mes solutions dans la bonne humeur ; je remercie aussi les membres de l'atelier, *André*, *Gilles*, *Marc* et *Bernard* qui ont su trouver des solutions pour la fabrication des différentes pièces indispensables à la réalisation de mes essais ; je tiens aussi à remercier *Nico* pour ses idées et conseils techniques ; je remercie aussi *Anne-Marie Danna* qui m'a permis d'utiliser l'AFM de l'école et *Franck Cleymand* qui m'a accueillie à l'École des Mines de Nancy et m'a permis d'utiliser l'AFM pendant deux semaines ; je remercie également *Stéphane* et *Jérôme* (« Trop tard, y'a plus de gâteau... »), qui grâce à leurs conseils avisés, ont aidé au bon déroulement de la thèse et ont permis une fin de thèse plus sereine.

Je tiens aussi à remercier tous les doctorants que j'ai pu côtoyer régulièrement :

Tout d'abord pour mes co-bureaux : *Laura*, pour sa constante bonne humeur, son aide précieuse pour mes programmes Matlab, pour ses phrases magiques (particulièrement pendant sa période de rédaction) et pour avoir réussi à me faire courir (c'était pas gagné d'avance) et pour m'avoir convaincu de rédiger en Latex ; *Juliana*, notre « kamikaze colombienne de charme », qui elle aussi m'a aidée pour mes programmes Matlab et avec qui je me sentais moins seule lors des pauses trop bioméca ; *Tristan* pour sa démonstration mémorable de course en chaise à roulettes, et le petit dernier, *Baptiste* alias Günther, pour ses idées farfelues et pour nous avoir permis de lancer la « post-it war » à Saint-Étienne et un GRAND merci pour avoir fait marcher le vidéoprojecteur le jour de ma soutenance.

Un merci au couple d'inséparables, *Nico*, le parfait petit stagiaire qui est devenu un doctorant un peu trop taquin et « qui quitte le bureau entre midi pour aller en course et pouvoir partir en uik-end » et *Alex*, pour ses opinions bien tranchées et toujours irréfutables ; enfin c'est ce qu'on lui laisse croire.

Mais que serait l'École des Mines sans « Ze doctorants » : *Aaron*, mon Chouchou et le meilleur batteur stéphanois !! T'inquiètes, tu resteras toujours mon Chouchou même si on sait que c'est toi le voleur de pépito... jajaja!!! ; *Pierre-Yves* et ses cheveux (j'ai adoré nos discussions entre « filles »), la seule personne à m'avoir fait tomber au ski et qui n'a jamais réussi à obtenir le titre de chouchou (c'est parce que tu as voulu me virer de mon bureau) ; et *Benjamin*, aussi surnommé l'incruste, qui a tout de suite compris que la nourriture était un argument de choc ;-), ton savoir sur les pieuvres est impressionnant !

Un merci aussi à tous les autres doctorants que j'ai pu croiser durant ces trois ans : *Abdellah*, *Carlos* (« alors, comment avance ta rédaction ? et tu fais quoi après ? » : ce n'est pas de la méchanceté, juste une vengeance...), *Daniel*, *Iolanda*, *Jonathan*, *Lara*, *Lydie*, *Maria*, *Mélanie*, *Raquel*...

Comme tu n'es pas doctorant, tu as droit à un paragraphe rien que pour toi (t'en as de la chance!!) : merci à *Pierre* pour ses conseils et sa bonne humeur, merci d'avoir instauré la pause du vendredi, qui nous a sûrement fait prendre quelques kilos mais qui a permis de découvrir les talents culinaires de chacun.

Un merci à *Vincent* qui nous a aidés à résoudre quelques petits problèmes techniques avec Latex.

Une petite pensée aussi pour *Laurianne* et *Aymeric*, des petits stagiaires très dociles qui sont passés dans notre labo.

Un grand merci à *Françoise*, notre secrétaire, ainsi qu'à *Amélie* (en particulier pour le jour de ma soutenance), pour leur aide précieuse sur tous les petits détails administratifs.

Merci à ma famille, mes grands-parents, mes oncles, mes tantes, mes parents, mon frère, ma soeur et ma petite Noisette, de m'avoir soutenue pendant ces trois ans.

Un grand merci à mes deux index, qui à eux seuls m'ont permis d'écrire toute ma thèse ; et j'en suis fière :-)!!

Je remercie aussi tous ceux que j'aurais malencontreusement oublié de remercier...

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Table des figures	v
Liste des tableaux	xv
Liste des symboles	xvii
Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Les biomatériaux utilisés comme implants orthopédiques	6
1.1.1 Historique de la prothèse totale de hanche (PTH)	7
1.1.2 Conditions nécessaires pour les biomatériaux	9
1.1.3 Les prothèses totales de hanche aujourd'hui	10
1.2 Dégradation des prothèses totales de hanche	14
1.2.1 Les causes des échecs des implants	14
1.2.2 Zones de dégradation	16
1.2.3 Conséquences sur l'organisme	18
1.2.3.1 Les débris	19
1.2.3.2 L'ostéolyse	20
1.2.4 Cadre de l'étude	22
1.3 Tribologie	23
1.3.1 Mécanique du contact	23
1.3.2 Définition de la tribologie	26
1.3.3 La tribologie des interfaces	26

1.3.3.1	Le triplet tribologique	27
1.3.3.2	Le troisième corps	27
1.3.3.3	Potentiel de charge nulle	29
1.3.4	Le fretting	30
1.3.4.1	Définition	30
1.3.4.2	Les différents types de fretting	32
1.3.4.3	Caractérisation du fretting	32
1.4	Tribocorrosion	39
1.4.1	Corrosion des métaux	39
1.4.2	Définitions	47
1.4.2.1	Frottement-corrosion	48
1.4.2.2	Fretting-corrosion	48
1.4.3	Effet de synergie	49
1.5	Étude du fretting-corrosion au laboratoire	50
1.5.1	Matériaux et géométrie modèles	50
1.5.2	Solutions modèles	51
1.5.3	Conditions de fretting	52
1.5.4	Problématique	53
2	Méthodes expérimentales	57
2.1	Matériaux	57
2.1.1	Acier inoxydable, 316L	57
2.1.1.1	Composition et propriétés mécaniques	58
2.1.1.2	Préparation des échantillons	58
2.1.2	Polyméthacrylate de méthyle, PMMA	59
2.1.2.1	Composition et propriétés mécaniques	60
2.1.2.2	Préparation des échantillons	61
2.2	Dispositif de fretting-corrosion	62
2.2.1	Présentation du dispositif expérimental	62
2.2.2	Conditions de frottement	64
2.2.2.1	Conditions d'essai	64
2.2.2.2	Compliance	65
2.2.2.3	Qualification de la machine	66
2.2.3	Potentiostat	68
2.2.4	Caméra : suivi <i>in situ</i> de la dégradation	72
2.3	Analyse des échantillons	74
2.3.1	Profilomètre optique	74
2.3.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	75
2.3.2.1	Principe du MEB	75
2.3.2.2	Conditions de mesure	75

2.3.3	Microscope à force atomique (AFM)	76
2.3.3.1	Principe de l'AFM	76
2.3.3.2	Conditions de mesure	79
3	Étude du fretting-corrosion à potentiel libre	83
3.1	Influence de la force ionique	85
3.1.1	Les solutions	85
3.1.2	Variations des grandeurs électrochimiques	85
3.1.2.1	Potentiel libre (OCP)	85
3.1.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	88
3.1.3	Variations des grandeurs mécaniques	90
3.1.4	Volumes d'usure	92
3.1.5	Observations	95
3.1.5.1	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	95
3.1.5.2	Observations <i>in situ</i> : caméra	99
3.2	Influence d'une protéine, l'albumine	100
3.2.1	Interactions protéine-surface	100
3.2.2	Variations des grandeurs électrochimiques	101
3.2.2.1	Potentiel libre (OCP)	101
3.2.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	102
3.2.3	Variations des grandeurs mécaniques	104
3.2.4	Volumes d'usure	105
3.2.5	Observations	107
3.2.5.1	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	107
3.2.5.2	Observations <i>in situ</i> : caméra	111
3.3	Rôle du pH	112
3.3.1	Les solutions	112
3.3.2	Variations des grandeurs électrochimiques	112
3.3.3	Variations des grandeurs mécaniques	115
3.3.4	Volumes d'usure	116
3.3.5	Observations	118
3.3.5.1	Observations <i>ex situ</i> : MEB	118
3.3.5.2	Observations <i>in situ</i> : caméra	121
3.4	Bilan des comportements à OCP	123
4	Étude du fretting-corrosion à potentiel imposé	125
4.1	Influence de la force ionique	126
4.1.1	Variations des grandeurs électrochimiques	126
4.1.1.1	Le courant de corrosion, I_{cor}	126
4.1.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	128

4.1.2	Variations des grandeurs mécaniques	130
4.1.3	Volumes d'usure	131
4.1.4	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	134
4.2	Influence d'une protéine, l'albumine	137
4.2.1	Variations des grandeurs électrochimiques	137
4.2.1.1	Le courant de corrosion, I_{cor}	137
4.2.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	141
4.2.2	Variations des grandeurs mécaniques	142
4.2.3	Volumes d'usure	143
4.2.4	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	146
4.2.4.1	Observations	146
4.2.4.2	Discussion sur les débris d'usure	150
4.3	Rôle du pH	152
4.3.1	Variations des grandeurs électrochimiques	152
4.3.2	Variations des grandeurs mécaniques	154
4.3.3	Volumes d'usure	155
4.3.4	Observations <i>in situ</i> : caméra	158
4.4	Bilan à potentiel imposé	160
5	Synergie entre usures corrosive et mécanique	161
5.1	Synergie corrosion-mécanique	161
5.2	Détermination des différents termes d'usure	162
5.2.1	L'usure corrosive sans frottement, W_c	162
5.2.2	L'usure mécanique sans corrosion, W_m	163
5.2.3	Synergie entre corrosion et frottement, ΔW	165
5.3	Influence de la force ionique, de l'albumine et du pH sur les termes de synergie	165
5.3.1	Influence de la force ionique	165
5.3.2	Influence de l'albumine	167
5.3.3	Influence du pH	168
	Synthèse des résultats	171
	Conclusions et perspectives	177
	Bibliographie	183
	Annexe	199

TABLE DES FIGURES

1.1	Plaque d'ostéosynthèse	6
1.2	Articulation de la hanche	6
1.3	Prothèse des frères Judet : premier implant en acrylique, 1946	8
1.4	Deux types de prothèses de hanche	8
1.5	Articulation de la hanche, avec et sans prothèse	10
1.6	Différents éléments formant une prothèse totale de hanche	10
1.7	Les différents couples de frottement	13
1.8	Évolution de la force appliquée sur la tête fémorale lors du cycle de marche	15
1.9	Les différentes causes des échecs des implants orthopédiques	15
1.10	Phénomène de "stress-shielding" lors de l'implantation d'une PTH	16
1.11	Modes de dégradation des PTH	17
1.12	Zones de fragmentation du ciment et de migration des particules, zones d'ostéolyse dues aux particules de ciment	17
1.13	Albumine de sérum humain	18
1.14	Fonctionnement de l'ostéolyse dans les prothèses totales de hanche	21
1.15	Micro-déplacements pour le contact os (cortical ou spongieux)/métal, post-opératoire et à deux ans	23
1.16	Distribution de pression dans un contact cylindre/plan	24
1.17	Répartition des contraintes (σ_x , σ_z et τ_1) le long de l'axe de symétrie ($x = 0$) et contours de la contrainte principale de cisaillement τ_1	25
1.18	Contours de la contrainte principale de cisaillement τ_1 pour un contact en frottement, $\mu = 0,2$	25
1.19	Contact réel	25
1.20	Contact tribologique	27
1.21	Processus d'usure prenant en compte le troisième corps	28

1.22	Influence de la masse du troisième corps sur le détachement et l'éjection de particules	28
1.23	Représentation du 3 ^{ème} corps (a) à sec et (b) en solution	29
1.24	Définition du fretting pour un contact cylindre/plan, 2δ amplitude du déplacement imposé et $2a$ largeur du contact	31
1.25	Définition de la transition entre fretting et glissement alterné pour un contact cylindre PMMA/plan 316L	31
1.26	Les différents types de fretting (F_n : effort normal, Σ_{ext} : contraintes extérieures) .	32
1.27	Application d'une force tangentielle F_t à un contact cylindre/plan : (a) condition de collage $F_t \rightarrow 0$, (b) condition de glissement partiel $F_t < \mu F_n$, (c) condition de glissement total $F_t = \mu F_n$. Évolution du rapport F_t/F_n en fonction de l'amplitude de débattement δ	33
1.28	Critères de transition entre le glissement partiel et le glissement total à partir d'un cycle de fretting	34
1.29	Carte de sollicitation en fretting d'après Vingsbo et Söderberg	35
1.30	Bûches de fretting pour les trois régimes de glissement (a) partiel, (b) mixte et (c) total	35
1.31	(a) Carte de sollicitation locale ou running condition fretting map (RCFM) et (b) carte de réponse du matériau ou material response fretting map (MRFM)	36
1.32	Schématisation de l'endommagement par fretting fatigue d'un contact plan/plan .	37
1.33	Croissance d'une fissure de fatigue	38
1.34	Transformation tribologique superficielle (TTS) en fretting (coupe transversale) . .	38
1.35	Réaction rédox sur une électrode métallique dans une solution contenant un couple oxydo-réducteur	40
1.36	Différence de potentiel entre deux électrodes : Φ_σ est le potentiel de l'électrolyte, Φ'_m et Φ''_m sont les potentiels du métal M' et M'' et U est la tension mesurée aux bornes de la pile	40
1.37	Étapes réactionnelles de corrosion d'un métal : cathodique (en haut) et anodique (en bas)	41
1.38	Courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable en milieu acide (E_p potentiel critique de passivation, E_{pp} potentiel de passivation, E_{tp} potentiel de transpassivation, i_p courant critique de passivation et i_r courant résiduel)	42
1.39	Représentation schématique de la formation d'un film passif par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation métallique et déprotonation, (b) répétition du processus, (c) "pontage " entre sites voisins, (d) film partiellement formé : il subsiste un point de dissolution facile, (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un "pont " au point de dissolution facile	43
1.40	Modèle bicouche du film passif	43
1.41	Teneur moyenne en chrome, mesurée par XPS, des films passifs formés sur des alliages Fe-Cr de différentes compositions dans 0,5 M H_2SO_4	44
1.42	Remplacement des molécules d'eau par les ions chlorures	44

1.43	Caractéristiques d'une caverne	46
1.44	Schéma des mécanismes de corrosion caverneuse dans les milieux chlorurés	46
1.45	Déphasage entre le courant et le potentiel	47
1.46	Paramètres de fonctionnement, mécaniques et électrochimiques, caractéristiques du système tribologique (matériaux, environnement, contact) dont les influences simultanées sont à prendre en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion	48
1.47	Dégradation par fretting-corrosion	50
1.48	Déplacement imposé pour un essai de fretting-corrosion	53
1.49	Synopsis du sujet	55
2.1	Échantillon de 316L, face blanche = face polie	59
2.2	Réactions d'obtention du méthacrylate de méthyle à partir d'acide cyanhydrique (HCN) et d'acétone (C ₃ H ₆ O)	60
2.3	Échantillon de PMMA, face blanche et face opposée = faces polies, rayon de courbure de la surface cylindrique = 10 mm	61
2.4	Évolution de l'état de surface du PMMA en fonction des étapes de polissage, microscopie optique, la barre représente 100 μm	62
2.5	Dispositif Tibomines [®]	63
2.6	Tribocorrosimètre, schéma et photo du dispositif	63
2.7	Capacité électrique, les charges positives et négatives s'accroissent et créent un champ électrique entre les deux matériaux	64
2.8	Schéma d'un capteur capacitif et calcul de la distance d	64
2.9	Mesure de la compliance du montage	66
2.10	Méthode des débattements variables	67
2.11	Méthode des débattements variables appliquée à sec et pour une force normale de (a) 42,5 N, (b) 85 N, (c) 127,5 N et (d) 170 N. Détermination de la demi-amplitude de déplacement de transition à partir du coefficient de frottement μ , $\delta_{t(\mu)}$ et du critère énergétique A , $\delta_{t(A)}$	67
2.12	Valeur de la demi-amplitude de déplacement à la transition δ_t entre glissement total et glissement partiel en fonction de la force normale F_n appliquée, pour la condition du maximum du coefficient de frottement, $\delta_{t(\mu)}$ et du critère énergétique $A = 0, 2$, $\delta_{t(A)}$	68
2.13	Montage à trois électrodes pour les mesures électrochimiques	69
2.14	Spectroscopie d'impédance électrochimique	70
2.15	Mesures d'EIS et leur gamme de fréquence	72
2.16	Caméra pour observation <i>in situ</i>	73
2.17	Exemple de photo obtenue grâce au dispositif utilisé en solution NaCl 1 mol.L ⁻¹ , $d = \pm 40 \mu\text{m}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $F = 127,5 \text{ N}$, $t \sim 6000 \text{ s}$, grandissement x 5	73
2.18	Schéma de fonctionnement d'un profilomètre optique	74
2.19	Zones de mesure pour le calcul du volume d'usure	74

2.20	Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X	75
2.21	Représentation schématique d'un AFM	76
2.22	Courbe force-distance : forces d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant	77
2.23	Mode contact : mesure de la déflexion verticale en mode flexion et mesure des forces de frottement en mode torsion	78
2.24	Différentes formes de cantilever	78
2.25	Profil 2D de la zone d'usure et zones de mesure de l'AFM : au centre et au creux du W, à 50, 200, 500 et 1500 μm de la zone d'usure	79
2.26	Image AFM de la surface de 316L polie, 30 μm x 30 μm	80
2.27	Synthèse des techniques expérimentales utilisées	81
3.1	Forme caractéristique de la trace d'usure en forme de "W"	84
3.2	Mesure du potentiel libre pendant un essai de fretting-corrosion : ΔOCP est la différence entre la valeur de l'OCP avant fretting (E_{avf}) et la valeur de l'OCP à la fin du fretting (E_{ff}), E_{mf} est la valeur moyenne de l'OCP durant les trois dernières heures de fretting ; solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	86
3.3	Action du frottement : augmentation du courant anodique de dissolution \rightarrow diminution du potentiel mixte	87
3.4	Variations de (a) l'OCP avant fretting, E_{avf} , de la valeur moyenne de l'OCP pendant la phase de fretting, E_{mf} et (b) de la différence ΔOCP en fonction de la force ionique	87
3.5	Variation de l'OCP, de la résistance de polarisation R_p et des paramètres de l'élément à phase constante (CPE), Q et n , avant, pendant et après la phase de fretting ; solution de Ringer	89
3.6	Variation de ΔR_p , ΔQ et Δn en fonction de la force ionique, I	90
3.7	Bûche de fretting, essai solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	91
3.8	Coefficient de frottement μ et énergie dissipée par cycle E_d en fonction de la force ionique	92
3.9	Trace d'usure du 316L en forme de "W" après fretting, pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 1 mol.L $^{-1}$, zone de mesure = 1 x 1 mm	93
3.10	Trace d'usure du PMMA, pour une solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$, zone de mesure = 0,8 x 2 mm et profil 2D	94
3.11	Volumes d'usure des échantillons de 316L et de PMMA en fonction de (a) la force ionique et (b) l'énergie dissipée cumulée pour les deux compliances utilisées $C_s = 0,07 \mu\text{m}.\text{N}^{-1}$ et $C_s = 0,26 \mu\text{m}.\text{N}^{-1}$, les essais en solution de Ringer ne sont pas représentés	94
3.12	Images MEB-FEG du 316L, i) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et ii) NaCl 1 mol.L $^{-1}$; la flèche indique le sens du fretting	95

3.13	Images MEB-FEG du PMMA, au centre de la zone d'usure pour a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ b) et c) NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et d) au bord de la zone d'usure pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$; les flèches indiquent le sens du fretting	96
3.14	Images AFM du 316L 10 x 10 μm i) au creux du "W" et ii) au centre de la zone d'usure pour (a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et (b) 1 mol.L $^{-1}$; (c) profils 2D perpendiculaires au sens de frottement	97
3.15	Répartition des particules en fonction de leur diamètre, hors de la zone d'usure	98
3.16	Profil de deux piquûres de corrosion, hors de la zone d'usure, pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et NaCl 1 mol.L $^{-1}$	98
3.17	Images <i>in situ</i> du contact, (a) à 8 400 cycles et (b) à 10 800 cycles	99
3.18	Moyenne de l'OCP pendant fretting, E_{mf} , en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, 10 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$	101
3.19	Valeurs des paramètres du CPE, Q et n , de la résistance de polarisation, R_{pavf} et de l'OCP, E_{avf} , avant le fretting pour les concentrations en albumine de 0 g.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, et 20 g.L $^{-1}$	103
3.20	Moyenne de la résistance de polarisation pendant fretting, R_p , en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, 10 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$	104
3.21	Variation de (a) l'énergie dissipée, E_d et (b) du coefficient de frottement, μ en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, 10 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$	104
3.22	Volumes d'usure du (a) 316L et (b) du PMMA en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, 10 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$	105
3.23	Trace d'usure (1 x 1 mm) pour une solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$, (a) 316L et 0 g.L $^{-1}$ d'albumine, (b) 316L et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, (c) PMMA et 0 g.L $^{-1}$ d'albumine et (d) PMMA et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine	106
3.24	Images au MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, les flèches indiquent le sens de frottement	107
3.25	Images au MEB-FEG du 316L pour un essai (a) en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, i) à l'extérieur de la zone d'usure et ii) à la limite de la zone d'usure et (b) en solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine au centre de la zone d'usure; les flèches indiquent le sens de frottement	108
3.26	Images au MEB-FEG du PMMA (a) au centre de la zone usée et (b) à la limite entre la zone usée et non usée pour un essai i) en solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, ii) en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine; les flèches indiquent le sens de frottement	108
3.27	Images AFM du 316L 10 x 10 μm i) au creux du "W" et ii) au centre de la zone d'usure pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine	109
3.28	Répartition des particules en fonction de leur diamètre en présence ou non d'albumine, hors de la zone d'usure	110

3.29	Images AFM, zoom des particules au centre de la trace d'usure pour a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ sans albumine et b) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, 20 g.L $^{-1}$ d'albumine	110
3.30	Profil de deux piqûres de corrosion, hors de la zone d'usure, pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour 0 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine	111
3.31	Images <i>in situ</i> du contact à 1 000, 2 500, 3 500 et 5 000 cycles, solution NaCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine. Les flèches rouges représentent la zone d'usure, les flèches vertes indiquent l'albumine	111
3.32	Valeur absolue de la moyenne de l'OCP et de R_p pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge	113
3.33	Structure de l'albumine sous sa forme N, F et E	114
3.34	Valeur de l'énergie dissipée, E_d et du coefficient de frottement, μ pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge	115
3.35	Valeur des volumes d'usure du 316L et du PMMA à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge	117
3.36	Zone de contact du 316L à pH 0, (a) profil 3D et (b) profil 2D	117
3.37	Images au MEB-FEG de la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ (a) sans albumine et (b) 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4 et iii) pH 2, les flèches indiquent le sens de frottement	118
3.38	Images au MEB-FEG de l'agglomération de protéines dans la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, pour a) pH 4 et b) pH 2	119
3.39	Images au MEB-FEG de l'extérieur de la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ (a) sans albumine et (b) 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4 et iii) pH 2	120
3.40	Images au MEB-FEG de la zone d'usure du PMMA pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ (a) sans albumine et (b) 20 g.L $^{-1}$ d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4, iii) pH 2 et iv) pH 0, les flèches indiquent le sens de frottement	120
3.41	Images <i>in situ</i> du contact, solution NaCl 1 mol.L $^{-1}$ (a) à pH 0, pour 0, 1 000, 6 500 et 14 400 cycles, la flèche orange représente la largeur de la marche mesurée sur la Figure 3.36, (b) à pH 2, pour 0, 4 000, 9 500 et 14 400 cycles et (c) à pH 4, pour 11 500 et 13 000 cycles	121
4.1	Mesure du courant de corrosion pendant un essai de fretting-corrosion, ΔI_{cor} est la différence entre la valeur du courant à la fin du fretting (I_{ff}) et la valeur moyenne du courant après fretting (I_{apf}), I_{mf} est la valeur moyenne du courant durant les trois dernières heures de fretting; solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et NaCl 1 mol.L $^{-1}$	127
4.2	Représentation schématique du courant mesuré pendant un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé : l'augmentation de courant pendant le fretting est due aux charges nécessaires à la repassivation	127

4.3	Variations de la différence ΔI_{cor} et de la valeur moyenne du courant pendant la phase de fretting, I_{mf} en fonction de la force ionique, I	128
4.4	Variation du courant I_{cor} , de la résistance de polarisation R_p et des paramètres de l'élément à phase constante (CPE), Q et n , avant, pendant et après la phase de fretting; solution de NaCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$	129
4.5	Variation de ΔR_p , ΔQ et Δn en fonction de la force ionique, I	130
4.6	Coefficient de frottement, μ et énergie dissipée par cycle, E_d en fonction de la force ionique	131
4.7	Volumes d'usure des échantillons de 316L et de PMMA en fonction de (a) la force ionique et (b) de l'énergie dissipée cumulée	132
4.8	Volume d'usure des échantillons de 316L en fonction (a) de la force ionique à potentiel imposé et à potentiel libre, et (b) du saut de courant, ΔI_{cor} , dû au fretting	133
4.9	Évolution du (a) volume de corrosion, V_{corr} et (b) du pourcentage d'usure corrosive, en fonction de la force ionique	134
4.10	Images MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure; la flèche indique le sens du fretting	134
4.11	Images AFM du 316L i) au creux du "W" et ii) au centre de la zone d'usure pour (a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, image $10 \times 10 \mu\text{m}$ et (b) 1 mol.L^{-1} , i) image $10 \times 10 \mu\text{m}$ et ii) $20 \times 20 \mu\text{m}$; (c) profils 2D perpendiculaires au sens de frottement	135
4.12	Répartition des particules en fonction de leur diamètre, hors de la zone d'usure	136
4.13	Profil de piqûres de corrosion pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et NaCl 1 mol.L^{-1} , à OCP (—) et à $E = -400 \text{ mV(ECS)}$ (- - -)	136
4.14	Variations de la différence ΔI_{cor} en fonction de la force ionique, I pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}	138
4.15	Polarisation potentiodynamique de -1 V(ECS) à $0,4 \text{ V(ECS)}$ à une vitesse de $1,5 \text{ mV.min}^{-1}$, échantillon de 316L en contact avec le PMMA sans frottement, pour les solutions de NaCl (- - -) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et (—) 1 mol.L^{-1} , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}	139
4.16	Moyenne pendant fretting de (a) Q , (c) n et (e) R_p , ainsi que variation due au fretting (b) ΔQ , (d) Δn et (f) ΔR_p en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}	142
4.17	Variation de (a) l'énergie dissipée, E_d et (b) du coefficient de frottement, μ en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}	143
4.18	Volumes d'usure du (a) 316L et (b) du PMMA en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}	144
4.19	Volumes d'usure des échantillons de 316L en fonction de la force ionique pour les concentrations en albumine de (a) 0 g.L^{-1} et (b) 20 g.L^{-1} , à potentiel imposé cathodique (\blacktriangle) et à OCP (\star)	144

4.20	Évolution du (a) volume de corrosion, V_{corr} et (b) du pourcentage d'usure corrosive, en fonction de la force ionique et pour les concentrations en albumine de 0 g.L ⁻¹ , 1 g.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ et 20 g.L ⁻¹	145
4.21	Volume d'usure total du 316L, W , en fonction du volume d'usure corrosive, V_{corr} , en échelle logarithme pour les concentrations en albumine de 0 g.L ⁻¹ , 1 g.L ⁻¹ et 20 g.L ⁻¹ . La droite en pointillé représente le cas où l'usure est uniquement due à la corrosion : $V_{corr} = W$	146
4.22	Images MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure (a) NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ et (b) NaCl 1 mol.L ⁻¹ ; la flèche indique le sens du fretting	147
4.23	Images AFM du 316L 10 x 10 μm i) au creux du "W " et ii) au centre de la zone d'usure, 20 g.L ⁻¹ d'albumine et pour (a) NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ et (b) NaCl 1 mol.L ⁻¹	148
4.24	Image 3D des traces d'usure du PMMA en fonction de la concentration en albumine, $E = -400$ mV(ECS) et NaCl 1 mol.L ⁻¹ , image = 0,7 mm x 1 mm	148
4.25	Répartition des particules en fonction de leur diamètre en présence ou non d'albumine, hors de la zone d'usure	149
4.26	Images AFM, zoom des particules hors de la zone de contact pour a) NaCl 1 mol.L ⁻¹ sans albumine et b) NaCl 1 mol.L ⁻¹ , 1 g.L ⁻¹ d'albumine	149
4.27	Profil de piqûres de corrosion en présence ou non d'albumine	150
4.28	Répartition du nombre de particules par unité de surface, hors de la zone d'usure, pour NaCl 10 ⁻³ et 1 mol.L ⁻¹ , en présence ou non d'albumine (a) à OCP et (b) à $E = -400$ mV(ECS)	151
4.29	Valeur de la moyenne du courant et de R_p pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un ♦	153
4.30	Polarisation potentiodynamique à une vitesse de 1,5 mV.min ⁻¹ de -1 V(ECS) à 0,4 V(ECS) pour les pH 7, 2 et "libre", de -1 V(ECS) à -0,06 V(ECS) pour le pH 1 et de -1 V(ECS) à 0,04 V(ECS) pour le pH 0, échantillon de 316L en contact avec le PMMA sans frottement, pour les solutions de NaCl 1 mol.L ⁻¹ , sans albumine	154
4.31	Valeur de l'énergie dissipée, E_d et du coefficient de frottement, μ pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un ♦	155
4.32	(a), (b), (c), (d) Valeur du volume d'usure du 316L et du volume de corrosion à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un ♦ et (e) image 3D des traces d'usure en fonction du pH, image = 1 mm x 1 mm	156
4.33	(a) Volume d'usure du PMMA à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un ♦, pour les solutions de NaCl 1 et 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , en présence ou non d'albumine et (b) images 3D des volumes d'usure en fonction du pH pour NaCl 1 mol.L ⁻¹ et albumine 20 g.L ⁻¹ , image = 1 mm x 1 mm	157
4.34	Images <i>in situ</i> du contact, solution NaCl 1 mol.L ⁻¹ , 0 g.L ⁻¹ en albumine (a) à pH 0, pour 0, 1 000, 6 500 et 14 400 cycles, (b) à pH 1, pour 0, 7 000, 11 000 et 14 400 cycles et (c) à pH 2, pour 0, 4 000, 7 500 et 14 400 cycles	158

5.1	Mesure du courant de corrosion pendant un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé, $E = -800$ mV(ECS)	163
5.2	Trace d'usure du 316L à $E = -800$ mV(ECS)	164
5.3	Influence de la force ionique sur les pourcentages de W_m , ΔW_{cm} et ΔW_{mc} par rapport au volume d'usure total, W , au potentiel $E = -400$ mV(ECS)	166
5.4	Influence de la force ionique sur les pourcentages de W_m et ΔW par rapport au volume d'usure total, à potentiel imposé, $E = -400$ mV(ECS) (—) et à OCP (- - -)	166
5.5	Volume d'usure total du 316L et les différents termes de l'équation 5.2 (ΔW_{cm} , W_m et ΔW_{mc}) en fonction de la force ionique et pour des concentrations en albumine de 0, 1 et 20 g.L ⁻¹	167
5.6	Pourcentage d'usure par synergie, ΔW , par rapport au volume d'usure total en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L ⁻¹ , 1 g.L ⁻¹ et 20 g.L ⁻¹ , à OCP	168
5.7	Influence du pH sur les pourcentages de W_m , ΔW_{cm} et ΔW_{mc} par rapport au volume d'usure total pour les solutions de NaCl 1 et 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ et pour 0 et 20 g.L ⁻¹ en albumine	169
5.8	Influence du pH sur les pourcentages de ΔW par rapport au volume d'usure total, pour une solution de NaCl 1 mol.L ⁻¹ , à potentiel imposé, $E = -400$ mV(ECS) (—) et à OCP (- - -), pour les concentrations en albumine de 0 g.L ⁻¹ et 20 g.L ⁻¹	170
1	Vitesse de déplacement lors d'un essai de fretting-corrosion, essai "classique" et essai à vitesse "quasi-constante"	182
A-1	Courbe de Stribeck : coefficient de frottement μ en fonction de $\eta V/F_n$ (m ⁻¹) où η est la viscosité du lubrifiant, V la vitesse de frottement et F_n la force normale appliquée	200
A-2	Surfaces en contact pour un régime de lubrification hydrodynamique $\Lambda > 3$ et limite $\Lambda < 1$	201

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Composition ionique du (a) plasma sanguin et (b) de la solution de Ringer	51
2.1	Composition chimique de l'acier inoxydable 316L	58
2.2	Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable	59
2.3	Propriétés mécaniques du PMMA et du ciment chirurgical, Palacos R40 [®]	60
2.4	Propriétés physiques du PMMA	61
2.5	Étapes d'un essai de fretting-corrosion à potentiel libre	71
2.6	Étapes d'un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé	71
2.7	Valeurs de grandissement du dispositif pour les positions de l'objectif, à travers l'échantillon de PMMA	72
3.1	Valeurs de la force ionique pour les solutions utilisées	85
3.2	Force ionique des solutions à pH fixe en mol.L ⁻¹	112
3.3	Formes isomériques de l'albumine en fonction du pH	113
4.1	Valeurs de E_{cor} , I_{cor} et E_b extraites des tracés de polarisation potentiodynamique pour les solutions de NaCl 10 ⁻³ et 1 mol.L ⁻¹ et des concentrations en albumine de 0, 1 et 20 g.L ⁻¹	138
5.1	Mesure du volume d'usure mécanique sans corrosion, W_m (moyenne \pm écart-type), pour différentes conditions de force ionique et de concentration en albumine	164
5.2	Mesure du volume d'usure mécanique sans corrosion, W_m pour différents pH	165
1	Comparaison des proportions des différents termes d'usure par rapport au volume d'usure total	180

LISTE DES SYMBOLES

a	demi-largeur de contact, μm
A	critère de transition énergétique
CPE	Constant Phase Element = élément à phase constante
C_s	compliance du montage, $\mu\text{m}.\text{N}^{-1}$
δ	demi-amplitude de déplacement, μm
δ_{acc}	déplacement accommodé, μm
$\delta_{réel}$	déplacement réel, μm
δ_{tot}	déplacement mesuré, μm
ΔI_{cor}	différence entre la valeur du courant à la fin du fretting et la valeur du courant après fretting, μA
Δn	chute de n due au fretting
ΔOCP	différence entre la valeur du potentiel libre avant fretting et la valeur du potentiel libre à la fin du fretting, V(ECS)
ΔQ	remontée de Q due au fretting, $\text{S}.\text{s}^n$
ΔR_p	chute de R_p due au fretting, Ω
ΔW	volume d'usure due à la synergie entre usure corrosive et usure mécanique, μm^3
ΔW_{cm}	terme de synergie correspondant à l'augmentation de l'usure mécanique due à la corrosion, μm^3
ΔW_{mc}	terme de synergie correspondant à l'augmentation de l'usure corrosive due au frottement, μm^3

LISTE DES SYMBOLES

E	potentiel, V(ECS)
e	critère de fretting, $e = \frac{\delta}{a}$
E^*	module d'Young effectif, MPa
$E_{1,2}$	module d'Young, MPa
E_{avf}	potentiel libre avant fretting, V(ECS)
E_{cor}	potentiel de corrosion, V(ECS)
E_d	énergie dissipée par cycle, mJ
E_{dc}	énergie dissipée cumulée, J
E_{ff}	potentiel libre à la fin du fretting, V(ECS)
E_{mf}	valeur moyenne du potentiel libre durant les trois dernières heures de fretting, V(ECS)
f	fréquence, Hz
F_n	force normale, N
F_t	force tangentielle, N
$G_{1,2}$	module de cisaillement, MPa
I	force ionique, mol.L ⁻¹
I_{cor}	courant de corrosion, μA
I_{ff}	courant à la fin du fretting, μA
I_{apf}	valeur moyenne du courant après fretting, μA
I_{mf}	valeur moyenne du courant durant les trois dernières heures de fretting, μA
ℓ	longueur du contact, m
μ	coefficient de frottement
$\nu_{1,2}$	coefficient de Poisson
n	paramètre du CPE
OCP	Open Circuit Potential = potentiel libre
P	pression linéique, N.m ⁻¹
Q	paramètre du CPE, constante comparable à une capacité, S.s ^{n}
R	rayon de courbure, m
R_a	rugosité arithmétique (2D), nm
R_p	résistance de polarisation, Ω

R_{sol}	résistance de la solution, Ω
S_a	rugosité arithmétique (3D), nm
V_{corr}	volume de corrosion, μm^3
W	volume d'usure total du 316L, μm^3
W_c	volume d'usure corrosive sans frottement, μm^3
W_m	volume d'usure mécanique sans corrosion, μm^3

INTRODUCTION

Dans le passé, certains matériaux développés initialement pour des applications industrielles variées, comme le textile ou l'aéronautique, ont ensuite été implantés chez les animaux et chez l'homme. Les résultats, plutôt imprévisibles, pouvaient être un succès comme un échec. Aujourd'hui, du fait de l'augmentation perpétuelle des besoins médicaux, *i.e.* médicaments, implants..., le domaine des biomatériaux est devenu incontournable. En effet, les biomatériaux ont un impact majeur sur l'amélioration de la qualité et l'espérance de vie des patients. Ils bénéficient encore des développements et progrès des industries non-médicales mais doivent aussi prendre en compte la biocompatibilité et la biofonctionnalité.

Le terme biomatériaux est défini pour la première fois, en 1982, lors de la « National Institutes of Health Consensus Development Conference » aux États-Unis comme : « toute substance (autre qu'un médicament) ou une combinaison de substances, d'origine synthétique ou naturelle, qui peut être utilisée pendant une certaine période de temps, comprenant tout ou une partie d'une structure vivante ou d'un appareil biomédical et qui traite, augmente ou remplace n'importe quel tissu, organe ou fonction du corps » (Boretos et Eden, 1984). Cette définition a été simplifiée en 1986 à l'« European Society for Biomaterials Consensus Conference » : un biomatériau est « un matériau non-vivant utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec des systèmes biologiques » (Williams, 1987).

Nous nous intéresserons ici aux biomatériaux utilisés pour les prothèses totales de hanche (PTH). L'implantation de PTH constitue en effet une intervention fréquente et qui progresse régulièrement depuis les années 1960. Le nombre de PTH implantées en France a été estimé à 90 000 par an en 1998 (Chaumard, 2004) et est passé à 144 000 en 2008 (Caton, 2009). On peut donc estimer qu'actuellement, environ 160 000 PTH sont implantées en France chaque année. Les causes principales d'implantation de PTH sont la fibrose articulaire, entraînant un blocage de l'articulation ; l'arthrose, dans le cas où les médicaments sont devenus inefficaces ; et la fracture du col fémoral, compte tenu de sa gravité (le taux de la mortalité, à un an, par fracture du col du

fémur est situé entre 15 et 20 % (Borens et al., 2005)) et de son incidence élevée dans la population âgée (55 % des gens âgés de plus de 50 ans ont un risque de fracture accru du fait d'une faible densité osseuse). Les PTH ont alors un intérêt de santé publique.

La durée de vie d'un implant dépend des matériaux utilisés mais aussi de l'âge et de l'activité du patient. Les patients, dont l'âge est inférieur à 50 ans (~ 5 %), ont habituellement une activité physique encore élevée au moment de l'implantation de la prothèse, et l'usure des surfaces de frottement est de ce fait augmentée. De plus, leur espérance de vie importante les rend d'autant plus susceptibles d'avoir à subir une reprise de leurs implants. Le taux de reprise est d'environ 10 % à 10 ans (Haute Autorité de Santé HAS, 2007). L'objectif est donc de pouvoir améliorer la durée de vie des implants pour éviter une réintervention chirurgicale. En effet, particulièrement chez les patients âgés, une réintervention chirurgicale peut être risquée.

Les principales causes de reprise d'une PTH sont le descellement aseptique, l'infection et la luxation. Une reprise peut aussi avoir lieu plus rarement en prévision d'une usure attendue des matériaux ou dans le cas d'une complication mécanique inattendue, *i.e.* fracture de l'implant, démontage d'un élément. Le descellement de la prothèse est généralement lié au phénomène d'ostéolyse qui est dû à la présence de débris d'usure. Dans le cas d'implants métalliques, la présence d'ions métalliques peut aussi entraîner des complications : les preuves ne sont pas suffisantes mais des doutes subsistent sur les effets secondaires des ions métalliques, *i.e.* leur toxicité et leur carcinogénicité. Il a néanmoins été montré que dans le cas d'un alliage de cobalt-chrome, il existait une augmentation des concentrations sanguines, sériques et urinaires des ions chrome et cobalt chez les patients porteurs de prothèses (Dumbleton et Manley, 2005). La formation de débris et d'ions métalliques est due au frottement mécanique entre deux matériaux, mais aussi aux réactions électrochimiques, le milieu physiologique étant un milieu corrosif.

Nous nous intéresserons ici à un couple de frottement et à un type de dégradation particuliers. À partir de 1961, Sir John Charnley introduisit le concept de « Low Friction Arthroplasty » dont une des caractéristiques est de cimenter les tiges fémorales, *i.e.* la tige fémorale est fixée grâce à du ciment chirurgical, composé à partir de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Pour une prothèse cimentée, la tige est la plupart du temps en acier inoxydable et plus rarement en alliage de cobalt-chrome. Le couple de frottement étudié sera celui de la tige fémorale en acier inoxydable austénitique 316L - ciment chirurgical à base de PMMA. Une des causes de génération de débris, et donc de descellement de la tige, est le *fretting-corrosion*, *i.e.* le frottement sous petits débattements entre deux surfaces en contact en milieu corrosif.

Le choix et le développement de nouveaux alliages métalliques ou la mise au point d'un traitement de surface ou d'un revêtement pouvant améliorer la durée de vie des implants sont devenus des enjeux de santé publique. Cet aspect ne sera cependant pas abordé dans ce travail. Le domaine de la biotribocorrosion, *i.e.* association de frottement et de corrosion en milieu biologique, est un domaine d'étude assez récent. Les enjeux scientifiques sont nombreux : l'usure des biomatériaux, dont l'usure par *fretting-corrosion*, entraîne, entre autres, la génération de débris et d'ions métalliques qui conduisent à une infection des tissus osseux, à l'ostéolyse et au final, au descellement de

la prothèse et/ou à une réintervention chirurgicale. Le confort du patient par la diminution des débris d'usure et l'augmentation de la durée de vie des implants est un enjeu majeur.

Les principaux métaux, Ni, Cr, Al, Ti, Zr..., ont une grande stabilité dans les environnements oxydants (air et/ou eau). Dès les années 1830, Schonbein et Faraday ont attribué cette stabilité relative, fonction de l'environnement corrosif et du matériau, à une fine couche formée à la surface du métal qui permettrait d'isoler le métal du milieu corrosif. Cette couche, compacte, adhérente et protectrice est appelée *couche passive* (Schonbein et Faraday, 1836). L'acier inoxydable, grâce à cette couche passive, est résistant dans le milieu physiologique, milieu principalement composé de chlorures et donc corrosif pour certains métaux. L'action du frottement ou du fretting réduit largement sa résistance à la corrosion. La couche passive protectrice est détruite et laisse le métal à nu, sensible à la corrosion. Par ailleurs, la dégradation par fretting-corrosion est en général plus importante que par frottement-corrosion : contrairement à un essai de frottement-corrosion, la couche passive n'a pas le temps de se reconstruire lors d'un essai de fretting-corrosion, en raison de la faible amplitude de débattement par rapport à la largeur du contact. La compréhension du mécanisme de dégradation par fretting-corrosion est donc un point clé scientifique important. En effet, l'action du fretting induit une usure corrosive supplémentaire et la corrosion induit une usure mécanique supplémentaire : il existe une *synergie* entre usure corrosive et usure mécanique.

Le fretting et fretting-corrosion sont des phénomènes conduisant à une dégradation importante des matériaux en contact. Ces phénomènes sont présents dans de nombreux domaines d'applications : l'aéronautique (Fridrici et al., 2001 ; Elleuch et Fouvry, 2002), le nucléaire (Kaczorowski et al., 2006), l'automobile (Jedrzejczyk et al., 2009), les télécommunications, le ferroviaire (Panda et al., 2009), la micro-électronique (Park et al., 2008)... et bien sûr, le biomédical. C'est pourquoi la compréhension du mécanisme de dégradation par fretting-corrosion est important, quel que soit le domaine d'application.

Nous traiterons ici l'étude, en laboratoire, de la dégradation par fretting-corrosion des aciers constituant les implants orthopédiques. Pour cela, il a été nécessaire de modéliser le contact, les solutions d'étude, les conditions de frottement et les conditions électrochimiques.

Ce manuscrit se divisera en cinq chapitres. Le premier chapitre concernera l'état de l'art. Le cadre de l'étude, *i.e.* les biomatériaux utilisés pour les implants orthopédiques, ainsi que les différentes notions utilisées, *i.e.* tribologie, fretting, corrosion, fretting-corrosion..., seront définis. Les conditions d'essais seront aussi précisées.

Le chapitre deux présentera les matériaux utilisés ainsi que le tribocorrosimètre, unique au monde, utilisé pour simuler le fretting-corrosion entre la tige fémorale en acier inoxydable et le ciment chirurgical. Les méthodes de caractérisation utilisées, leur intérêt et les conditions de mesure, seront détaillés.

Le chapitre trois concernera l'étude du fretting-corrosion à potentiel libre (= Open Circuit Potential, OCP). Cette condition électrochimique proche des conditions *in vivo*, nous permettra d'observer l'évolution des grandeurs électrochimiques, mécaniques et de l'usure des matériaux pour différentes concentrations en ions chlorures, en présence ou non de protéine, et pour différents pH.

Le rôle des chlorures et des protéines est en effet prédominant pour l'usure du 316L. Nous verrons aussi que la forme de la trace d'usure, caractéristique de la dégradation par fretting-corrosion, est due à un gradient de pH. Cependant, pour cette condition électrochimique, aucune information n'est disponible sur le courant de corrosion et donc sur la synergie entre usure corrosive et usure mécanique.

Dans le chapitre quatre, les essais de fretting-corrosion sont effectués à potentiel imposé, pour pouvoir mesurer un courant de corrosion, et ainsi déterminer la synergie entre usure corrosive et usure mécanique. Le potentiel choisi est de -400 mV(ECS) : ce potentiel est proche de l'OCP pendant fretting et est un potentiel seuil pour la transition entre courants anodique et cathodique. Nous verrons que la concentration en chlorures et en protéines a un impact majeur sur le courant de corrosion, ainsi que sur l'usure du 316L. Les observations *in* et *ex situ*, ainsi que l'influence du pH sur les grandeurs électrochimiques et les volumes d'usure, nous permettront de faire des hypothèses sur les valeurs de pH à l'intérieur et à l'extérieur de la zone d'usure.

Le chapitre cinq se rapportera à l'effet de synergie entre usures corrosive et mécanique. Le volume d'usure total de 316L se décomposera alors en plusieurs termes. Nous étudierons le rôle de la concentration en chlorures, de la concentration en protéines, ainsi que celui du pH sur chacun de ces termes.

Pour finir, nous mettrons en évidence les principales conclusions puis nous verrons quelles sont les perspectives que ces travaux ont pu mettre en avant.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE L'ART

Sommaire

1.1	Les biomatériaux utilisés comme implants orthopédiques	6
1.1.1	Historique de la prothèse totale de hanche (PTH)	7
1.1.2	Conditions nécessaires pour les biomatériaux	9
1.1.3	Les prothèses totales de hanche aujourd'hui	10
1.2	Dégradation des prothèses totales de hanche	14
1.2.1	Les causes des échecs des implants	14
1.2.2	Zones de dégradation	16
1.2.3	Conséquences sur l'organisme	18
1.2.4	Cadre de l'étude	22
1.3	Tribologie	23
1.3.1	Mécanique du contact	23
1.3.2	Définition de la tribologie	26
1.3.3	La tribologie des interfaces	26
1.3.4	Le fretting	30
1.4	Tribocorrosion	39
1.4.1	Corrosion des métaux	39
1.4.2	Définitions	47
1.4.3	Effet de synergie	49
1.5	Étude du fretting-corrosion au laboratoire	50
1.5.1	Matériaux et géométrie modèles	50
1.5.2	Solutions modèles	51
1.5.3	Conditions de fretting	52
1.5.4	Problématique	53

1.1 Les biomatériaux utilisés comme implants orthopédiques

Un biomatériau est un matériau utilisé pour remplacer une partie ou une fonction du corps humain. On peut le définir comme une substance systématiquement et pharmacologiquement inerte, désignée pour une implantation à l'intérieur de systèmes vivants. L'utilité d'un biomatériau est d'améliorer la santé des patients en restaurant la fonction des tissus, organes ou articulations du corps humain (Park et Lakes, 1992).

Les premiers implants (bone plate = plaque d'ostéosynthèse, Figure 1.1) furent utilisés à partir des années 1900 et avaient pour but d'aider à la fixation des os fracturés. Les matériaux utilisés pour ces implants étaient l'acier puis l'acier au vanadium, utilisé pour sa dureté et sa ductilité. Cependant, leur mauvaise résistance à la corrosion a conduit à l'introduction d'autres matériaux dans les années 1930 : les aciers inoxydables (de type 302 puis 316 et 316L) et les alliages cobalt-chrome (Stellite[®]), puis vers la fin des années 1940, le titane et ses alliages (Park et Lakes, 1992).



FIGURE 1.1 : Plaque d'ostéosynthèse (<http://img.hisupplier.com>)

L'articulation nécessitant le plus d'interventions chirurgicales est celle de la hanche. Celle-ci est une articulation synoviale qui met en connexion le fémur, par l'intermédiaire de la tête fémorale sphérique, et l'os iliaque (bassin) par l'intermédiaire du cotyle, demi-sphère creuse (Figure 1.2). La hanche est une énarthrose mobile, *i.e.* une articulation mobile aux surfaces sphériques (l'une convexe et l'autre concave), autour d'une infinité d'axes.

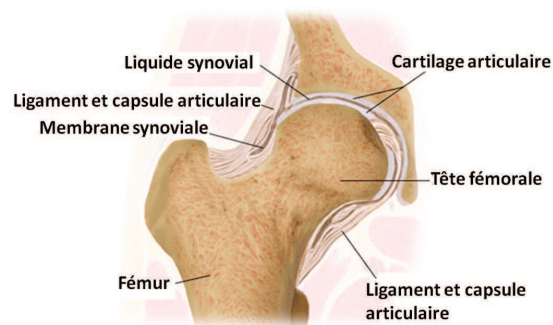


FIGURE 1.2 : Articulation de la hanche (www.hanche-genou-epaule.com)

Le cartilage recouvre le cotyle et la tête fémorale ; il a un rôle essentiel de glissement articulaire sans frottement, d'absorption des chocs et de distribution des contraintes. Le cartilage normal

permet un mouvement sans douleur et sans résistance. Lorsque le cartilage est endommagé, les articulations deviennent raides et douloureuses.

1.1.1 Historique de la prothèse totale de hanche (PTH)

Les affections de l'articulation de la hanche peuvent être traumatiques : fractures du col du fémur, en général chez les personnes âgées sensibles à l'ostéoporose ou non traumatiques : luxation bilatérale, coxarthrose qui limite progressivement les mouvements de la hanche... (Haute Autorité de Santé HAS, 2007 ; www.universalis.fr). Le terme arthrite (du grec *arthron* : articulation, et du latin *ite* : inflammation) désigne plus d'une centaine d'affections différentes qui se caractérisent par des douleurs aux articulations, ligaments, tendons, et os (www.passeportsante.net). Les formes les plus fréquentes d'arthrite sont :

- l'arthrose (touche environ 10 % de la population) : une affection chronique qui se manifeste par des douleurs persistantes aux articulations causées par l'usure anormale du cartilage et de l'ensemble de l'articulation. Elle est souvent liée à l'âge ou causée par un excès de poids. Elle apparaît rarement avant la quarantaine. Elle est la forme d'arthrite la plus fréquente ;
- la polyarthrite rhumatoïde (touche de 0,5 à 1 % de la population occidentale) : une maladie inflammatoire qui survient habituellement entre 40 ans et 60 ans. Elle est de 2 à 3 fois plus fréquente chez les femmes que chez les hommes et semble être d'origine auto-immune et influencée par l'hérédité et les habitudes de vie.

Dès le milieu du 19^{ème} siècle, pour regagner un peu de mobilité, de nombreux matériaux furent interposés dans les articulations de la hanche : plâtre, bois, ivoire (Gluck, 1890), or, argent ou fragment de vessie de porc... En 1926, E. W. Hey-Groves a utilisé une vis de charpentier pour réparer une fracture du col du fémur. C'est en 1931 que le jeune chirurgien M. N. Smith-Petersen réalisa le premier clou de fixation pour les fractures du col du fémur, à partir d'acier inoxydable puis de Vitallium[®] (alliage contenant entre autres, 60 % de cobalt, 20 % de chrome, 5 % de molybdène). En 1939, il utilise la première cupule pour créer une nouvelle surface de contact en remplacement des articulations défectueuses. Il a utilisé du verre, parfaitement supporté par l'organisme mais beaucoup trop fragile, puis d'autres matériaux plus solides, comme le Vitallium[®] (Park et Lakes, 1992 ; Puget et Lascombes, 2005).

En France, les frères Judet posent à partir de 1946 un nombre important de prothèses acryliques (Figure 1.3). Cependant ce type de prothèse sera abandonné en 1949 à cause d'une intolérance due aux débris d'usure de l'acrylique.

C'est à partir de 1961 que le professeur John Charnley révolutionne le domaine des prothèses de hanche en introduisant les prothèses cimentées, reposant sur le concept de la *low friction* (Figure 1.4a). Il propose alors plusieurs solutions (Puget et Lascombes, 2005) :

- de nouveaux matériaux pour les PTH : cotyle en polyéthylène et tête fémorale métallique ;
- la tige fémorale et la cupule sont fixées à l'aide de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qu'il appellera "ciment à os" ;
- la diminution du diamètre de la tête fémorale (22 mm au lieu de 41 mm pour les prothèses



FIGURE 1.3 : Prothèse des frères Judet : premier implant en acrylique, 1946 (www.maitrise-orthop.com)

précédentes). Cette diminution de diamètre entraîne une diminution du frottement et donc du taux d'usure (concept de la *low friction*) ;

- le changement de voie d'abord. La diminution du diamètre de la tête fémorale entraîne un nombre plus important de luxations. Il change alors la voie d'abord (voie d'accès pour acte ou exploration chirurgicaux) et propose la trochantérotomie (l'incision est latérale, le grand trochanter est sectionné pour dégager l'articulation).



(a) Prothèse de hanche de Charnley (Delaunay, 1999) : “*Low Friction Arthroplasty*”, 1960



(b) Prothèse de hanche non cimentée recouverte d'hydroxyapatite, 1971 (www.maitrise-orthop.com)

FIGURE 1.4 : Deux types de prothèses de hanche

Avant Charnley, les prothèses de hanche duraient 5 ans voire 10 ans. Mais avec Charnley, la durée de vie d'une prothèse peut largement dépasser 15 ans (Prigent, 1985).

En 1970, le français Boutin propose un nouveau couple de frottement, alumine-alumine. La tige fémorale est alors en deux parties : une tête en alumine fixée sur une tige en acier. De plus, le cotyle n'est alors plus cimenté mais fixé directement dans l'os.

À partir de 1980, les techniques de fixation sans ciment se développent. Les surfaces sont alors traitées pour permettre l'intégration des pièces métalliques (Figure 1.4b). De nouveaux couples de frottement apparaissent aussi : le couple céramique-céramique se développe et le couple métal-métal réapparaît grâce aux progrès d'usinage qui ont permis de diminuer l'usure de ces couples

(Prigent, 1985).

1.1.2 Conditions nécessaires pour les biomatériaux

Le développement de nouveaux biomatériaux requiert une collaboration entre des ingénieurs matériaux, biomédicaux, des pathologistes et des médecins. En effet, les implants doivent vérifier plusieurs paramètres pour pouvoir être implantés (McGregor et al., 2000) :

- *propriétés mécaniques* : la dureté, la résistance à la traction et le module d'élasticité sont les principales. La résistance à la fatigue détermine la durée de vie d'un implant soumis à un chargement cyclique. L'incompatibilité biomécanique c'est-à-dire une différence trop importante entre les propriétés mécaniques de l'os et celles de l'implant, peut aussi conduire à la fracture de l'implant. En effet, l'implant remplaçant l'os doit avoir un module d'élasticité équivalent à celui de l'os. Si l'implant a une rigidité plus importante que l'os, il supporte alors la plus grande partie de la charge. La partie supérieure du fémur est alors déchargée, entraînant un phénomène de déminéralisation osseuse, et devient plus susceptible aux fractures. Ce phénomène est appelé "stress shielding" ;
- *biocompatibilité* : les matériaux utilisés comme implants doivent être non toxiques pour le corps et ne causer aucune inflammation ou réaction allergique. Les deux principaux facteurs qui peuvent jouer sur la biocompatibilité d'un matériau sont : la réponse de l'organisme à la présence de l'implant et la dégradation du matériau dans l'organisme. De plus, le pH du corps humain peut varier de 3,5 à 9 en fonction des conditions autour de l'implant (infection ou non). Les problèmes liés à la biocompatibilité sont la thrombose, qui entraîne la formation de caillot, et l'encapsulation fibreuse, ou fibrose articulaire, des implants (Geringer et al., 2011) ;
- *résistance à la corrosion et à l'usure* : la faible résistance à la corrosion ou à l'usure dans l'organisme entraîne le relargage d'ions métalliques non compatibles avec l'organisme, pouvant donner lieu à des réactions allergiques ;
- *ostéointégration* : pour permettre une bonne ostéointégration de l'implant, les propriétés de surface (topographie, rugosité...) jouent un rôle très important.

Les matériaux les plus utilisés pour les implants orthopédiques sont de trois types :

- *métallique* : acier inoxydable 316L et plus particulièrement 316LN, alliages cobalt-chrome, le titane et ses alliages ;
- *céramique* : alumine, zircone et composites alumine-zircone ;
- *polymère* : polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE pour Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene), ciment chirurgical à partir de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyétheréthercétone (PEEK pour PolyEtherEtherKetone), PEEK + fibres de carbone.

Les biomatériaux utilisés actuellement ne reproduisent pas à l'identique les propriétés de surface et mécaniques de l'os remplacé. Ceci conduit à des descellements, des luxations, des fractures... C'est pourquoi une nouvelle génération de biomatériaux commence à faire son apparition : les matériaux nanophasés (matériaux qui comportent une ou plusieurs phases possédant au moins une

dimension pouvant varier entre 1 et 100 nanomètres). Ils possèdent une surface et des propriétés mécaniques proches de celles de l'os (Webster, 2001).

1.1.3 Les prothèses totales de hanche aujourd'hui

Aujourd'hui, on peut estimer à 160 000, le nombre d'arthroplasties de hanche de première intention réalisées en France, dont 80 % sont réalisées avec des PTH (Haute Autorité de Santé HAS, 2007).

Les prothèses de hanche (Figure 1.5) sont posées pour supprimer les douleurs causées par l'usure ou la détérioration du cartilage articulaire, restaurer la mobilité et corriger les déformations, au moins partiellement.

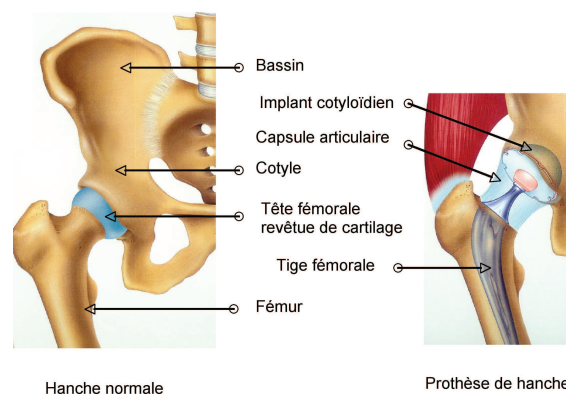


FIGURE 1.5 : Articulation de la hanche, avec et sans prothèse (www.cliniquedelessonne.fr)

La prothèse totale de hanche est constituée de (Figure 1.6) :

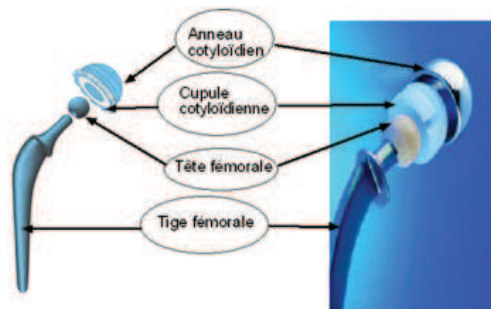


FIGURE 1.6 : Différents éléments formant une prothèse totale de hanche (www.hopital-dcss.org)

- *l'anneau cotyloïdien (ou métal-back)*, en alliage métallique. Il peut être impacté directement dans le cotyle osseux ou fixé grâce à des vis ou du ciment chirurgical entre l'os et l'anneau. Il permet l'insertion de la cupule cotyloïdienne qui remplacera l'articulation déficiente. Il peut être lisse lorsqu'il est cimenté ou rugueux, voire strié lorsqu'il est inséré directement au

contact de l'os ;

- *la cupule cotyloïdienne (ou insert articulaire)*. Elle s'encastre dans l'anneau cotyloïdien. Le couple cupule cotyloïdienne-tête fémorale est le couple de frottement le plus important car lors de chaque mouvement, la tête fémorale effectue une rotation dans la cupule ;
- *la tête fémorale*, en céramique ou métal. Elle s'articule avec la cupule. Elle est fixée grâce à un assemblage conique à la tige fémorale et joue le rôle de rotule. Le couple cupule cotyloïdienne-tête fémorale étant le plus sollicité en frottement, le fait d'avoir une tête fémorale séparée de la tige, permet en cas de dégradation de remplacer uniquement la partie supérieure de la prothèse. Sauf complications, l'explantation de la tige fémorale de l'os est alors évitée ;
- *la tige fémorale*, en acier inoxydable, en alliages de titane ou de cobalt-chrome (beaucoup moins utilisé actuellement). Elle est insérée dans le canal médullaire du fémur, soit directement, soit avec du ciment chirurgical, à base de PMMA.

Chaque élément de la PTH peut être conçu à partir de différents matériaux, en fonction du patient et du design de la prothèse. Les trois principaux groupes de matériaux utilisés sont les métaux, les céramiques et les polymères.

- *Les alliages métalliques*. Ils constituent l'ensemble des tiges fémorales, certaines têtes fémorales et la plupart des coques externes des cupules lorsqu'elles existent :
 - aciers inoxydables : seuls sont utilisés les aciers austénitiques qui sont amagnétiques et résistants à la corrosion. Selon la norme française NF S 90 401 de décembre 1981, la composition de ces aciers doit être de 16 à 19 % de chrome (création d'un film passif), 12 à 16 % de nickel (stabilisation de l'austénite et diminution de la dureté), 2 à 4 % de molybdène (élément alphasène) et de 0,03 à 0,08 % de carbone. L'alliage 316L est l'acier le plus utilisé en orthopédie. Sa teneur en carbone (0,03 %) et en chrome (16 à 18 %) améliore sa résistance à la corrosion en milieu biologique. La formation d'une couche d'oxydes mixte (chrome et fer) assure une passivation et protection de l'acier inoxydable. Cependant les micro-mouvements de l'implant amplifient sa sensibilité à la corrosion *in vivo* avec un relargage d'ions (Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} ...) (Passuti et al., 1983). L'acier inoxydable nitruré, 316LN, peut aussi être utilisé. Il permet d'améliorer la résistance à la corrosion localisée et généralisée. Les tests *in vivo* ne montrent aucune réaction de nécrose et aucune présence de produits de corrosion (Tschiptschin et al., 1999) ;
 - alliages à base de cobalt : déjà utilisés dans la fabrication de prothèses dentaires. Ils sont généralement composés d'environ 60 % de cobalt, 30 % de chrome, 5 % de molybdène et de moins de 2,5 % de nickel. La passivation de la surface par la couche d'oxyde de chrome assure une excellente résistance à la corrosion, mais il existe toujours une dissolution du métal. Bien que ces alliages résistent mieux à la corrosion que les aciers inoxydables, ils sont également très durs et peu déformables ;
 - alliages à base de titane : on les rencontre sous deux formes le Ti-6Al-4V et le Ti-6Al-7Nb, qui ne contient pas de vanadium (responsable de réactions d'intolérance). Ils sont caractérisés par une bonne résistance à la fatigue mais leur dureté médiocre les rend inadaptés pour constituer des surfaces de frottement. Il existe un risque d'abrasion de la

couche de dioxyde de titane et de corrosion (Willert et al., 1996) en présence de ciment : le film passif se reconstruit mal après une dégradation par frottement. C'est pourquoi ils sont peu utilisés pour les tiges de prothèses cimentées et sont interdits pour les têtes fémorales, à moins que celles-ci aient subi un traitement de surface.

- *Les céramiques.* Elles peuvent être utilisées pour les têtes fémorales et les cupules. Deux types de céramiques sont actuellement utilisées : l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 (Masquelet, 2004).
 - l'alumine : c'est en 1970 que Boutin introduisit le couple alumine-alumine pour répondre aux problèmes d'usure du polyéthylène (Boutin, 1972). Ce matériau présente une excellente résistance à toutes les formes de corrosion et une bonne biotolérance, mais c'est un matériau fragile qui résiste peu aux chocs et qui supporte mal une répartition des contraintes non uniforme (Bergmann et al., 2001). Les couples céramique-céramique ont conduit à de nombreux problèmes tels que des fractures de cupules ou une usure inexplicquée. L'alumine est un matériau difficile à mettre en forme et fragile. Si la contrainte appliquée dépasse la limite d'élasticité, il y a rupture ;
 - la zircone : elle a été développée pour répondre aux insuffisances de l'alumine, c'est-à-dire diminuer le risque de fracture. Elle est généralement stabilisée à l'aide d'additifs (MgO , CaO , Y_2O_3 , Al_2O_3 ,...) dont le taux varie entre 5 et 10 %. Elle possède une bonne résistance à toutes les formes de corrosion, d'assez bonnes caractéristiques mécaniques, une bonne résistance à l'usure et au frottement ;
 - les composites alumine-zircone : ils ont été développés pour obtenir un matériau aussi stable (chimiquement) que l'alumine et présentant une ténacité et une contrainte à la rupture équivalente à la zircone. Ils sont généralement constitués d'une dispersion homogène de grains de zircone dans une matrice d'alumine. Le vieillissement est ainsi diminué et les propriétés mécaniques augmentées (Chevalier et Gremillard, 2009).
- *Le polyéthylène.* Il est utilisé pour les cupules, sous la forme UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene). Sa densité est de l'ordre de 0,94. C'est un matériau viscoélastique dont le module d'élasticité est proche de celui du ciment et assez proche de celui de l'os, ce qui ménage l'ancrage os-ciment. De plus, sa biocompatibilité est excellente et sa mise en forme est plutôt facile.

L'implantation d'une PTH conduit à la formation de différents couples de frottement (Figure 1.7a) conduisant à différents taux d'usure (Figure 1.7b) (Migaud et al., 2009) : les couples "durs-durs" (métal-métal ou céramique-céramique) et les couples "durs-mous" (métal-polymère ou céramique-polymère) représentent respectivement $\sim 37\%$ et $\sim 63\%$ des couples de frottement (Malehau et al., 2002 ; Haute Autorité de Santé HAS, 2007). De ce couple de frottement, dépendent l'usure des matériaux, la formation de particules et donc la réaction locale de l'organisme vis-à-vis de ces particules. En effet, celles-ci peuvent être à l'origine d'une destruction osseuse autour de l'implant, conduisant au descellement de l'implant.

Le couple métal-UHMWPE ($\sim 33,5 \%^1$) est le premier couple à avoir été largement utilisé, en raison du faible coût et de la facilité de fabrication du PE. La tête fémorale est en acier inoxydable ou en cobalt-chrome et généralement de petit diamètre minimisant ainsi la surface de frottement et donc la quantité de particules d'usure. Les particules de PE sont en effet mal tolérées par l'organisme.

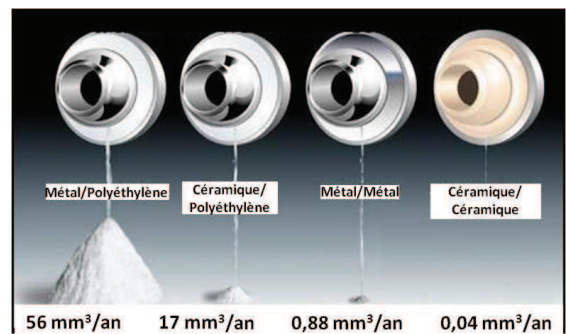
Le couple céramique-UHMWPE ($\sim 29,5 \%^1$) permet de réduire le taux d'usure du PE (le coefficient de frottement céramique-PE est faible). L'inconvénient de la céramique est le risque de fracture, même sans chocs.

Le couple céramique-céramique ($\sim 29 \%^1$) permet un très faible taux d'usure et le peu de débris d'usure produits est bioinerte. L'inconvénient de ce couple est le risque de fracture (0,2 à 5 %).

Le couple métal-métal ($\sim 8 \%^1$) a aussi un faible taux d'usure et est moins sensible à la fracture. L'inconvénient est qu'il libère des particules et des ions métalliques. Ceux-ci peuvent entraîner des réactions allergiques importantes.



(a) Couples de frottement (www.orthopale.org)



(b) Taux d'usure des différents couples de frottement (www.benelux.stryker.com/fr et (Greenwald et Garino, 2001))

FIGURE 1.7 : Les différents couples de frottement

La fixation des composants, tige fémorale et métal-back, sur l'os peut être assurée de deux manières : soit par un ciment chirurgical, soit par repousse osseuse secondaire (à long terme) au contact de l'implant. Le choix du type d'ancrage (avec ou sans ciment) est fonction de nombreux facteurs tels que l'âge du patient, l'état osseux, et les habitudes du chirurgien. Les prothèses cimentées représentent $\sim 36 \%$ (Haute Autorité de Santé HAS, 2007).

Les taux de succès des prothèses cimentées sont plutôt bons mais le matériau de la tige fémorale ainsi que son état de surface sont décisifs pour une fixation à long terme. Pour les pièces fémorales cimentées, le titane a été progressivement abandonné au profit de l'acier inoxydable et des alliages de cobalt-chrome. Le ciment chirurgical est un polymère acrylique qui durcit en une quinzaine de minutes pendant l'intervention. Les avantages sont nombreux (Chiron, 2000) :

1. répartition en France, pourcentages différents pour les États-Unis

- il permet une répartition de contraintes plus harmonieuse entre l'implant et l'os. Le module d'Young du ciment a une valeur intermédiaire entre celle de l'os et celle de l'implant,
- la stabilité primaire d'une prothèse cimentée est bien meilleure que celle d'une prothèse non-cimentée,
- l'ablation des pièces prothétiques est plus aisée lors d'une éventuelle reprise chirurgicale,
- le taux de survie des prothèses cimentées est meilleur.

Cependant, l'utilisation du ciment chirurgical peut entraîner quelques inconvénients :

- la stabilité immédiate empêche le repositionnement en per-opératoire,
- la défaillance locale du ciment peut conduire à une réaction inflammatoire et donc au descellement de l'implant,
- la réaction chimique de polymérisation du ciment peut engendrer des troubles vasculaires,
- le choc au ciment et migration par voie hématogène.

La fixation sans ciment a été développée pour éliminer l'interface supplémentaire créée par le ciment (en théorie responsable de la "maladie du ciment"), en vue d'obtenir une fixation osseuse directe. La surface n'est alors plus polie mais recouverte d'un revêtement de composition proche de celle de l'os, l'hydroxyapatite. L'os voisin identifie l'hydroxyapatite comme un de ses constituants et "repousse" rapidement sur le revêtement de la prothèse.

1.2 Dégradation des prothèses totales de hanche

1.2.1 Les causes des échecs des implants

La prothèse de hanche doit supporter un effort lié au poids du corps, et au cours d'un cycle de marche (correspondant à la durée d'un pas, soit environ 1 seconde), la force maximale s'appliquant alors sur la tête fémorale peut atteindre jusqu'à 3 fois le poids du corps, *i.e.* 3 kN (Figure 1.8).

Cette évolution de la force F appliquée sur la tête fémorale est donnée pour une marche lente. Lors d'une marche plus rapide ou simplement lors d'une montée d'escaliers, la force appliquée peut atteindre une valeur comprise entre 7 et 8 fois le poids du corps.

Il existe plusieurs causes d'échec des implants, pouvant entraîner des dégâts plus ou moins importants et allant jusqu'à une ré-intervention (Figure 1.9).

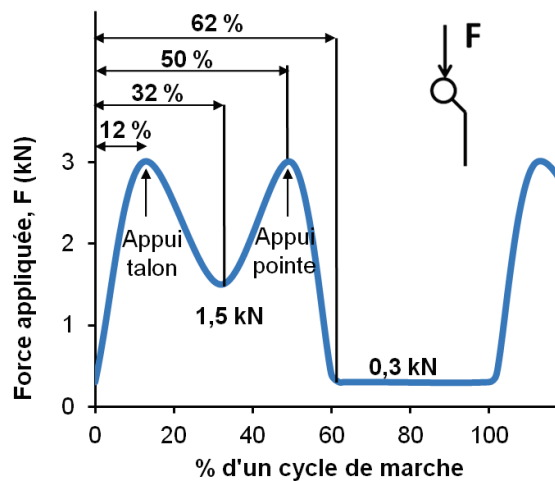


FIGURE 1.8 : Évolution de la force appliquée sur la tête fémorale lors du cycle de marche (norme ISO 14242-1, 2002)

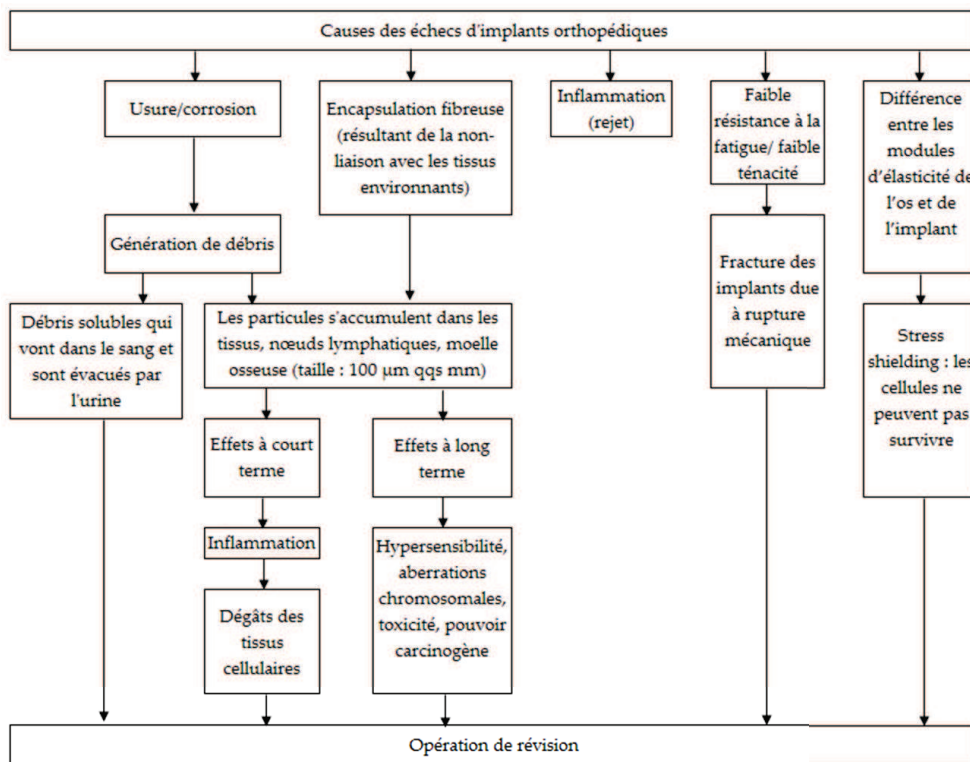


FIGURE 1.9 : Les différentes causes des échecs des implants orthopédiques (schéma d'après Geetha et al., 2009)

Le phénomène de “stress-shielding” décrit le déplacement des contraintes lorsqu’une prothèse est implantée. Lors de la marche, le fémur est soumis à des contraintes sur sa longueur totale et se déforme légèrement sous la charge. Lors de l’implantation de la tige fémorale, les contraintes deviennent maximales à l’extrémité de la tige fémorale. L’os, tissu vivant, va alors changer ses propriétés mécaniques locales et les adapter aux contraintes. Il apparaît alors au niveau des contraintes maximales (extrémité de la tige fémorale), un épaissement des tissus osseux (ostéocondensation) et au niveau des contraintes minimales (col de la tige fémorale), une déminéralisation osseuse et un amincissement, qui va rendre l’os plus susceptible de se fracturer (Figure 1.10). Le ciment chirurgical sert alors d’interface entre la tige fémorale et l’os, avec un module d’Young intermédiaire entre celui du métal et de l’os. Il agit ainsi en répartiteur des contraintes évitant des pics néfastes à la bonne vitalité de l’os (Chiron, 2000).

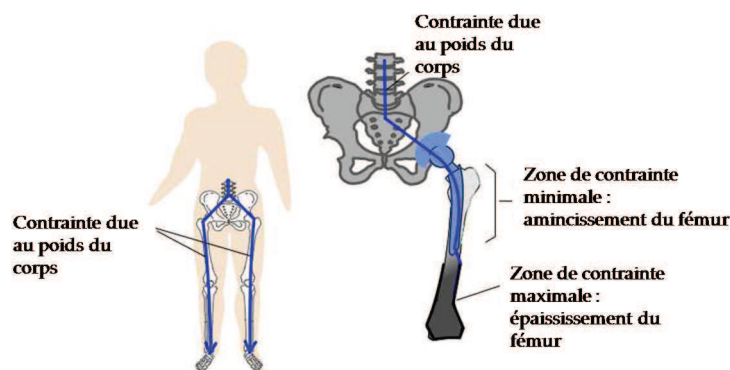


FIGURE 1.10 : Phénomène de “stress-shielding” lors de l’implantation d’une PTH (<http://hiphiphooray.ie>)

1.2.2 Zones de dégradation

Il existe plusieurs zones de dégradation pour une prothèse totale de hanche. Le couple de frottement le plus sollicité est le couple tête fémorale-cupule cotyloïdienne. Cependant, nous nous intéresserons ici à un autre couple de frottement, concernant les prothèses totales de hanche cimentées, le couple tige fémorale-ciment chirurgical.

Ces dégradations, comme rupture de la prothèse ou génération de débris, sont causées par quatre différents modes de défaillances (Figure 1.11) : effet de piston, pivot par rapport au milieu de la tige fémorale, pivot par rapport au col de la tige fémorale et flexion en porte-à-faux (fatigue) (Gruen et al., 1979). L’effet de piston peut avoir lieu entre la tige fémorale et le ciment chirurgical ou entre la tige fémorale et l’os. Ce mode de dégradation résulte d’un manque de ciment chirurgical, mais peut aussi provenir du fait que la force appliquée a tendance à perturber la liaison mécanique de l’interface ciment-os, entraînant ainsi des micro-mouvements.

Les zones où l’on observe des débris de ciment et une fragmentation de celui-ci sont répertoriées

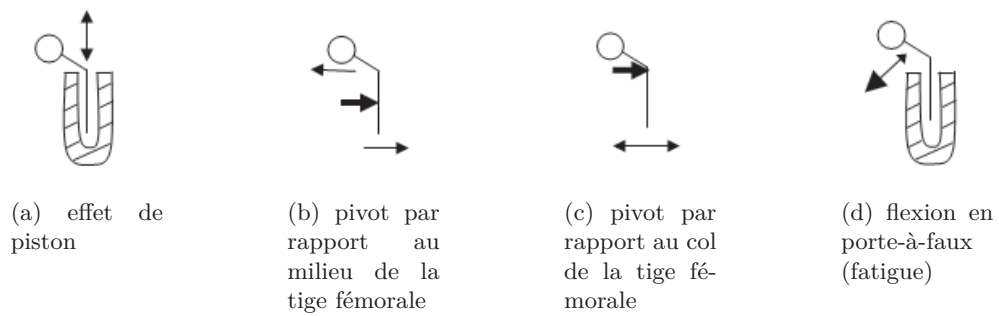


FIGURE 1.11 : Modes de dégradation des PTH (Gruen et al., 1979)

sur la Figure 1.12. Il existe cinq zones principales de génération de débris (Langlais, 1983) : le morcellement du ciment observé au niveau des zones A, B et D est dû à une hyper pression localisée, provenant notamment des liaisons pivots (Figure 1.11b et 1.11c). L'effet de piston (Figure 1.11a) entraîne un frottement entre la tige fémorale et le ciment : zone C. La dernière zone, la zone E, correspond à l'usure entre l'anneau cotyloïdien et le ciment. On remarque que les lieux de fragmentation du ciment, et donc de génération de débris, sont également les zones où se produit l'ostéolyse (= destruction osseuse qui fragilise l'os).

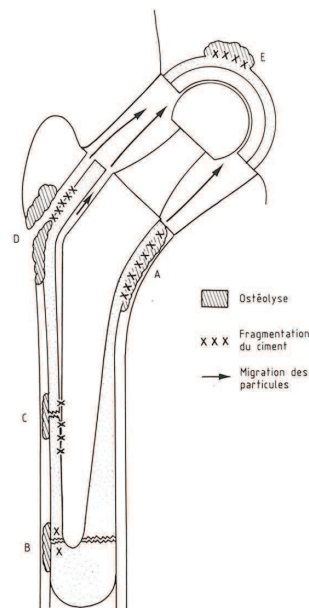


FIGURE 1.12 : Zones de fragmentation du ciment et de migration des particules, zones d'ostéolyse dues aux particules de ciment (Langlais, 1983)

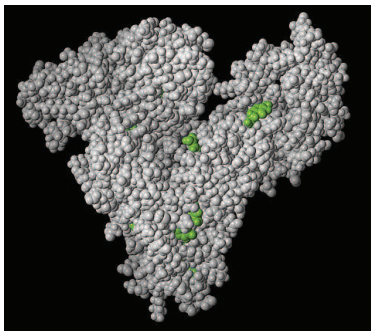
1.2.3 Conséquences sur l'organisme

Les nombreuses études sur l'inertie des matériaux dans l'organisme ont démontré que les matériaux implantés ne sont pas vraiment inertes. Les réponses de l'organisme à ces matériaux implantés sont de quatre types (DiCarlo et Bullough, 1992) :

1. si le matériau est toxique, les tissus environnants sont endommagés ou détruits ;
2. si le matériau est non toxique mais peut se dissoudre, les tissus environnants l'enlèvent et le remplacent ;
3. si le matériau est non toxique et biologiquement inactif, une capsule fibreuse est formée autour de ce dernier ;
4. si le matériau est non toxique mais biologiquement actif, une liaison entre ce dernier et les tissus environnants peut se former.

La cavité de l'articulation est remplie d'un liquide : le liquide synovial, retenu par une membrane synoviale qui sécrète ce liquide. Le liquide synovial et le cartilage ont pour rôle de faciliter le glissement des surfaces articulaires. Ce liquide synovial est composé d'eau, de sels minéraux et de protéines (25 g.L^{-1}). Sa composition chimique est comparable à celle du plasma sanguin, mais contient en plus une variété de protéines associée à un sucre : les mucopolysaccharides, comme l'acide hyaluronique ($3 - 4 \text{ mg.mL}^{-1}$). Celui-ci augmente la viscosité et l'élasticité des cartilages et lubrifie les articulations.

Les protéines présentes dans le liquide synovial sont les mêmes que celles du plasma mais en concentrations différentes. Il y a par exemple plus de globulines et moins d'albumine (Valdigué, 2008). Le rôle des protéines est de transporter des molécules non spécifiques.



(a) Albumine de sérum humain (en gris) liée à des molécules non spécifiques (vert) (<http://chem3513-2007.pbworks.com>)



(b) Structure de l'albumine de sérum humain montrant six sous-structures correspondant à des sites de liaison différents (Bright et al., 2007)

FIGURE 1.13 : Albumine de sérum humain

Les globulines sont des protéines volumineuses, possédant un poids moléculaire relativement élevé par rapport aux autres protéines de l'organisme. L'albumine (Figure 1.13), 30 à 50 g.L^{-1} ,

représente 50 à 65 % des protéines totales contenues dans le plasma et reste la protéine majoritaire dans le liquide synovial ($\sim 20 \text{ g.L}^{-1}$). L'albumine est composée de 585 acides aminés et de poids moléculaire 66 000 Da ($66\,000 \text{ g.mol}^{-1}$). L'albumine est une combinaison de protéines formées de carbone, oxygène, azote et hydrogène (respectivement 55 %, 22 %, 16 % et 7 %) avec des traces variables de soufre et de phosphore (Vignais, 2001). La masse volumique de l'albumine en solution aqueuse neutre est de $1,36 \text{ g.cm}^{-3}$. Celle-ci varie très peu en fonction du pH. Son point isoélectrique, en solution aqueuse et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est compris entre 4,7 et 4,9 (Peters, 1985).

1.2.3.1 Les débris

Les débris ou particules, peuvent survenir au niveau de chacun des éléments de la prothèse. Les débris peuvent donc être d'origine céramique, polymère (PE et ciment chirurgical) ou métallique (Langlais, 1983).

- *Les céramiques.* L'alumine est un matériau avec une bonne résistance à l'usure. Les débris de céramiques sont donc peu nombreux. Pour des couples alumine-UHMWPE, les particules sont généralement comprises entre 1 et $2 \mu\text{m}$. Pour des couples alumine-alumine, des particules submicroniques, $0,2 - 0,5 \mu\text{m}$, et microniques, $1 - 5 \mu\text{m}$, ont pu être observées lors de révisions de PTH (Savio III et al., 1994). Tipper et al. (2002) ont montré que pour des couples alumine-alumine et des simulations *in vitro*, la taille des particules mesurées sont de $5 \text{ nm} - 3 \mu\text{m}$.
- *Les polymères.*
 - le polyéthylène : les débris de UHMWPE, essentiellement produits par le frottement entre la tête (métal ou céramique) et la cupule en UHMWPE, sont l'une des principales causes d'échecs des PTH. Les tailles observées de ces particules varient du submicron jusqu'à plusieurs millimètres. Seules les particules inférieures à $10 \mu\text{m}$ provoquent ostéolyse et descellement de la PTH (Tipper et al., 2001 ; Lapcikova et al., 2009). Plusieurs types de polymères (dont le polyéthylène et le PMMA) ont été testés et ceux-ci n'ont pas démontré d'effets cancérogènes (McGregor et al., 2000).
 - le ciment : les zones de dégradation du ciment sont décrites précédemment (Figure 1.12). Les débris de ciment peuvent alors pénétrer dans la cavité articulaire et accélérer l'usure. Les tailles observées, *in vivo*, de ces particules varient du submicron jusqu'à quelques micromètres. Les particules de ciment jouent un rôle important dans le descellement des PTH (DiCarlo et Bullough, 1992 ; Savio III et al., 1994).
- *Les métalliques.* Les débris métalliques sont les plus dangereux pour le corps humain. Dans l'étude de McGregor et al., 2000, il a été montré que des particules de Co pur et de Ni pur étaient cancérogènes et que la plupart des alliages métalliques à base de Ni, et particulièrement ceux contenant des éléments d'alliages tels que Cr, Fe, Ga, Cu, Al et Mn, pouvaient entraîner des cancers. Cependant, les aciers inoxydables contenant de 13 à 17 % de Cr n'ont pas montré d'effet cancérogène.

Les tailles de débris observés varient en fonction des matériaux. Les débris de CoCr sont

en grande majorité de l'ordre du micromètre, les débris de Ti ou alliages de Ti sont compris entre 1 et 25 μm , les débris de 316L sont généralement de l'ordre du micromètre (DiCarlo et Bullough, 1992 ; Savio III et al., 1994).

Les couples de frottement avec un élément métallique augmentent aussi la quantité d'ions métalliques relarguée dans le corps. Plusieurs chercheurs ont étudié le relargage d'ions métalliques et leurs effets sur le système immunitaire, mais aussi sur la toxicité et les effets cancérogènes de ces ions. Bien que certains ions métalliques soient indispensables au corps humain, ils peuvent devenir toxiques lorsque leur concentration devient trop élevée. Cette limite n'est cependant pas très claire. La corrosion à la surface de l'implant et les débris d'usure produits, pouvant alors s'oxyder, conduisent au relargage d'ions métalliques dans le corps.

Quand les particules se détachent de l'implant, plusieurs types de réponse suivent : nécrose, inflammations. Les ions métalliques se lient aux protéines pour former des complexes organométalliques. Ces ions métalliques, en particulier le Co et le Cr, se dissolvent plus facilement en présence de protéines, ce qui augmente la vitesse de corrosion des implants. Une fois que le métal est lié à une protéine, il peut être transporté par le corps ou excrété. Le Co est transporté des tissus au sang puis est éliminé par l'urine au bout de 48 h, alors que le Cr s'accumule dans les tissus et les globules rouges. Les ions Cr^{3+} et Cr^{6+} entraînent aussi des réactions : les ions Cr^{3+} peuvent conduire à des réactions allergiques et les ions Cr^{6+} sont absorbés par les globules rouges et sont rapidement transformés en Cr^{3+} . Cet ion Cr^{3+} intracellulaire, exerce des propriétés mutagènes et cancérogènes sur l'ADN (Luttrell et al., 2008). Le Co est aussi mutagène et cancérogène, et il a aussi été montré que le Cr et le Ni sont retenus dans la moelle osseuse (Okazaki et Gotoh, 2008).

1.2.3.2 L'ostéolyse

Certains patients développent des foyers d'ostéolyse au contact de la prothèse, ce qui conduit au descellement de celle-ci. Malgré les nombreux progrès réalisés au niveau des techniques opératoires et du design des prothèses, le descellement est un problème assez fréquent : 10 à 18 % des arthroplasties sont des révisions.

L'ostéolyse, terme issu du grec *osteon* qui signifie os et *lyein* qui signifie séparation (www.biology-online.org), caractérise donc la destruction du tissu osseux. L'ostéolyse est un phénomène permanent qui permet le renouvellement du tissu osseux par l'intermédiaire de cellules osseuses destructrices : les ostéoclastes. Pour un adulte de 70 kg, cette résorption libère environ 1 g de calcium par jour (le squelette contient 1 kg de calcium). Cependant, l'ostéolyse est compensée par une réaction opposée, l'ostéogénèse, qui par l'intermédiaire des ostéoblastes fabrique du tissu osseux. C'est grâce à ces deux phénomènes simultanés et antagonistes que le squelette humain se renouvelle tous les trois ans (www.larousse.fr ; www.vulgaris-medical.com).

Pour les PTH, lors du descellement, on peut observer une pseudomembrane fibreuse entre l'os et la prothèse, que l'on appelle "granulome" (tumeur de nature inflammatoire). Cette tumeur

est constituée de tissu conjonctif particulièrement riche en vaisseaux et pénétrée par des cellules de diverses natures : granulocytes (globules blancs non spécifiques), macrophages (une variété de globules blancs, de grande taille, ayant la propriété d'absorber et de détruire de grosses particules), lymphocytes T (globules blancs de petite taille et mononucléaires qui participent à l'immunité cellulaire), ainsi que des ostéoblastes et des ostéoclastes. Les ostéoclastes jouent un rôle déterminant dans ce processus, car ils provoquent la destruction osseuse aboutissant au descellement de la prothèse (Suvà et al., 2004).

Le processus de descellement de PTH se déroule de la manière suivante (Figure 1.14) : les micro-mouvements et les contraintes mécaniques entraînent un frottement, qui génère alors des micro-particules non biodégradables qui se dispersent dans les tissus mous avoisinants. Ces particules sont alors phagocytées par les macrophages (cellules de défense). Ils sont ainsi activés et synthétisent des cytokines inflammatoires (glycoprotéines sécrétées par les macrophages), ce qui stimule les ostéoblastes. En réponse à ce stimulus, les ostéoblastes produisent du RANK-L (Receptor Activator for Nuclear Factor Kappa-B), une molécule extrêmement importante dans le contrôle du métabolisme osseux. Cette molécule, lorsqu'elle se lie à son récepteur RANK qui se situe à la surface des monocytes, induit la différenciation de ces derniers en ostéoclastes activés. Ces derniers provoquent la déminéralisation puis la résorption osseuse qui aboutit au descellement de la prothèse (Suvà et al., 2004).

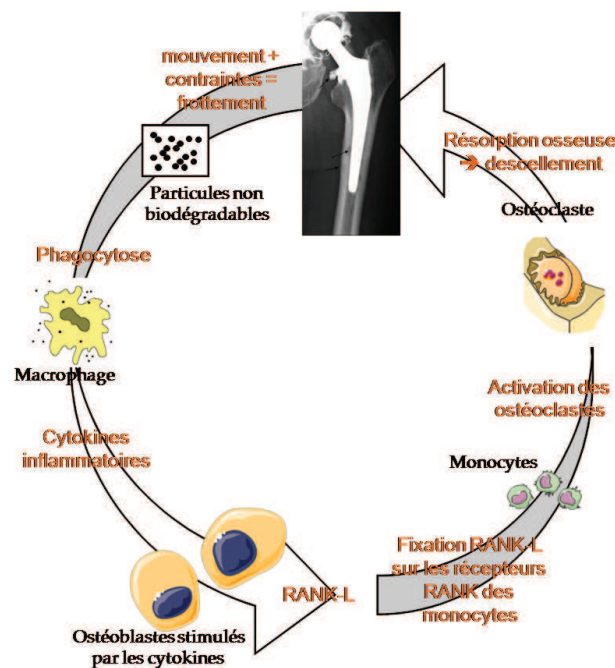
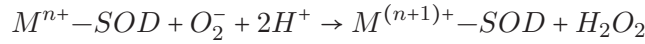
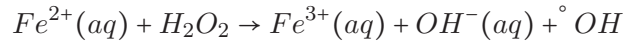


FIGURE 1.14 : Fonctionnement de l'ostéolyse dans les prothèses totales de hanche (Suvà et al., 2004)

Un autre mécanisme immunologique est aussi mis en valeur en réponse aux débris. Lorsque certains micro-organismes pathologiques résistent à la phagocytose, une “activation” des macrophages est nécessaire pour tuer les éléments parasites. La capacité de destruction des éléments parasites dépend de la capacité de la cellule à transformer l’oxygène en métabolites microbiocides (“tueur de germes”). La première étape est la formation de l’anion superoxyde O_2^- . Les superoxyde-dismutases (SOD) catalysent alors la conversion de O_2^- en eau oxygénée, H_2O_2 :



où M peut être Cu ($n = 1$), Mn ($n = 2$), Fe ($n = 2$) ou Ni ($n = 2$). La plus grande durée de vie et la meilleure perméation de H_2O_2 à travers la membrane cellulaire par rapport à celles de l’anion O_2^- , lui permettent d’atteindre plus facilement la surface de l’implant et ainsi favoriser l’oxydation des éléments métalliques. L’eau oxygénée peut avoir plusieurs destinées. En présence de métaux, en particulier le fer Fe^{2+} , elle est transformée en radical hydroxyle $^{\circ}OH$ par la réaction de Fenton :



Ce dernier est extrêmement réactif et va oxyder très rapidement les molécules voisines formant parfois d’autres radicaux libres. Ces radicaux libres ainsi formés sont responsables du vieillissement des cellules (Harman, 1956 ; Jr Johnston et al., 1978 ; Hanawa, 2004).

1.2.4 Cadre de l’étude

Comme on a pu le voir précédemment, il existe plusieurs couples de frottement lorsqu’on parle de PTH, que ce soit au niveau des composants ou des matériaux. Nous nous intéresserons ici au couple tige fémorale en acier inoxydable 316L-ciment chirurgical ou os. Pour cette étude, le ciment chirurgical est modélisé par un polymère, le PMMA, qui a les mêmes propriétés mécaniques que le ciment chirurgical.

Au cours du temps, la conjugaison des micro-mouvements, dus à un descellement entre la tige fémorale et le ciment ou l’os, et du milieu physiologique corrosif, est responsable de l’usure et donc de la génération de débris. Quels sont les mécanismes d’usure du PMMA ? du 316L ? comment se forment ces débris ? quelle est leur nature ? leur quantité ? leur rôle dans le contact ? ... sont des questions auxquelles nous allons essayer de répondre.

Une étude conduite par Rubin et al. a permis de modéliser par éléments finis les micro-glissements qui existent pour un contact os/métal. En fonction de ses dimensions, la prothèse peut être en contact avec l’os spongieux ou cortical. Le métal étudié est un alliage de titane. Les micro-glissements, calculés en post-opératoire et à deux ans, sont compris entre 0 et 70 μm (Rubin et al., 2000).

Les résultats montrent que les valeurs maximales de micro-glissement sont plus élevées pour un contact cortical que pour un contact spongieux. Pour les deux configurations, l’emplacement des valeurs importantes des micro-mouvements est approximativement le même : en bout de tige

et en zone médiale proximale. Cependant, les régions de micro-glissements élevés sont réparties sur une plus grande surface pour la configuration avec un contact spongieux (Figure 1.15).



(a) micro-déplacements pour le contact os spongieux/métal : (i) post-opératoire et (ii) à deux ans

(b) micro-déplacements pour le contact os cortical/métal (i) post-opératoire et (ii) à deux ans

FIGURE 1.15 : Micro-déplacements pour le contact os (cortical ou spongieux)/métal, post-opératoire et à deux ans (Rubin et al., 2000)

1.3 Tribologie

Le contact ciment chirurgical/tige fémorale est modélisé, dans cette étude, par un contact cylindre/plan. Cette géométrie est préférée au contact plan/plan car ce contact est difficilement réalisable (rugosité, planéité du contact) et au contact sphère/plan car la zone de contact est circulaire et donc plus éloignée de la réalité du contact.

1.3.1 Mécanique du contact

La mécanique du contact concerne de nombreuses applications tribologiques comme la maîtrise du frottement ou la lubrification des contacts, mais aussi des modes de dégradations (fissuration, usure) et l'évaluation de traitements de surface ou revêtements. La caractérisation des surfaces et interfaces comme les propriétés d'adhésion, les interactions entre les surfaces (Van der Waals, capillarité, physicochimie..) et la mécanique des surfaces (plasticité, viscoélasticité...) sont des paramètres essentiels.

Les premiers résultats concernant le contact entre deux corps élastiques proviennent de Hertz (1882). Les hypothèses de sa théorie sont :

- Les surfaces sont continues et non conformes : $a \ll R$
- Les déformations sont petites : $a \ll R$
- Chaque corps est considéré comme un demi-plan élastique : $a \ll R_{1,2}$; $a \ll \ell$
- Il n'y a pas de frottement : $q_x = q_y = 0$

où a est la demi-largeur de contact, $R_{1,2}$ le rayon de courbure des corps 1,2 et ℓ la longueur du

contact. On définit alors un module effectif E^* et le rayon équivalent R :

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad \text{et} \quad R = (1/R_1 + 1/R_2)^{-1}$$

où $E_{1,2}$ et $\nu_{1,2}$ sont respectivement les modules d'Young et les coefficients de Poisson des corps 1,2.

Pour un contact cylindre/plan et une pression linéique P ($P = F/\ell$, où F est la force appliquée), on peut alors en déduire la demi-largeur de contact a et la pression de contact maximale p_0 :

$$a = \left(\frac{4PR}{\pi E^*} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad p_0 = \frac{2P}{\pi a} = \left(\frac{PE^*}{\pi R} \right)^{1/2}$$

Dans le contact, la répartition de pression (Figure 1.16) est $p(x) = p_0(1 - \frac{x^2}{a^2})^{1/2}$ (Hertz, 1882 ; Johnson, 1985 ; Hills et al., 1993).

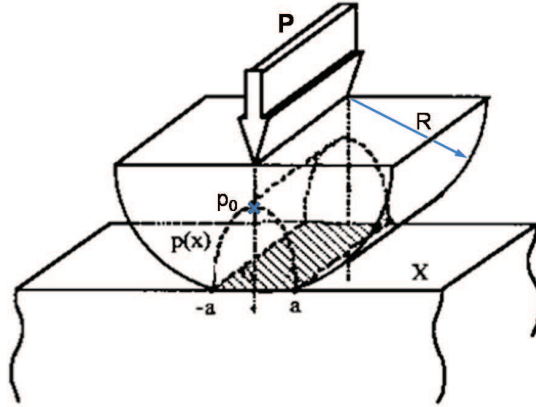


FIGURE 1.16 : Distribution de pression dans un contact cylindre/plan (Johnson, 1985)

Pour un contact linéaire soumis à une charge normale F_n , la contrainte de cisaillement maximale, $(\tau_1)_{max}$, se situe sur l'axe de symétrie du contact ($x = 0$), à une profondeur de $0,78a$ et $(\tau_1)_{max} = 0,30p_0$. Les variations des contraintes σ_x , σ_z et τ_1 en fonction de la profondeur du contact sont représentées sur la Figure 1.17 (Johnson, 1985).

Pour un contact en frottement, le champ de contraintes est déplacé par les forces de frottement (Figure 1.18). Le point de contrainte de cisaillement maximale est alors déplacé proche de la surface. Les mécanismes d'usure qui dominent sont l'écoulement plastique, la fatigue et la fissuration de surface.

Cependant, les surfaces réelles ne sont pas totalement planes. Le contact entre deux surfaces se fait entre les aspérités de celles-ci (Figure 1.19).

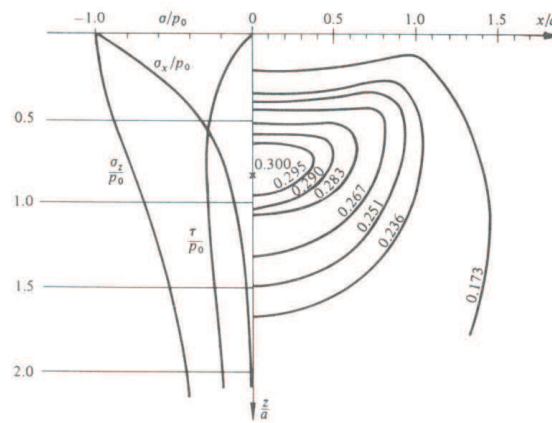


FIGURE 1.17 : Répartition des contraintes (σ_x , σ_z et τ_1) le long de l'axe de symétrie ($x = 0$) et contours de la contrainte principale de cisaillement τ_1 (Johnson, 1985)

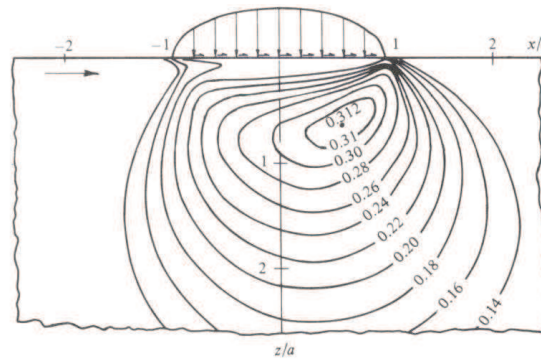
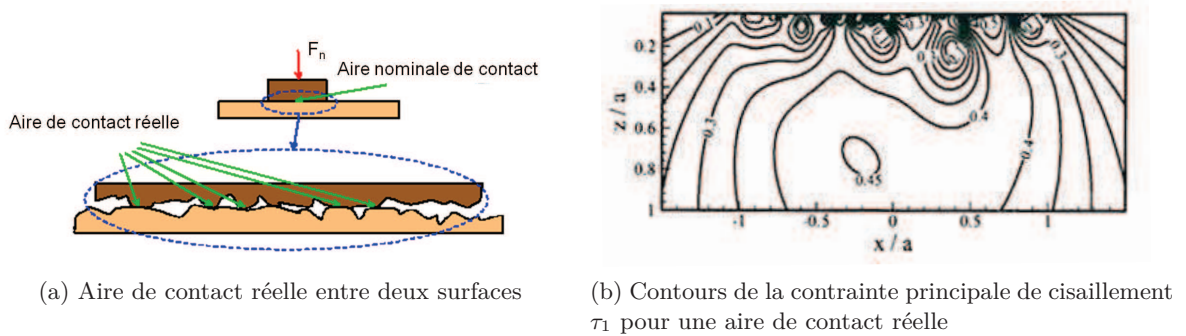


FIGURE 1.18 : Contours de la contrainte principale de cisaillement τ_1 pour un contact en frottement, $\mu = 0,2$ (Johnson, 1985)



(a) Aire de contact réelle entre deux surfaces

(b) Contours de la contrainte principale de cisaillement τ_1 pour une aire de contact réelle

FIGURE 1.19 : Contact réel (Hutchings, 1992)

1.3.2 Définition de la tribologie

La tribologie, terme provenant du grec *tribein* = frotter et *logos* = étude, est la science qui étudie l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsque des corps en contact sont mis en mouvement relatif. La tribologie en elle-même est assez récente (début du XX^{ème} siècle), mais les notions de frottement et d'usure remontent quand à elles, à la plus lointaine antiquité : le feu est obtenu en frottant deux morceaux de bois l'un contre l'autre, les égyptiens utilisaient des lubrifiants pour le transport de charges importantes... Elle présente trois aspects distincts :

- le frottement qui est la résistance à un déplacement imposé,
- l'usure suite à la dégradation des surfaces qui se traduit par une perte de matière,
- la lubrification qui consiste à interposer un fluide entre les deux corps en contact (Régimes de lubrification définis en Annexe).

Léonard de Vinci (1452 - 1519) fut le premier à introduire le concept de coefficient de frottement comme le rapport entre la force de frottement et la force normale. Ces travaux n'ayant jamais été publiés, ce ne fut qu'en 1699 que Guillaume Amontons, ingénieur français, redécouvrit ces lois (Amontons, 1699) :

- la force de frottement est indépendante de l'aire de contact,
- la force de frottement est proportionnelle à la charge.

Charles-Augustin Coulomb a vérifié ces lois et en ajouta une troisième (Coulomb, 1821) :

- la force de frottement est indépendante de la vitesse.

Au début du XX^{ème} siècle, la tribologie s'appuyait sur l'étude des volumes, avec une domination des concepts de la mécanique permettant d'établir des lois de comportement (Bowden et Tabor, 1964). Au milieu du XX^{ème} siècle, la tribologie s'est tournée vers l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique des surfaces (Buckley, 1981). Depuis plusieurs années, la recherche en tribologie porte sur l'étude de la dynamique des interfaces avec la prise de conscience du rôle fondamental des éléments interfaciaux dans un contact (Godet, 1984).

La tribologie est donc une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de mécanique, de physico-chimie et de science des matériaux en général (Mathieu et al., 2003).

1.3.3 La tribologie des interfaces

La tribologie des interfaces modélise le milieu interfacial entre deux corps en contact, en lui affectant des propriétés différentes de celles de ces derniers. On distingue différemment le processus de détachement de particules et l'usure. Si ces particules détachées restent piégées dans le contact, celui-ci passe d'un contact à deux corps à un contact à trois corps. On peut alors définir le contact tribologique composé (Figure 1.20) :

- des premiers corps,
- du milieu interfacial ou *troisième corps*,
- de l'environnement du contact (température, pollution, humidité relative...).

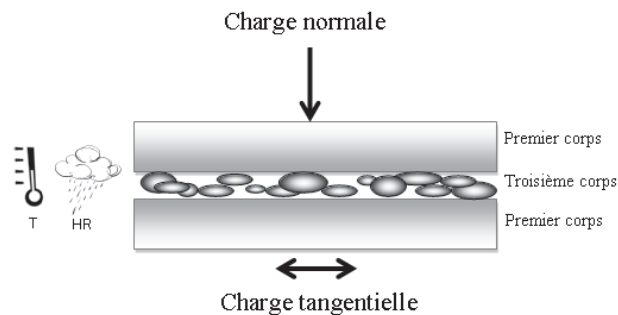


FIGURE 1.20 : Contact tribologique (Godet, 1984)

Par ailleurs, le rôle du troisième corps sera différent pour un essai à sec ou en solution. La solution peut en effet modifier les propriétés physico-chimiques et mécaniques du troisième corps et des premiers corps. Les conditions de frottement et le régime d'usure peuvent être affectés, soit en accélérant le phénomène d'usure, soit en le réduisant par effet lubrifiant (Ponthiaux et al., 2007).

1.3.3.1 Le triplet tribologique

Lors de l'étude d'un contact en frottement, des phénomènes apparaissent à différentes échelles. Le concept de triplet tribologique prend alors en compte ces différentes échelles :

- *échelle du mécanisme* : cela prend en compte les sollicitations du contact (force, déplacement) qui sont transmises par l'intermédiaire des composants. Ces derniers introduisent alors une raideur et un amortissement complémentaires. Le point de vue chimique est aussi pris en compte lorsque le milieu ambiant est imposé (température, solution...)
- *échelle des premiers corps* : cela concerne la réponse des premiers corps aux sollicitations imposées à l'échelle du mécanisme. Ces réponses se traduisent par des modifications dans la "peau" des premiers corps, *i.e.* épaisseur très fine du premier corps ;
- *échelle du troisième corps* : comme on a pu le voir précédemment, le troisième corps est l'interface entre les deux premiers corps en contact.

1.3.3.2 Le troisième corps

Le concept de troisième corps a été proposé par Godet (1984), pour identifier le milieu interfacial entre deux solides en contact. Ce troisième corps, dans le cas d'un contact à sec, provient du détachement de particules à partir des premiers corps. Son épaisseur peut varier de quelques couches moléculaires (contact tête de lecteur/disque) à quelques dizaines de μm (contact roue/rail). En présence de cette couche de particules à l'interface, les mécanismes d'usure sont modifiés. Le troisième corps a donc selon Godet, plusieurs fonctions :

- il transmet la charge,
- il participe à l'accommodation des vitesses,

- il sépare les surfaces en contact en évitant ainsi les interactions directes (diminution de l'usure),
- il permet d'évacuer la chaleur du contact.

Ce troisième corps joue un rôle important dans les phénomènes d'usure (Fillot et al., 2007). Le processus d'usure est alors une compétition entre un flux source Q_s qui correspond au détachement des particules et un flux d'usure Q_w qui représente l'éjection des particules. Ces deux flux n'agissent pas directement l'un sur l'autre mais modifient la masse M_i des particules du 3^{ème} corps (Figure 1.21). La réaction d'équilibre que l'on peut alors écrire est : $\frac{dM_i}{dt} = Q_s - Q_w$.

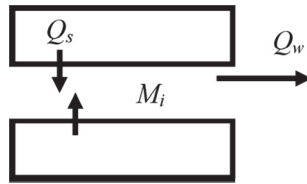


FIGURE 1.21 : Processus d'usure prenant en compte le troisième corps (Fillot et al., 2007)

Le processus d'usure peut alors être décrit en plusieurs étapes (Figure 1.22) :

- I. le détachement des particules qui entraîne l'augmentation de la masse M_i du 3^{ème} corps,
- II. le 3^{ème} corps joue alors le rôle d'une couche "protectrice" qui supporte la charge et accommode les vitesses ; la quantité de particules détachées diminue,
- III. le 3^{ème} corps peut aussi former une couche épaisse, ce qui entraîne l'augmentation du procédé d'éjection des particules,
- IV. cette éjection de particules entraîne à son tour une diminution de la masse du 3^{ème} corps...

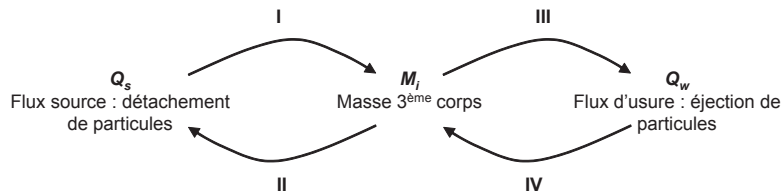


FIGURE 1.22 : Influence de la masse du troisième corps sur le détachement et l'éjection de particules (Fillot et al., 2007)

Le frottement est modifié et contrôlé par les propriétés du 3^{ème} corps. Pour des matériaux élastiques et fragiles, le 3^{ème} corps est composé de particules qui affectent plus ou moins le processus de frottement. Pour des matériaux plastiques et visqueux, le frottement conduit à la formation d'une couche transformée (TTS), dont les propriétés sont généralement différentes de celles des premiers corps. Cette nouvelle interface peut aussi être modifiée par la présence d'humidité ou d'une solution aqueuse (Figure 1.23).

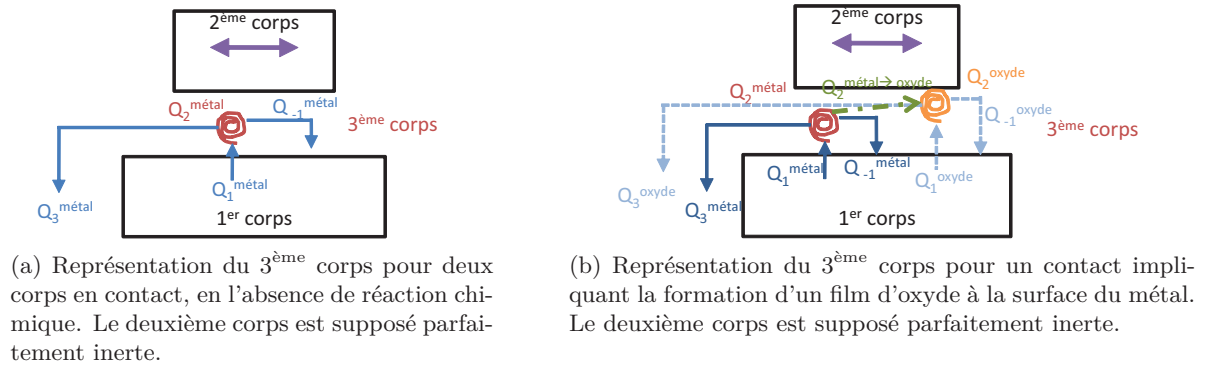


FIGURE 1.23 : Représentation du 3^{ème} corps (a) à sec et (b) en solution (Mischler, 2008)

Pour un contact à sec (Figure 1.23a) :

- le flux $Q_1^{m\acute{e}tal}$ représente l'étape de détachement des particules,
- le flux $Q_2^{m\acute{e}tal}$ représente la recirculation des particules à l'intérieur du 3^{ème} corps,
- le flux $Q_3^{m\acute{e}tal}$ correspond à l'éjection définitive des particules hors du contact,
- les particules du 3^{ème} corps peuvent aussi réintégrer le premier corps : $Q_{-1}^{m\acute{e}tal}$.

En solution (Figure 1.23b) :

- la dégradation n'est pas seulement due au détachement des particules du premier corps mais aussi au détachement de particules d'oxyde provenant de la couche passive : Q_1^{oxyde} . Le métal natif est alors exposé à la solution et s'oxyde à nouveau (restauration de la couche passive),
- le flux Q_2^{oxyde} correspond au flux de particules d'oxyde piégées à l'intérieur du contact,
- l'élimination des particules d'oxyde se fait soit définitivement : Q_3^{oxyde} , soit par incrustation dans le métal : Q_{-1}^{oxyde} ,
- les particules métalliques sont sujettes à la dép passivation et repassivation cycliques, de la même façon que pour le premier corps. Ces particules métalliques génèrent alors des particules oxydées : $Q_2^{m\acute{e}tal \rightarrow oxyde}$ (Mischler, 2003).

Par ailleurs, l'usure n'est pas seulement due à la formation de particules d'usure, mais aussi à l'oxydation électrochimique qui conduit à la formation d'ions dissous (dissolution du premier corps, du film d'oxyde et des particules métalliques et d'oxyde) (Landolt et al., 2004).

1.3.3.3 Potentiel de charge nulle

Le frottement dépend en partie de l'état électrostatique des surfaces en contact. Le potentiel de charge nulle (Potential at the point of Zero Charge - PZC) joue un rôle important dans le procédé électrostatique. La surface métallique sera au PZC pour un pH défini. La charge de la surface métallique est directement liée au PZC du métal : à ce potentiel, la charge de la surface est nulle, *i.e.* il n'y a aucun excès ionique et donc l'attraction coulombienne n'existe pas. Plus on s'éloigne

du PZC, vers des potentiels positifs ou négatifs, plus la charge du métal, respectivement positive ou négative, sera importante. La valeur du PZC permet alors de connaître la nature des espèces adsorbables (selon leur charge) et la force de liaison surface métallique-espèces adsorbables. La détermination du PZC peut se faire à partir de plusieurs méthodes (Brigham, 1989) :

- grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : le PZC correspond au minimum de la capacité de la double couche, $C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)$, en fonction du potentiel imposé. En effet, si la capacité est minimale, l'épaisseur de la double couche est maximale et l'équilibre des charges est atteint ;
- la détermination de l'angle de contact θ , entre une bulle de gaz et la surface métallique en fonction du potentiel imposé. L'angle de contact est en relation avec les tensions superficielles (γ) : $\cos \theta = (\gamma_{g/s} - \gamma_{l/s}) / \gamma_{g/l}$ (g : gaz, l : liquide, s : solide). L'angle de contact maximal correspondra à la tension superficielle maximale à PZC ;
- à partir du coefficient de frottement. Le coefficient de frottement est maximal lorsque les forces de répulsion entre les surfaces en frottement sont minimales et la charge de la double couche est nulle. En mesurant le coefficient de frottement en fonction du potentiel imposé, PZC sera déterminé à partir du maximum du coefficient de frottement.

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut alors faciliter l'adsorption d'autres ions (en général des cations). L'adsorption de molécules neutres tend à être maximale au voisinage du PZC : la mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel et lorsque la double couche ionique existe, les molécules neutres sont déplacées par les molécules d'eau. Ces dernières ont en effet une forte constante diélectrique et sont alors attirées par le champ électrique (Fiaud, 1990).

Le PZC des surfaces joue un rôle important dans le phénomène de frottement. Il est cependant difficile de mesurer les modifications du PZC des surfaces au cours de l'essai.

1.3.4 Le fretting

1.3.4.1 Définition

D'après l'ASM International, le fretting est défini comme un mouvement (en général tangentiel) oscillatoire de faible amplitude entre deux surfaces en contact (Blau, 1992). Le mouvement est le plus souvent dû à des vibrations extérieures, mais dans certains cas, il provient des contraintes cycliques (fatigue) dans un des deux matériaux en contact et les microglissements résultent de la déformation des échantillons. La principale conséquence de ce phénomène est la production de débris.

C'est en 1911 que Eden et al. ont mis en évidence le phénomène de fretting. Des débris d'oxyde de fer ont été observés entre une éprouvette de fatigue en acier et le mors de la machine en acier. Le nom de *fretting-corrosion* a été donné à ce phénomène car la cause de ce phénomène a été attribuée, à tort, à la corrosion. Ce n'est qu'en 1953 que McDowell montrera que l'oxydation n'est pas la cause du phénomène mais la conséquence et que la formation de débris d'oxyde n'est pas due à l'oxydation de l'acier mais que le frottement entre les deux surfaces en contact entraîne

la formation de débris d'oxydes et de débris métalliques qui s'oxydent une fois à l'extérieur du contact.

Le fretting est un frottement sous petits débatssements. Cependant cette définition ne permet pas de connaître la limite entre le fretting et le glissement alterné. On peut définir cette transition en introduisant le ratio e entre la demi-amplitude de glissement δ et la demi-largeur de contact a pour le contact cylindre/plan : $e = \frac{\delta}{a}$ (Figure 1.24).

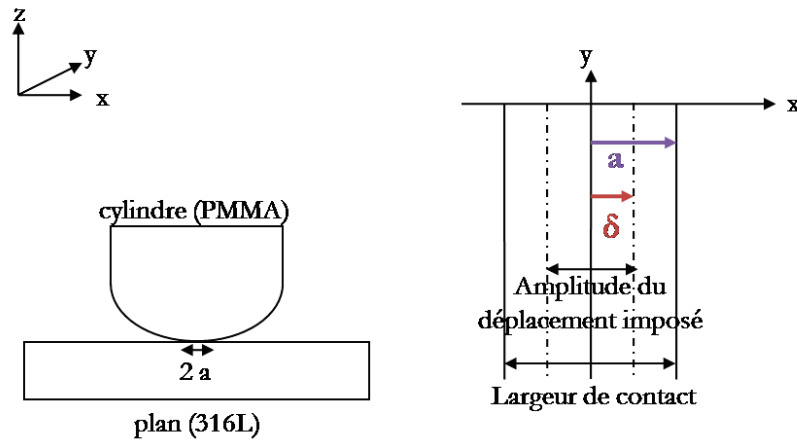


FIGURE 1.24 : Définition du fretting pour un contact cylindre/plan, 2δ amplitude du déplacement imposé et $2a$ largeur du contact (Fouvry et al., 1997)

On attribue alors la condition de fretting à une valeur de e inférieure à 1 (Fouvry et al., 1997). Ainsi, pour le fretting il existe une zone centrale jamais exposée à l'atmosphère ambiante. On peut tracer cette frontière en fonction de la force normale et de l'amplitude de débattement (Figure 1.25). Dans le cas d'un contact élastique cette frontière peut être déterminée à partir de la théorie de Hertz (1882).

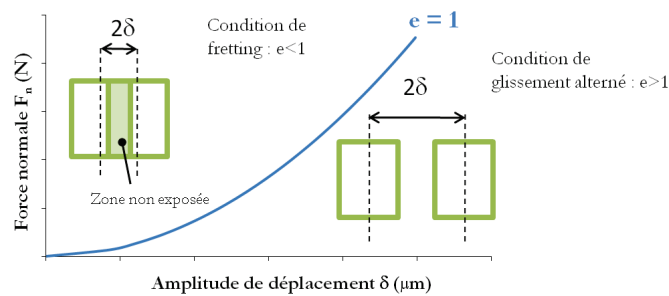


FIGURE 1.25 : Définition de la transition entre fretting et glissement alterné pour un contact cylindre PMMA/plan 316L

1.3.4.2 Les différents types de fretting

Il existe plusieurs types d'essai de fretting (Figure 1.26) :

- *fretting-wear* : pour cet essai, l'échantillon plan est fixe et le deuxième (cylindrique ou sphérique) est soumis à un effort normal et à un déplacement imposé. Le mouvement entre les deux échantillons en contact est tangentiel et oscillatoire de faible amplitude.
- *fretting-wear sous contrainte* : pour cet essai, on applique un chargement de fretting wear sur une éprouvette de fatigue précontrainte. Cela permet d'étudier l'influence de la contrainte sur l'amorçage et la propagation des fissures. Ce type de conditions se retrouve pour les câbles de ponts ou d'ascenseurs.
- *fretting-fatigue* : l'essai de fretting-fatigue (Waterhouse, 1981) correspond à la combinaison d'un chargement de fretting et d'un chargement de fatigue. L'éprouvette de fatigue est soumise à des sollicitations de fatigue et un patin est appliqué avec une force normale spécifique. Le déplacement relatif entre le patin et l'éprouvette de fatigue génère la sollicitation de fretting. Le fretting contrôle alors l'amorçage des fissures et contribue à la propagation de celles-ci.

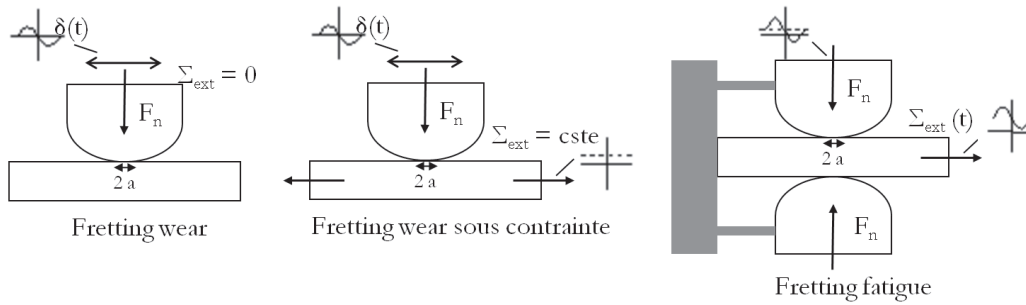


FIGURE 1.26 : Les différents types de fretting (F_n : effort normal, Σ_{ext} : contraintes extérieures) (Fouvry, 1997)

1.3.4.3 Caractérisation du fretting

Comme décrit précédemment (§1.3), le contact cylindre/plan est choisi pour cette étude. Sous l'effet d'une force normale F_n , la zone de contact est rectangulaire de largeur $2a$ (Hertz, 1882).

1.3.4.3.1 Conditions de glissement

Comme on le voit sur la Figure 1.27, il existe plusieurs conditions de glissement (Cattaneo, 1938 ; Mindlin, 1949) :

- Lorsque la force tangentielle appliquée est très faible et presque nulle ($F_t \rightarrow 0$), le cycle est fermé : *condition de collage* (Figure 1.27 a). Le déplacement est dans ce cas accommodé, seulement de façon élastique, par les couches superficielles des matériaux et par le dispositif (rigidité du montage).

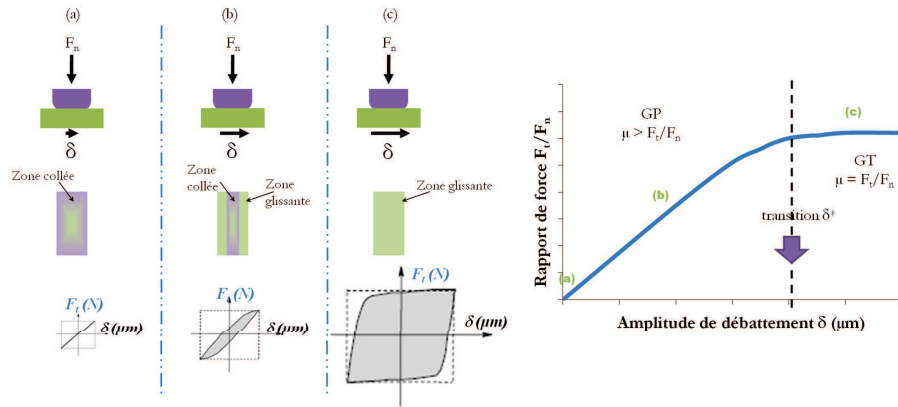


FIGURE 1.27 : Application d'une force tangentielle F_t à un contact cylindre/plan : (a) condition de collage $F_t \rightarrow 0$, (b) condition de glissement partiel $F_t < \mu F_n$, (c) condition de glissement total $F_t = \mu F_n$. Évolution du rapport F_t/F_n en fonction de l'amplitude de débattement δ

- L'application d'une force tangentielle F_t un peu plus importante ($F_t \ll \mu F_n$) va se traduire par un glissement en périphérie du contact (Cattaneo, 1938 ; Mindlin, 1949), alors que l'aire de contact centrale reste bloquée. L'accroissement de la force tangentielle F_t ($F_t < \mu F_n$) favorise l'expansion de la zone glissante et réduit la zone collée (Figure 1.27 b). Le cycle de fretting, de forme elliptique, représente la *condition de glissement partiel* et se traduit dans le contact par la présence d'une zone centrale collée, et d'une zone de glissement en périphérie du contact.
- Lorsque la valeur de la force tangentielle atteint sa valeur limite, c'est-à-dire lorsque $F_t = \mu F_n$, la zone collée disparaît et le glissement est total (Figure 1.27 c). La *condition de glissement total* correspond à un cycle de fretting très ouvert et généralement de forme quadrilatérale car la force tangentielle est constante pendant la période de glissement. Le rapport de l'effort tangentiel F_t sur l'effort normal F_n permet alors de définir un coefficient de frottement. L'amplitude de glissement est supérieure à une valeur critique à partir de laquelle la trace de fretting est assimilée à une zone de glissement marquée par une zone de recouvrement.

L'énergie dissipée dans le contact par le frottement, E_d , est représentée par l'aire du cycle.

La transition entre la condition de glissement partiel et la condition de glissement total pour le contact sphère/plan a été déterminée tout d'abord par Mindlin et Deresiewicz (1953), puis Fouvry et al. (1995) ont proposé des critères quantitatifs de transition, établis à partir du formalisme de Mindlin (Figure 1.28) :

- le *critère énergétique A*. Mindlin et Deresiewicz (1953) définissent l'aire de l'ellipse (E_d) en glissement partiel par :

$$E_d = \frac{24(\mu F_n)^2 K_1}{5a} \left[1 - \left(1 - \frac{F_t^*}{\mu F_n}\right)^{5/3} - \frac{5F_t^*}{6\mu F_n} \left(1 + \left(1 - \frac{F_t^*}{\mu F_n}\right)^{2/3}\right) \right]$$

où μ est le coefficient de frottement, F_n la force normale, a la demi-largeur de contact, F_t^* la force tangentielle appliquée et $K_1 = \frac{3}{16} \left(\frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2} \right)$, avec $\nu_{1,2}$ et $G_{1,2}$ respectivement les coefficients de Poisson et modules de cisaillement des matériaux 1 et 2. Le critère A est alors défini comme :

$$A = \frac{E_d}{E_t} \text{ où } E_t = 4\delta^* F_t^* \text{ est l'énergie totale}$$

avec δ^* , le déplacement imposé. À la transition, $F_t^* = \mu F_n$ et la valeur de A à la transition est $A_t = 0,2$. Pour un contact cylindre/plan, il a été montré que la transition correspond à une discontinuité du critère A en fonction du débattement δ (Proudhon et al., 2005).

- le *critère d'ouverture de cycle B*. Une autre manière de déterminer la transition entre glissement partiel et total est le critère $B = \frac{\delta_0}{\delta^*}$ où $\delta_0 = \delta_{(F_t=0)}$. Tout comme le critère A , on détermine une constante indépendante de la géométrie du contact et des propriétés des matériaux : $B_t = 0,26$.
- le *critère indépendant du montage C*. Les critères A et B dépendent de la compliance du montage mais présentent une grande stabilité. Le critère C est indépendant du montage mais implique un appareillage de mesure très performant en raison de la faible différence entre les valeurs de $E_{d0} = 4F_t^* \delta_0$ et de E_d : $C = \frac{E_d}{4F_t^* \delta_0}$ (Figure 1.28). À la transition, $C_t = A_t/B_t = 0,77$
- le *critère différentiel*. La transition entre le glissement partiel et le glissement total correspond à une discontinuité de glissement. La transition est alors déterminée à partir des dérivées premières et secondes des fonctions $F_t = f(\delta^*)$ et $E_d = f(\delta^*)$ par rapport à l'amplitude de déplacement δ^* . Cette dernière correspond alors aux valeurs $\max \frac{d^2 F_t^*}{d\delta^{*2}}$ et $\max \frac{d^2 E_d}{d\delta^{*2}}$. Cette méthode présente cependant quelques défauts venant particulièrement de la dispersion et du bruit des points expérimentaux et donc de l'approche polynomiale des points obtenus.

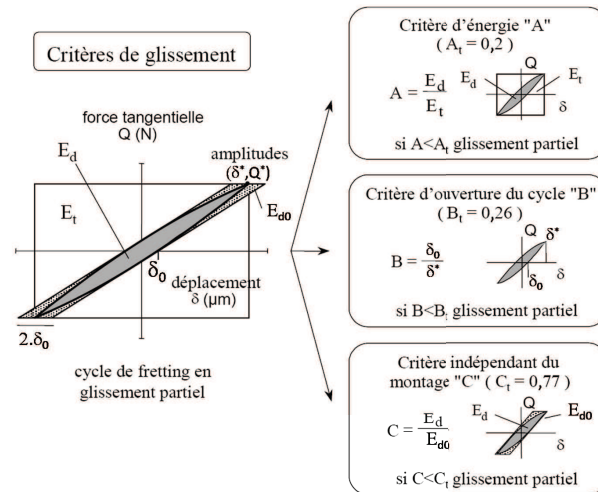


FIGURE 1.28 : Critères de transition entre le glissement partiel et le glissement total à partir d'un cycle de fretting (Fouvry et al., 1996)

1.3.4.3.2 Cartes de fretting

C'est Vingsbo et Söderberg (1988) qui dressent les premières cartes de sollicitation en fretting pour un contact sphère/plan (Figure 1.29), en définissant la condition limite de glissement total. Ainsi, en fonction de l'effort normal appliqué au contact et du débattement relatif entre les deux surfaces, on détermine les domaines limites des trois conditions de glissement définies au paragraphe 1.3.4.3.1.

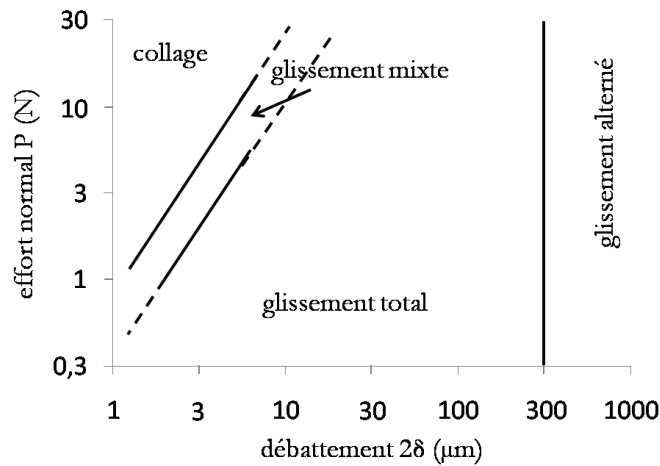


FIGURE 1.29 : Carte de sollicitation en fretting d'après Vingsbo et Söderberg (1988)

Colombié (1986) complète la notion de condition de glissement en introduisant le concept de *régime* de glissement. Ce concept prend en compte l'évolution du contact en fonction du temps et met en évidence des situations où le contact bascule d'une condition de glissement vers une autre pendant l'essai. Il introduit aussi les *bûches de fretting* pour comprendre l'évolution du glissement en fonction du temps. On définit ainsi les cycles de fretting $F_t(\delta)$ en fonction du nombre de cycles suivant une échelle logarithmique. Les évolutions de la condition de glissement sont définies par trois régimes (Figure 1.30) :

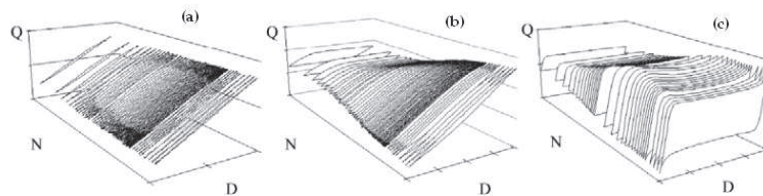


FIGURE 1.30 : Bûches de fretting pour les trois régimes de glissement (a) partiel, (b) mixte et (c) total (Fridrici et al., 2005)

- Le *régime de glissement partiel (RGP)* où la condition de glissement partiel est toujours observée : les amplitudes de glissement sont faibles pour des chargements normaux impor-

tants. La dégradation observée pour ce régime est caractérisée par l'apparition des fissures (Blanchard et al., 1991 ; Proudhon et al., 2005).

- Le régime de glissement total (RGT) où la condition de glissement total est toujours maintenue : les amplitudes de glissement sont beaucoup plus importantes pour des chargements normaux relativement faibles. La dégradation observée est de l'usure avec formation de débris (Blanchard et al., 1991).
- Le régime de glissement mixte (RGM) où l'on observe durant l'essai une évolution de la condition de glissement : alternance de glissement partiel et total. L'action de ces deux régimes provoque une compétition entre fissuration et usure dans les matériaux en contact (Zhou et Vincent, 1995).

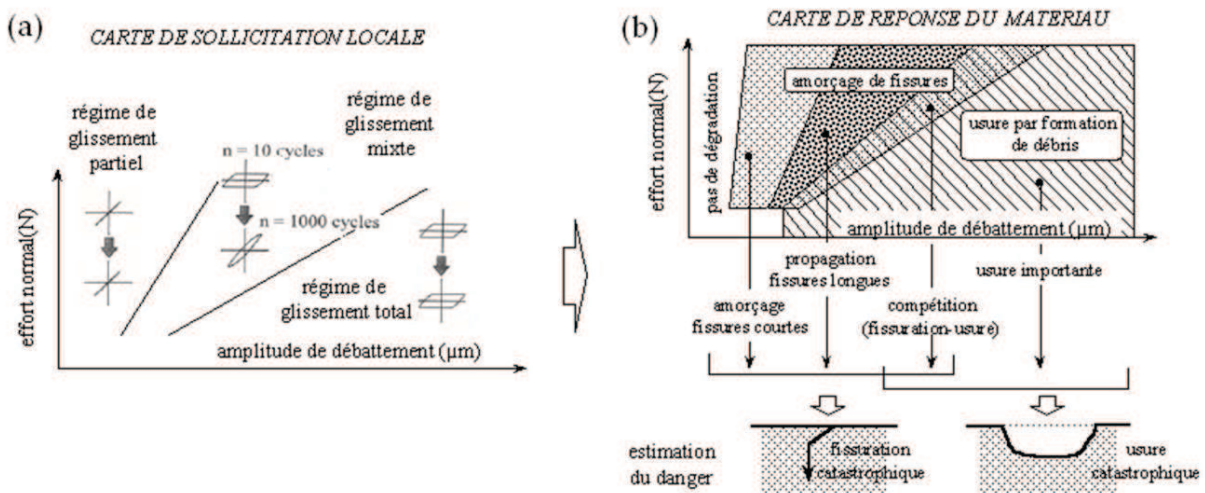


FIGURE 1.31 : (a) Carte de sollicitation locale ou running condition fretting map (RCFM) et (b) carte de réponse du matériau ou material response fretting map (MRFM) (Fouvry, 1997)

En s'appuyant sur le concept de *carte* mis en place par Vingsbo et Söderberg (1988), Zhou et al. (1992) transposent la représentation temporelle des bûches et proposent des cartes de régime de glissement. On parle alors de carte de sollicitation locale ou Running Condition Fretting Map (Figure 1.31 a). Cette carte permet de définir les positions des régimes de glissement dans un plan effort normal-débattement imposé. La connaissance des régimes de glissement a permis de délimiter l'étude des dégradations causées par le fretting : on parle ainsi de carte de réponse du matériau ou Material Response Fretting Map (Figure 1.31 b). Il existe deux types de mécanisme de dégradation : la fissuration et l'usure par formation de débris. Le premier est associé au mode de glissement partiel et le second correspond au glissement total. Pour le régime de glissement mixte, on observe une compétition entre les deux mécanismes. La fissuration est une dégradation 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. Les cartes de fretting sont donc des outils importants pour les ingénieurs car elles permettent d'avoir une vision claire et immédiate des problèmes rencontrés dans les applications industrielles.

1.3.4.3.3 Dégradations induites par le fretting

Il existe trois types d'endommagement qui résultent du fretting : la fissuration, l'usure et le grippage.

- *La fissuration* : l'étude de la fissuration peut être menée de deux manières, par l'amorçage des fissures (essai de fretting-wear en régime de glissement partiel) et par leur propagation (essai de fretting-fatigue).
- *Amorçage des fissures* : l'analyse de l'amorçage de fissure est généralement qualitative et fondée sur l'expertise du site d'amorçage et de la direction de la première propagation. Buckley (1981) considère que l'amorçage des fissures se produit en bordure de contact, là où les contraintes de traction sont les plus élevées. Il s'y produit alors une déformation plastique locale (Figure 1.32). Lorsque le contact se rapproche de la transition de glissement, le domaine de fissuration s'étend et on observe une multifissuration sur l'ensemble du domaine de glissement.

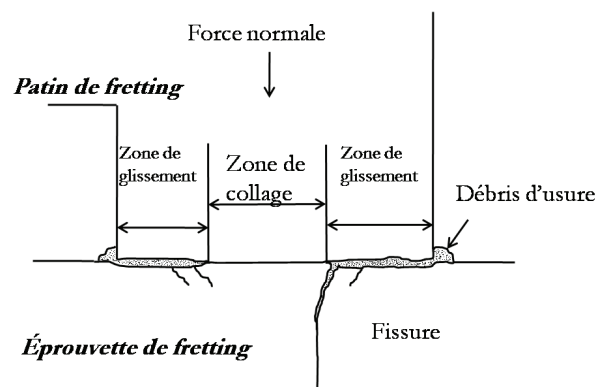


FIGURE 1.32 : Schématisation de l'endommagement par fretting fatigue d'un contact plan/plan (Nakazawa et al., 1992)

- *Propagation des fissures* : l'endommagement par fissuration est souvent attribué au caractère cyclique de la sollicitation de fretting (fatigue). Waterhouse (1992) résume la fissuration en deux stades (Figure 1.33). Le STADE I correspond au développement de la fissure sous un angle d'environ 45° par rapport à la direction de la contrainte principale maximale, ce qui correspond au plan de cisaillement maximal. La contrainte de cisaillement est maximale en subsurface. L'amorçage de la fissure a donc la plupart du temps lieu en subsurface. La longueur de la fissure dépend des sollicitations imposées mais surtout du matériau et de sa sensibilité au cisaillement. Le STADE II correspond

à la propagation en tête de fissure (contrainte de traction). La fissure s'oriente alors de façon à présenter un facteur d'intensité de contrainte K_I maximal, soit une orientation perpendiculaire à la contrainte principale.

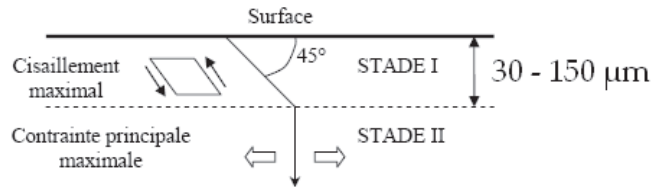


FIGURE 1.33 : Croissance d'une fissure de fatigue (Forsyth, 1961)

– *L'usure* : sous l'effet du frottement, une surface subit des modifications et des endommagements. On en distingue plusieurs types : les déformations plastiques, les transformations physico-chimiques de surface (Tribologically Transformed Structures ou TTS) ou les phénomènes d'adhésion entre les corps frottants. L'usure est difficile à modéliser compte tenu des différents aspects à prendre en compte lors du frottement. Il existe deux approches :

- *Analyse qualitative de l'usure* : Godet (1984) stipule que l'usure est gouvernée par trois phénomènes qui sont la création, la circulation et l'élimination des particules détachées des premiers corps. Sous l'effet des sollicitations mécaniques et thermiques, les premiers corps subissent des modifications de leurs propriétés superficielles conduisant aux TTS (Figure 1.34). Les TTS sont des changements de phase ou de structure qui conduisent par fragmentation au détachement de particules d'une taille comprise entre le nanomètre et quelques micromètres. La TTS est une source d'alimentation du troisième corps assurant la répartition des pressions et participant à la transmission du chargement (en termes de déplacement, de vitesse et de force) entre les deux solides en contact.

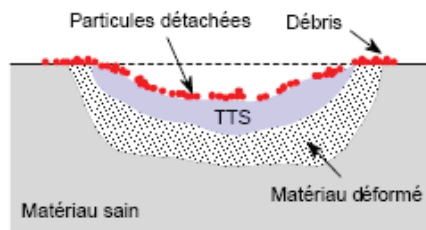


FIGURE 1.34 : Transformation tribologique superficielle (TTS) en fretting (coupe transversale) (Yantio, 2007)

- *Approche quantitative de l'usure* : depuis le milieu des années 40, quelques modèles de quantification de l'usure ont fait leur apparition. Holm (1946) en étudiant l'usure des contacts électriques montre que le volume usé V est proportionnel au rapport de la charge normale F_n et de la dureté H : $V = k \frac{F_n}{H}$ où k est un coefficient difficile à interpréter.

En reprenant ses travaux, Archard (1953) s'intéresse à l'usure du couple matériau mou contre matériau dur et établit une loi d'usure en prenant comme paramètres tribologiques la charge appliquée au contact F_n , la dureté du matériau le moins dur H , et la distance de glissement L . Il montre que le volume usé V peut être donné par la relation : $V = kL \frac{F_n}{H}$ où k est un coefficient d'usure, fonction du matériau et du type de lubrification. On peut alors définir le produit $F_n L$ comme le taux d'usure. Cependant, lorsqu'on se trouve dans le cas d'une sollicitation en fretting, différents coefficients d'usure ont été proposés à partir du modèle d'Archard car dans ce dernier, le coefficient de frottement n'est pas pris en compte alors que l'usure est d'autant plus importante que ce facteur est élevé (Cartier et Kapsa, 2001). Mohrbacher et al. (1995) proposent de relier le volume usé au travail de l'effort tangentiel F_t . Ils définissent alors un coefficient d'usure suivant la relation : $\alpha = \frac{V}{\Sigma E_d}$ où ΣE_d représente l'énergie totale dissipée. Le coefficient α prend alors en compte le chargement normal, l'évolution du coefficient de frottement, l'amplitude de débattement et la durée de l'essai. L'énergie dissipée apparaît comme l'activateur principal des processus de dégradation du système tribologique. Cependant, cette loi ne s'applique pas dans tous les cas. Fridrici (2002) montre la non linéarité entre le volume d'usure et l'énergie totale dissipée lors d'une étude de l'usure du Ti-6Al-4V en fretting.

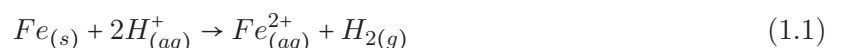
- *Le grippage* : c'est un phénomène qui conduit à une dégradation catastrophique des tribosystèmes. Il se définit comme un arrêt du mouvement relatif entre deux matériaux en contact soumis à des forces de frottement (Williams, 1994). Les études sur le grippage concernent exclusivement des sollicitations à "grands déplacements" dans les contacts secs ou lubrifiés. On ne dénombre que très peu d'études du grippage en fretting dans la littérature (Pahl, 2007).

1.4 Tribocorrosion (= tribologie en milieu corrosif)

1.4.1 Corrosion des métaux (Landolt, 1997)

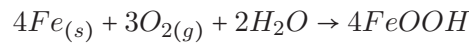
La corrosion, terme provenant du latin *corrodere* = ronger, attaquer, est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition met en avant les côtés négatifs de la corrosion. Cependant, dans certains cas industriels, la corrosion est plutôt souhaitée, comme pour l'anodisation de l'aluminium qui permet la formation d'un film passif protecteur. Une définition plus générale définit la corrosion comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement (Heusler et al., 1989).

La corrosion des métaux est due à la réaction d'oxydo-réduction suivante : métal + agent oxydant \rightarrow métal oxydé + agent réducteur. Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique se traduit par la réaction :



En milieu neutre ou basique, la corrosion des métaux est généralement due à la réaction entre

le métal et le dioxygène. En présence d'humidité, le fer se corrode et forme de la rouille, FeOOH .



De manière générale, toute réaction d'oxydo-réduction se compose de réactions partielles (Figure 1.35) : une anodique, *i.e.* oxydation ($\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1e^-$) et une cathodique, *i.e.* réduction ($\text{Ox}_2 + n_2e^- \rightarrow \text{Red}_2$).

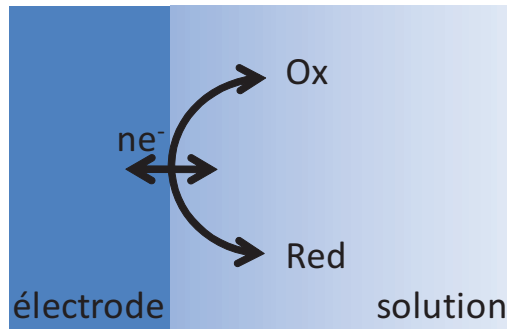


FIGURE 1.35 : Réaction rédox sur une électrode métallique dans une solution contenant un couple oxydo-réducteur

La loi de Faraday définit la vitesse d'une réaction ($\frac{dn_i}{dt}$, avec n_i le nombre de moles) proportionnellement à l'intensité du courant électrique ($I_{cor} = \frac{dQ}{dt}$) à travers l'interface électrode-électrolyte :

$$I_{cor} = \frac{dQ}{dt} = n\mathcal{F} \frac{dn_i}{dt}$$

où $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday et n est le nombre de charges, *i.e.* le coefficient stoechiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrode (exemple $n = 2$ pour la réaction 1.1).

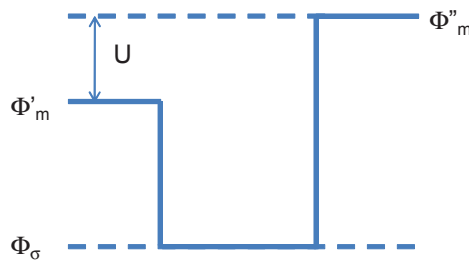
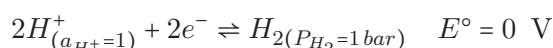


FIGURE 1.36 : Différence de potentiel entre deux électrodes : Φ_σ est le potentiel de l'électrolyte, Φ'_m et Φ''_m sont les potentiels du métal M' et M'' et U est la tension mesurée aux bornes de la pile (Landolt, 1997)

Le potentiel d'équilibre d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le

métal et la solution à l'équilibre. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer directement, seulement une différence de potentiel entre deux électrodes pourra être mesurée (Figure 1.36). La tension mesurée vaut $U = \Phi_m'' - \Phi_m'$ où Φ_m' est le potentiel du métal M' et Φ_m'' , celui du métal M". La comparaison des potentiels d'équilibre des différents matériaux s'avère cependant indispensable.

Par convention, une échelle de potentiels standards des électrodes est fixée en définissant, sous les conditions standards, *i.e.* $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$ et $a_{H^+} = 1$, l'électrode standard à hydrogène :



À partir de cette référence est définie une série des potentiels standard des différentes électrodes, où par exemple, $E_{Fe^{2+}+2e^- \rightleftharpoons 2Fe}^\circ = -0,44 \text{ V}$ et $E_{O_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O}^\circ = 1,23 \text{ V}$ (Pourbaix, 1963).

Dans un système métal-solution, plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément. Dans les réactions de corrosion, la réaction anodique est l'oxydation du métal : $M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}^{n+} + ne^-$ et la réaction cathodique est la réduction du dioxygène : $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ (Figure 1.37). Le métal subit une corrosion sans courant extérieur. Le potentiel au repos du métal est alors appelé *potentiel de corrosion* ou *potentiel libre*.

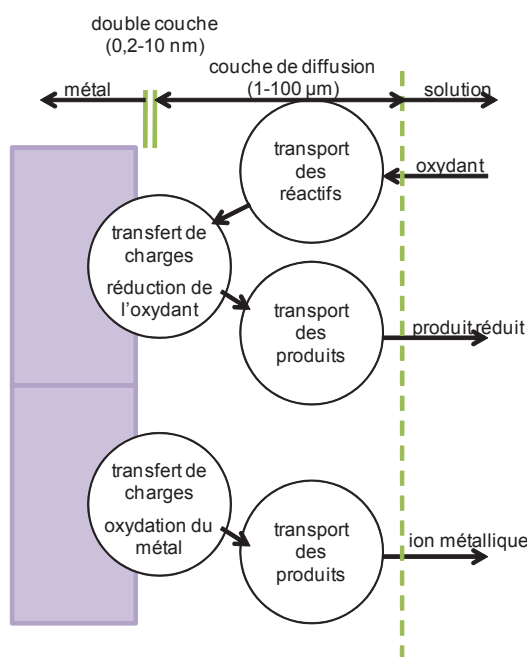


FIGURE 1.37 : Étapes réactionnelles de corrosion d'un métal : cathodique (en haut) et anodique (en bas) (Landolt, 1997)

Pour connaître les mécanismes de réaction, une des méthodes électrochimiques utilisées est la voltampérométrie, simple ou cyclique. Cette technique consiste à faire varier linéairement le potentiel d'électrode entre deux valeurs : $E_{(t)} = E_{(t=0)} + vt$ où $v = \frac{dE}{dt}$ est la vitesse de balayage.

Le courant mesuré dépend alors du potentiel et de la vitesse de balayage : $I_{cor} = f(E, v)$. Pour un acier inoxydable, la courbe de polarisation anodique a la forme caractéristique de la Figure 1.38. Pour $E_{cor} < E < E_p$, il y a dissolution métallique ($M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}^{n+} + ne^-$). Pour $E_p < E < E_{pp}$, la réaction $2M_{(s)} + nH_2O \rightarrow M_2O_n + 2nH_{(aq)}^+ + 2ne^-$ se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde M_2O_n freine la dissolution du substrat métallique et on note une diminution de la densité de courant. Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$, la densité de courant reste constante, *i.e.* l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique/couche passive sont identiques aux deux précédentes et à l'interface couche passive/solution, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type : $M_2O_n + 2nH_{(aq)}^+ \rightarrow 2M_{(aq)}^{2+} + nH_2O_{(l)}$. Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit la réaction d'oxydation de l'eau qui entraîne la destruction de la couche passive.

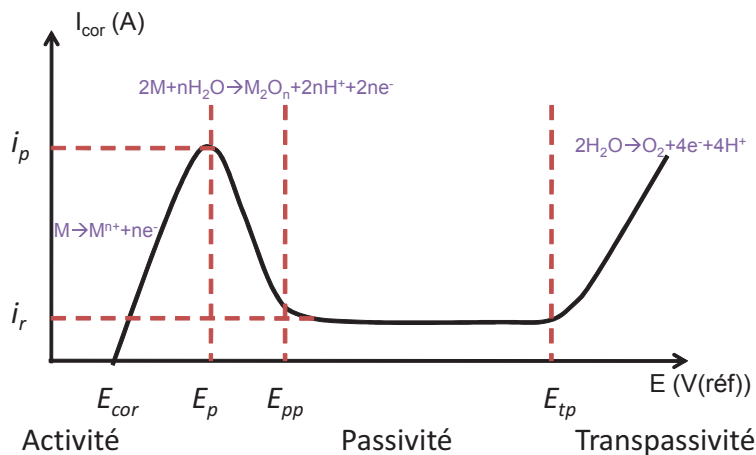


FIGURE 1.38 : Courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable en milieu acide (E_p potentiel critique de passivation, E_{pp} potentiel de passivation, E_{tp} potentiel de transpassivation, i_p courant critique de passivation et i_r courant résiduel) (Cunat, 2000b)

Le phénomène de passivité présente une très grande importance car il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de 2 à 10 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'acier qui rend alors la vitesse de corrosion du matériau négligeable. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'acier et les agents corrosifs du milieu environnant. Généralement, la structure du film passif est amorphe (Landolt, 1997) : il est donc plus homogène et devrait mieux protéger le métal.

Les aciers inoxydables sont autopassivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de la couche passive est emprunté à Okamoto (1973). Sa représentation est donnée à la Figure 1.39. L'eau joue un rôle important sur la passivation en créant des "ponts" d'oxyde à la

surface du matériau. Sur une surface sans film passif, la production de cations métalliques a lieu avec la formation de l'espèce MOH^+ . Elle est alors capturée par les molécules d'eau et précipitée sous la forme d'un film solide.

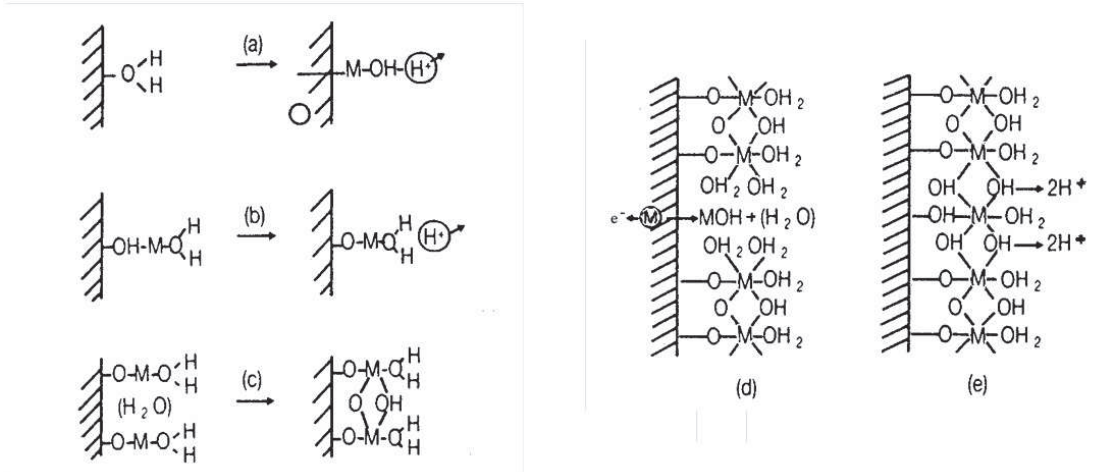


FIGURE 1.39 : Représentation schématique de la formation d'un film passif par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation métallique et déprotonation, (b) répétition du processus, (c) "pontage" entre sites voisins, (d) film partiellement formé : il subsiste un point de dissolution facile, (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un "pont" au point de dissolution facile (Okamoto, 1973)

Le film passif des aciers inoxydables est de type "bicouche" (Sakashita et Sato, 1977), avec une couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, formée d'oxydes (Fe_2O_3 et Cr_2O_3) et une couche externe essentiellement constituée par des hydroxydes de type $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Figure 1.40).

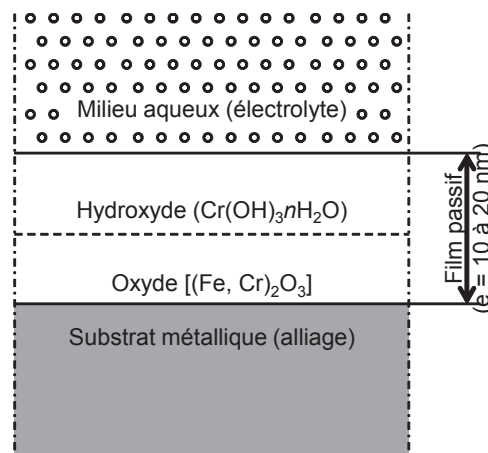


FIGURE 1.40 : Modèle bicouche du film passif d'après Cunat (2000b)

Pour les alliages fer-chrome, le film passif contient plus de chrome que le métal (Figure 1.41), ce qui permet une meilleure résistance face à la corrosion.

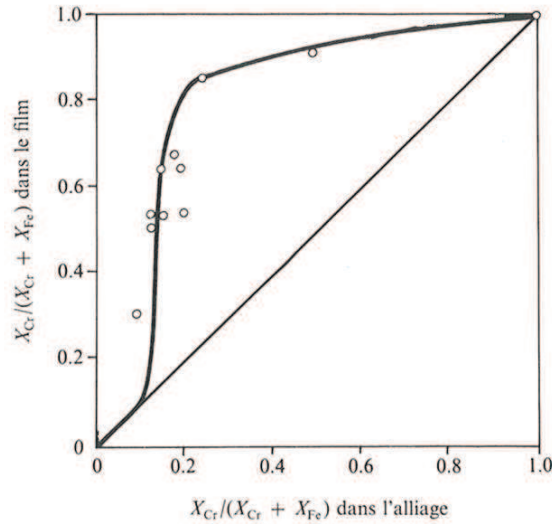


FIGURE 1.41 : Teneur moyenne en chrome, mesurée par XPS, des films passifs formés sur des alliages Fe-Cr de différentes compositions dans 0,5 M H₂SO₄ (Landolt, 1997)

Il existe plusieurs modèles concernant la rupture des films passifs en présence d'anions agressifs, et plus particulièrement d'ions chlorure Cl⁻. Okamoto (1973), en partant de son modèle de polymère hydraté d'oxyde pour le film d'oxyde (Figure 1.39), présume que les ions Cl⁻ remplacent les molécules d'eau. Ils pénètrent alors dans l'oxyde et se substituent aux ions HO⁻ avec la formation de chlorocomplexes de fer (Figure 1.42).

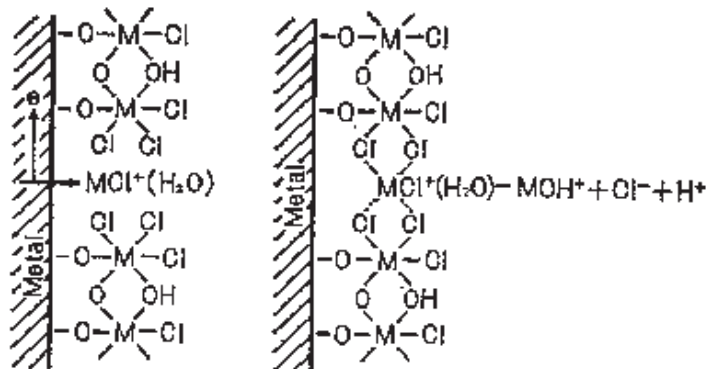


FIGURE 1.42 : Remplacement des molécules d'eau par les ions chlorures (Okamoto, 1973)

Hoar et Jacob (1967) ont observé l'accélération de la dissolution anodique à l'interface métal-solution, en présence d'ions chlorures. Un composé instable MCl_n est ainsi formé à partir d'un

cation métallique M^{n+} et de n ions chlorures. Ce composé se dissout et conduit à la formation d'ions chlorures et de cations métalliques en solution. L'augmentation de la concentration en chlorures pourrait alors accélérer la dissolution métallique.

La dégradation des métaux par la corrosion peut être divisée en plusieurs phénomènes (Landolt, 1997) :

- *La corrosion uniforme* est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. Une grande partie du film passif est alors détruite et la dégradation par corrosion se produit uniformément sur toute la surface.
- *La corrosion galvanique*, ou corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. On observe alors un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble (un métal noble est un métal qui ne s'oxyde pas spontanément à l'air. Cette notion est directement liée au potentiel d'oxydoréduction du couple oxyde/métal : plus le potentiel est élevé, plus le métal est noble).
- *La corrosion par piqûres* est le mode de corrosion le plus fréquent et l'un des plus dangereux. L'attaque se limite à des piqûres (diamètre d'environ $10 \mu\text{m}$), très localisées mais pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures ou d'autres halogénures. Il s'établit alors un couple entre les zones dégradées qui vont constituer des petites anodes où a lieu la dissolution du métal et le reste de la surface où se produit la réaction cathodique.
- *La corrosion cavernieuse* est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, *e.g.* sous les écrous et têtes de rivets. Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion cavernieuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité (Combrade, 2002). Le phénomène de corrosion cavernieuse est dû (Figure 1.43) :

- aux échanges diffusionnels, $\Phi_{diffusion}$, réduits entre la caverne et le milieu extérieur ;
- à une grande surface métallique en contact avec une faible quantité de solution à l'intérieur de la caverne (soit L/h est grand, où L est la profondeur et h est la largeur de la caverne) ;
- la caverne est en contact avec une grande surface extérieure (S_e/L est grand, où S_e est la surface extérieure) ;
- à la forte résistance ohmique dans la solution entre l'extérieur et l'intérieur de la caverne.

Le mécanisme à l'origine de la corrosion cavernieuse en présence de chlorures (Figure 1.44) est une acidification progressive de l'intérieur de la caverne et une augmentation de la concentration en chlorures et en cations métalliques (migrations électrolytiques, $\Phi_{migration}$). Les conditions locales deviennent alors trop agressives pour maintenir la passivité et la corrosion s'amorce. En effet, à l'intérieur de la caverne, la convection du liquide est fortement freinée et l'oxygène s'épuise très rapidement. La dissolution du métal se poursuit et les ions métalliques, M^{n+} s'accumulent dans la caverne (leur élimination est très faible). Ils s'hydrolysent

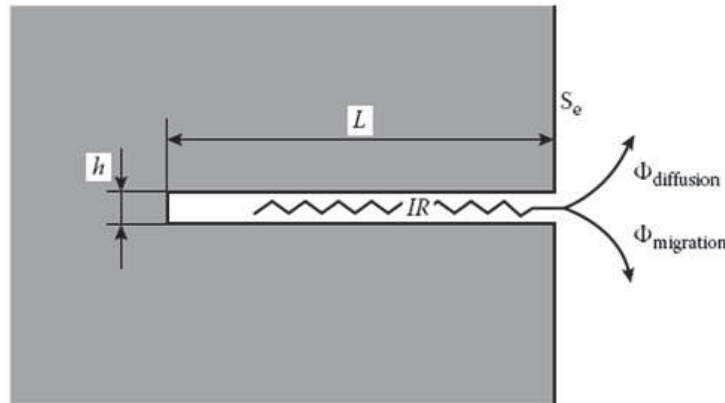


FIGURE 1.43 : Caractéristiques d'une caverne (Combrade, 2002)

et entraînent l'acidité de la caverne (pH 1 - 3). Les ions Cl^- , se déplaçant plus rapidement que les ions OH^- , parviennent à pénétrer dans la caverne pour assurer la neutralité électrique. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

Intérieur crevasse = anode :
 concentration en O_2 très faible,
 concentration en Cl^- , H^+ et M^{n+} très élevée

Surface extérieure = cathode :
 concentration en O_2 élevée

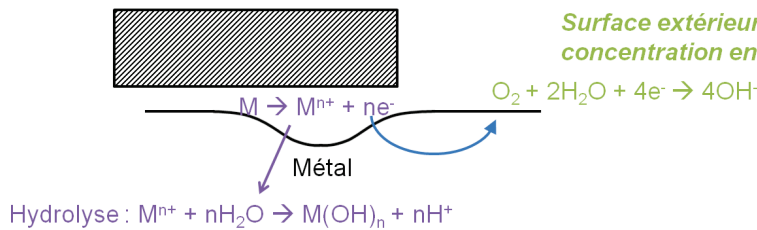


FIGURE 1.44 : Schéma des mécanismes de corrosion caverneuse dans les milieux chlorurés

Pour l'étude des mécanismes réactionnels, de la caractérisation de couches superficielles ou de la mesure de la vitesse de corrosion, une autre méthode électrochimique, consistant à mesurer la réponse d'une électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence, est souvent utilisée : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE ou EIS en anglais). À un point de polarisation stationnaire (I_0 , E_0) de la courbe de polarisation, on superpose un signal sinusoïdal de faible amplitude, $\Delta E(t)$, à la tension continue de polarisation E_0 . Le potentiel $E(t)$ imposé au système s'écrit alors : $E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E_0 + \Delta E * \sin(\omega t)$. La réponse en courant a alors deux composantes : l'une fixe I_0 , et l'autre sinusoïdale $\Delta I(t)$: $I(t) = I_0 + \Delta I(t) = I_0 + \Delta I * \sin(\omega t + \varphi)$, où φ est le déphasage entre potentiel et courant (Figure 1.45) (Orazem et Tribollet, 2008).

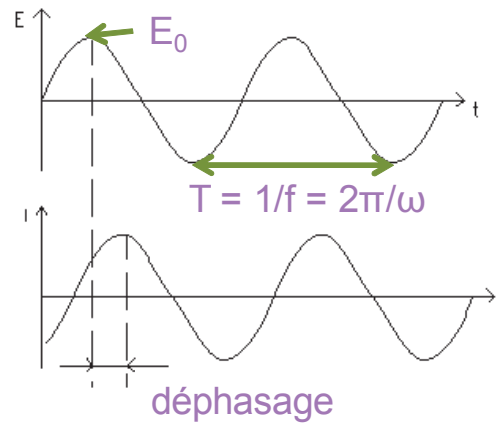


FIGURE 1.45 : Déphasage entre le courant et le potentiel (Gamry Instruments, 2007)

L'impédance électrochimique \underline{Z} est alors définie par :

$$\underline{Z} = \frac{E}{I} = Z_0 * (\cos \varphi + j \sin \varphi) = \underline{Z}_{Re} + j * \underline{Z}_{Im}$$

où Z_0 est l'amplitude, \underline{Z}_{Re} et \underline{Z}_{Im} sont respectivement les parties réelle et imaginaire de \underline{Z} et j est défini tel que $j^2 = -1$.

La représentation graphique d'une impédance électrochimique peut se faire grâce à deux types de diagramme :

- le diagramme de Bode : représentation du module $\|\underline{Z}\| = \sqrt{\underline{Z}_{Re}^2 + \underline{Z}_{Im}^2}$ et de la phase $\varphi = \arctan(\underline{Z}_{Im}/\underline{Z}_{Re})$ en fonction de la fréquence f .
- le diagramme de Nyquist : représentation de la partie imaginaire $-\underline{Z}_{Im}$ en fonction de la partie réelle \underline{Z}_{Re} .

Les données obtenues par impédance sont modélisées par des circuits électriques équivalents. Les éléments électriques passifs utilisés pour la modélisation sont : résistance (R), capacité (C), inductance (L). Les impédances de ces trois éléments sont : $\underline{Z}_R = R$; $\underline{Z}_C = -j/\omega C$; $\underline{Z}_L = j\omega L$. L'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit équivalent composé d'éléments passifs en série et/ou en parallèle (Gabrielli, 1994).

1.4.2 Définitions

Le terme de “tribocorrosion” désigne le processus conduisant à l'endommagement (fissuration, écaillage) et à l'usure de la surface d'un matériau métallique sous les effets conjugués d'une sollicitation mécanique de contact (frottement, impact) et de la corrosion par un milieu environnant. De très nombreux secteurs industriels sont concernés, comme les industries automobiles, pétrolières, chimiques, l'industrie nucléaire, les transports, et jusqu'à l'ingénierie médicale (implants en milieu biologique...). Nous différencions ici le frottement-corrosion et le fretting-corrosion (Ponthiaux et al., 2004a).

1.4.2.1 Frottement-corrosion

Les conséquences du couplage entre le frottement et la corrosion sont complexes à maîtriser compte tenu du nombre élevé et de la variété des paramètres qui déterminent le comportement du système tribologique (Figure 1.46).

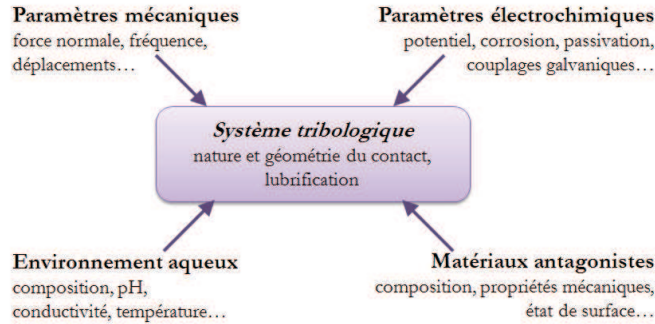


FIGURE 1.46 : Paramètres de fonctionnement, mécaniques et électrochimiques, caractéristiques du système tribologique (matériaux, environnement, contact) dont les influences simultanées sont à prendre en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion (Mathew et al., 2009)

Les matériaux résistants à la corrosion doivent leur résistance à leur aptitude à former, au contact d'un milieu corrosif, une couche d'oxydes protectrice, le "film passif", qui isole le matériau du milieu corrosif. Par exemple, les alliages d'aluminium sont protégés par la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) et les aciers inoxydables, par la formation d'une couche composée d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et d'oxyde de fer (Fe_3O_2). L'épaisseur du film passif est de l'ordre du nanomètre, à température ambiante. Ce dernier peut donc être facilement endommagé voire même détruit sous l'effet du frottement. Le métal nu est alors en contact avec le milieu corrosif et subit une oxydation conduisant à la reconstitution, totale ou partielle, du film passif. Avant la reconstruction du film passif, la dissolution du métal peut être plus ou moins importante selon le milieu corrosif et la vitesse de frottement (Ponthiaux et al., 2007).

L'usure et la quantité de film passif formée sur les zones dépassivées par le frottement augmentent donc avec la durée du temps de latence. La cinétique d'usure est donc directement en relation avec la cinétique de repassivation (Lemaire et Le Calvar, 2001).

1.4.2.2 Fretting-corrosion

Le fretting-corrosion est causé par le mouvement périodique sous petits débattements entre deux surfaces en contact. Il existe alors une zone centrale du contact qui n'est jamais exposée à l'environnement extérieur. L'usure est due à une combinaison entre l'usure corrosive et l'usure mécanique (frottement). L'usure mécanique est causée par la rupture du film d'oxyde et le détachement des particules métalliques, qui peuvent à leur tour être oxydées et qui s'accumulent

entre les surfaces (Waterhouse, 1972). Le mouvement continu entraîne la dégradation progressive du film passif, qui entraîne à son tour un détachement des particules métalliques... Après la destruction du film passif, la repassivation de la surface conduit à un épuisement de dioxygène dans le contact et donc à l'établissement d'une aération différentielle (McCafferty, 2010). Brown et Simpson (1981) ont établi que « si l'oxygène en solution à l'intérieur de la zone de contact est consommé pour la repassivation de la surface après chaque dégradation mécanique par fretting du film passif, ensuite le métal ne pourra plus se repasser et sera libre de se corroder dans le contact, qui est par nature, une crevasse ». Le non renouvellement de la solution et le fait que la zone de contact soit confinée sont favorables à une dégradation par corrosion par crevasse.

Dans notre cas d'étude, la cause principale d'explantations de prothèses de hanche est dû au fretting-corrosion (Brown et al., 1994).

1.4.3 Effet de synergie

La corrossivité du milieu vis-à-vis d'un matériau métallique dépend des sollicitations mécaniques appliquées au matériau. Un effet de synergie apparaît lorsqu'une surface est soumise à une sollicitation mécanique (frottement) et à la corrosion. En effet, pour une surface soumise à un essai de frottement-corrosion ou fretting-corrosion, la dégradation mesurée peut être très différente, et généralement bien plus élevée, que la somme de l'endommagement mécanique en l'absence de corrosion (W_m) et de l'usure corrosive sans sollicitation en frottement (W_c) : $W \neq W_m + W_c$. Il existe un effet de synergie résultant du couplage entre sollicitation mécanique et corrosion (ΔW) : $W = W_m + W_c + \Delta W$ (Watson et al., 1995 ; Zhang et al., 1996).

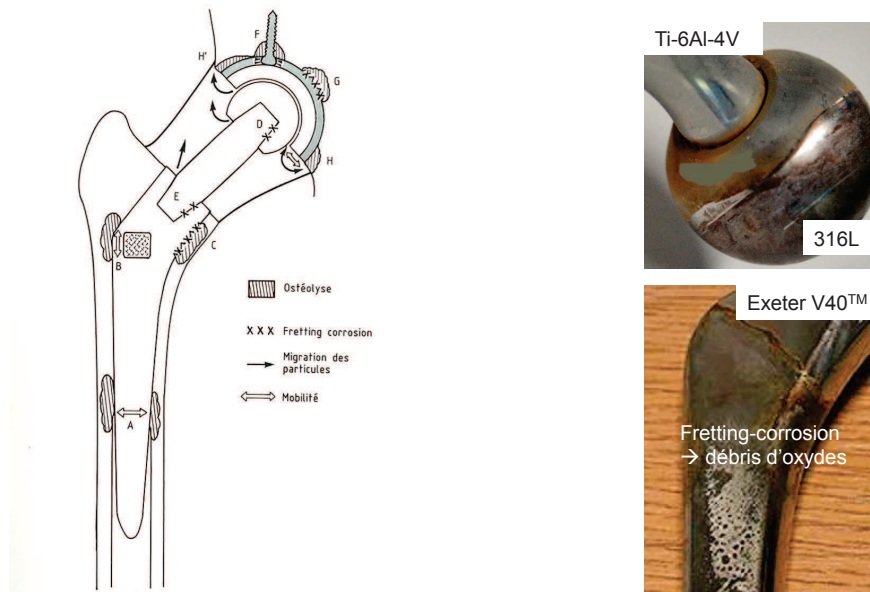
Le terme de synergie ΔW peut être divisé en deux termes : ΔW_{cm} et ΔW_{mc} qui correspondent respectivement à la corrosion qui induit une usure mécanique supplémentaire et au frottement qui induit une usure corrosive supplémentaire (Jiang et Stack, 2006) :

$$W = W_m + W_c + \Delta W_{cm} + \Delta W_{mc} \quad (1.2)$$

L'usure totale W est mesurée directement à partir de la zone usée. Le terme W_m , l'usure mécanique sans corrosion, correspond au volume d'usure mesuré pour un essai réalisé à potentiel imposé "très" cathodique, pour pouvoir négliger l'usure par corrosion. On choisit ici un potentiel $E = -800$ mV(ECS). Le terme W_c , l'usure corrosive sans frottement, correspond à la corrosion seule du matériau. Dans notre cas d'étude, l'acier inoxydable 316L résiste bien à la corrosion seule et le volume d'usure corrosive calculé est très faible ($\sim 0,01$ % du volume d'usure total, même ratio qu'Iwabuchi et al. (2007)). Il pourra donc être négligé. Pour le terme de synergie ΔW , seul le terme ΔW_{mc} peut être directement calculé à partir de la loi de Faraday lors d'un essai à potentiel imposé. Le terme ΔW_{cm} sera déduit à partir de l'équation 1.2.

1.5 Étude du fretting-corrosion au laboratoire

L'une des principales causes d'explantations de prothèses de hanche est dû au fretting-corrosion (Brown et al., 1994). Comme montré sur la Figure 1.47, le phénomène de fretting-corrosion intervient à plusieurs endroits de la PTH. Le descellement entre la tige et le ciment en est la principale conséquence. La mise en place d'un test *in vitro* de la dégradation d'une PTH cimentée nécessite un choix de matériaux, contact et solutions modèles.



(a) Zones de dégradation par fretting-corrosion (Langlais, 1993)

(b) Fretting-corrosion sur explants entre une tête fémorale (316L) et un col (Ti-6Al-4V) (Pellier et al., 2011), et entre une tige fémorale (Exeter V40TM) et du ciment chirurgical (Zhang et al., 2009)

FIGURE 1.47 : Dégradation par fretting-corrosion

1.5.1 Matériaux et géométrie modèles

Il a déjà été observé des descellements précoces de prothèses fémorales, en alliage de titane Ti-6Al-4V, cimentées. Ils étaient liés à une ostéolyse due à des réactions biologiques avec les débris d'usure de titane, qui sont abondants dès que cet alliage est soumis à des microdéplacements. Pour parer à ce problème de descellement, la pose de prothèses cimentées se fera de préférence avec de l'acier inoxydable 316L. Duisabeau et al. (2004) montrent que l'acier inoxydable 316L résiste mieux en fretting-corrosion que l'alliage de titane Ti-6Al-4V.

Il existe plusieurs études sur le fretting-corrosion appliqué aux implants orthopédiques, concernant plusieurs types de contacts : alliage de titane/alumine dans une solution à 0,9 % NaCl (% massique) (Barril et al., 2002) ou dans une solution tampon phosphate saline (PBS) avec ou sans

protéines (albumine) (Hiromoto et Mischler, 2006), alliage de titane/acier inoxydable 316L à sec et en solution de Ringer (Duisabeau et al., 2004), acier inoxydable 304L/alumine en solution de Ringer (Bratu et al., 2008), alliage cobalt-chrome/zircone dans une solution de sérum bovin (Hallab et al., 2004). Il existe cependant très peu d'études sur le contact acier inoxydable 316L/PMMA ou ciment chirurgical (Tritschler et al., 1999) et (Geringer et al., 2005).

Le ciment chirurgical est un ciment acrylique composé d'un liquide à base de méthylméthacrylate MMA, d'un agent de liaison butylméthacrylate, d'un activateur diméthyl paratoluidine et d'un stabilisant hydroquinone ; et d'une poudre à base de polyméthylméthacrylate PMMA, d'un initiateur benzoyl peroxyde et d'un produit de contraste BaSO₄ ou ZrO₂ (Merckx, 1993). Le mélange de la poudre et du liquide entraîne la réaction de polymérisation. Le contact tige fémorale/ciment est modélisé par un contact acier inoxydable 316 L (même matériau que pour la tige fémorale)/PMMA. Le PMMA est un polymère transparent qui a les mêmes propriétés mécaniques que le ciment chirurgical. La transparence du PMMA nous permet d'observer en temps réel la dégradation du contact.

La géométrie cylindre/plan permet un contact linéique, ce qui contrairement au contact sphère/plan, *i.e.* contact ponctuel, est plus proche du contact réel. Contrairement au contact plan/plan, le contact cylindre/plan est un contact hertzien, la répartition des pressions et l'alimentation du contact en solution sont alors plus homogènes. La maîtrise de la surface réelle de contact est meilleure (Figure 1.19a).

1.5.2 Solutions modèles

Le liquide physiologique en contact avec la PTH a une composition chimique proche de celle du plasma sanguin. La composition en ions de ce dernier est décrite dans le Tableau 1.1a.

	Concentration ionique (mmol.L ⁻¹)
Na ⁺	142,0
K ⁺	5,0
Mg ²⁺	1,5
Ca ²⁺	2,5
Cl ⁻	103,0
HCO ₃ ⁻	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5

(a) Concentration ionique du plasma sanguin humain (Kokubo et al., 2003)

	Concentration ionique (mmol.L ⁻¹)
Na ⁺	147,0
K ⁺	3,4
Ca ²⁺	2,0
Cl ⁻	150,7
HCO ₃ ⁻	1,8

(b) Concentration ionique de la solution de Ringer

TABLEAU 1.1 : Composition ionique du (a) plasma sanguin et (b) de la solution de Ringer

Certaines études sur le fretting-corrosion des implants orthopédiques ont été réalisées en solution de Ringer (Geringer et al., 2005, 2006), dont la composition ionique (Tableau 1.1b) est proche de celle du plasma sanguin. Cependant, la présence de plusieurs ions peut entraîner un comportement du contact différent (corrosion, attraction des surfaces...). C'est pourquoi cette étude s'est principalement focalisée sur des solutions salines 1:1, *i.e.* contenant un seul sel. Quelles que soient les conditions considérées, la présence d'ions chlorures a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment de celles qui participent à sa reconstruction. Il en résulte la rupture localisée ou totale du film passif. De plus, les ions Na^+ et Cl^- étant les ions majoritaires dans le liquide physiologique, des solutions de chlorure de sodium (NaCl) sont choisies et l'influence de la concentration en chlorures est étudiée. Pour pouvoir comparer les essais réalisés en solution 1:1 ou en solution de Ringer, nous avons choisi d'analyser l'influence de la force ionique (équation 1.3) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (1.3)$$

où z_i est la charge ionique et C_i est la concentration de l'espèce ionique i .

Les protéines font aussi partie de la composition du liquide physiologique. Chaque protéine a une fonction et une structure différentes. Afin d'isoler le rôle des protéines dans la dégradation du contact, cette étude se focalise aussi sur le rôle d'une seule protéine, l'albumine, qui est la protéine majoritaire dans le corps. Plusieurs concentrations seront étudiées.

Le pH de la solution joue un rôle dans la dégradation des matériaux et particulièrement dans la dégradation du 316L par un phénomène proche de la corrosion caverneuse (Geringer et al., 2006). C'est pourquoi l'influence du pH global sur le comportement en fretting-corrosion sera aussi étudiée.

1.5.3 Conditions de fretting

En prenant en considération un individu de 60 - 80 kg, son poids est d'environ 700 ± 100 N. Au cours du cycle de marche, la force appliquée sur la tête fémorale peut aller jusqu'à trois fois le poids du corps (Figure 1.8), soit $2\,100 \pm 300$ N. La pression, p , alors exercée sur une tête fémorale d'un diamètre compris entre 22 et 32 mm est de l'ordre du mégapascal ($p = F_n/S$ où F_n est la force appliquée, $F_n = 2\,100 \pm 300$ N et S est la surface de contact entre la tête et la cupule, $S \sim 1\,000$ mm² : $p \sim 2$ MPa). Au niveau de la zone A de la Figure 1.47a, la pression exercée est de l'ordre d'une dizaine de mégapascals (Rubin et al., 1993). Pour balayer un domaine de pression s'appliquant en réalité, entre 7 et 28MPa, et reproduire ces valeurs de pression au niveau du contact cylindre/plan (aire du contact = 15 mm de longueur \times ~ 400 μm de largeur = 6 mm²), des forces normales comprises entre 42,5 et 170N peuvent être appliquées grâce à des masses. Nous nous sommes concentrés ici sur une pression d'environ 21 MPa, soit une force normale de 127,5 N.

D'après Rubin et al. (2000), les micro-déplacements entre os et métal sont compris entre 30 et

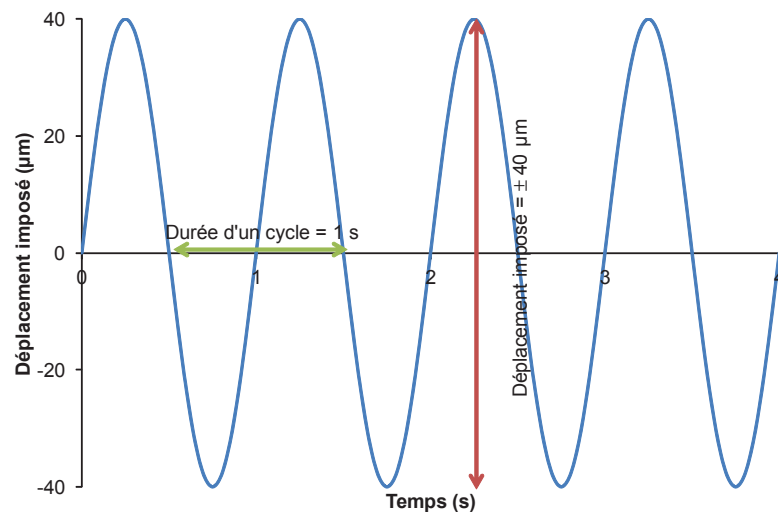


FIGURE 1.48 : Déplacement imposé pour un essai de fretting-corrosion

70 μm . Le déplacement choisi pour cette étude est de $\pm 40 \mu\text{m}$ (Figure 1.48). Le déplacement est sinusoïdal, de fréquence 1 Hz (fréquence du cycle de marche).

1.5.4 Problématique (Figure 1.49)

Dans le cas d'une PTH cimentée, la différence des propriétés mécaniques du 316L ($E = 197 \text{ GPa}$) et du ciment chirurgical ($E = 2,6 \text{ GPa}$), *i.e.* le phénomène de stress shielding, ainsi que la marche et les activités quotidiennes, entraînent un descellement entre la tige fémorale (316L) et le ciment chirurgical. Ce descellement conduit à des micro-déplacements, de l'ordre de la dizaine de μm , et la force appliquée sur la tête fémorale peut atteindre jusqu'à 3 fois le poids du corps, *i.e.* pression de l'ordre d'une dizaine de MPa entre la tige fémorale et le ciment chirurgical. La présence du liquide physiologique au niveau de l'articulation, principalement composé d'ions chlorures et d'albumine, et ce descellement entre la tige fémorale et le ciment chirurgical provoquent une détérioration et une fissuration du ciment, ainsi que la dégradation par fretting-corrosion de la tige. Les débris alors formés, provenant du ciment et de la tige (oxydes et ions métalliques), sont transportés par le liquide physiologique jusqu'aux tissus osseux, perturbant l'activité cellulaire des ostéoblastes et provoquant l'inflammation des tissus osseux. La ré-intervention chirurgicale devient alors inévitable.

Dans ce travail, grâce à un dispositif unique conçu pour réaliser les essais de fretting-corrosion sur des matériaux et une géométrie modèles, seront étudiées :

- l'influence des chlorures : le rôle des chlorures sur la corrosion des aciers inoxydables est déjà connu. Leur rôle sur le comportement des matériaux en fretting-corrosion sera alors vérifié ;
- l'influence de l'albumine : le rôle de l'albumine sur la corrosion, avec ou sans frottement, est difficile à mettre en évidence. Son rôle peut être positif, neutre ou négatif suivant les matériaux. Le rôle de cette protéine sur le comportement en fretting du couple de matériaux

choisi pourra alors être déterminé ;

- l'influence du pH : les études à pH global "fixe" sont rares. Nos essais à pH global "fixe" permettront de faire des hypothèses sur l'évolution du gradient de pH dans la zone d'usure.

Le suivi des grandeurs électrochimiques et mécaniques, des volumes d'usure ainsi que des différents termes de synergie sera analysé. La première particularité de ce travail consiste à observer et analyser toutes ces grandeurs (*e.g.* suivi de l'OCP, du courant de corrosion, de la résistance de polarisation, de l'énergie dissipée, du coefficient de frottement, des volumes d'usure de 316L et du PMMA et du terme de synergie) et d'étudier leur évolution en fonction de la force ionique, la présence ou non d'albumine et du pH. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pendant fretting sont aussi une particularité : l'impact du fretting sur la couche passive pourra être mise en évidence grâce à la résistance de polarisation, mesurée avant et pendant frottement. Le calcul des différents termes de synergie se fait principalement pour des essais de frottement-corrosion ou d'érosion-corrosion, mais est très rare pour des essais de fretting-corrosion et est nouveau pour l'acier inoxydable.

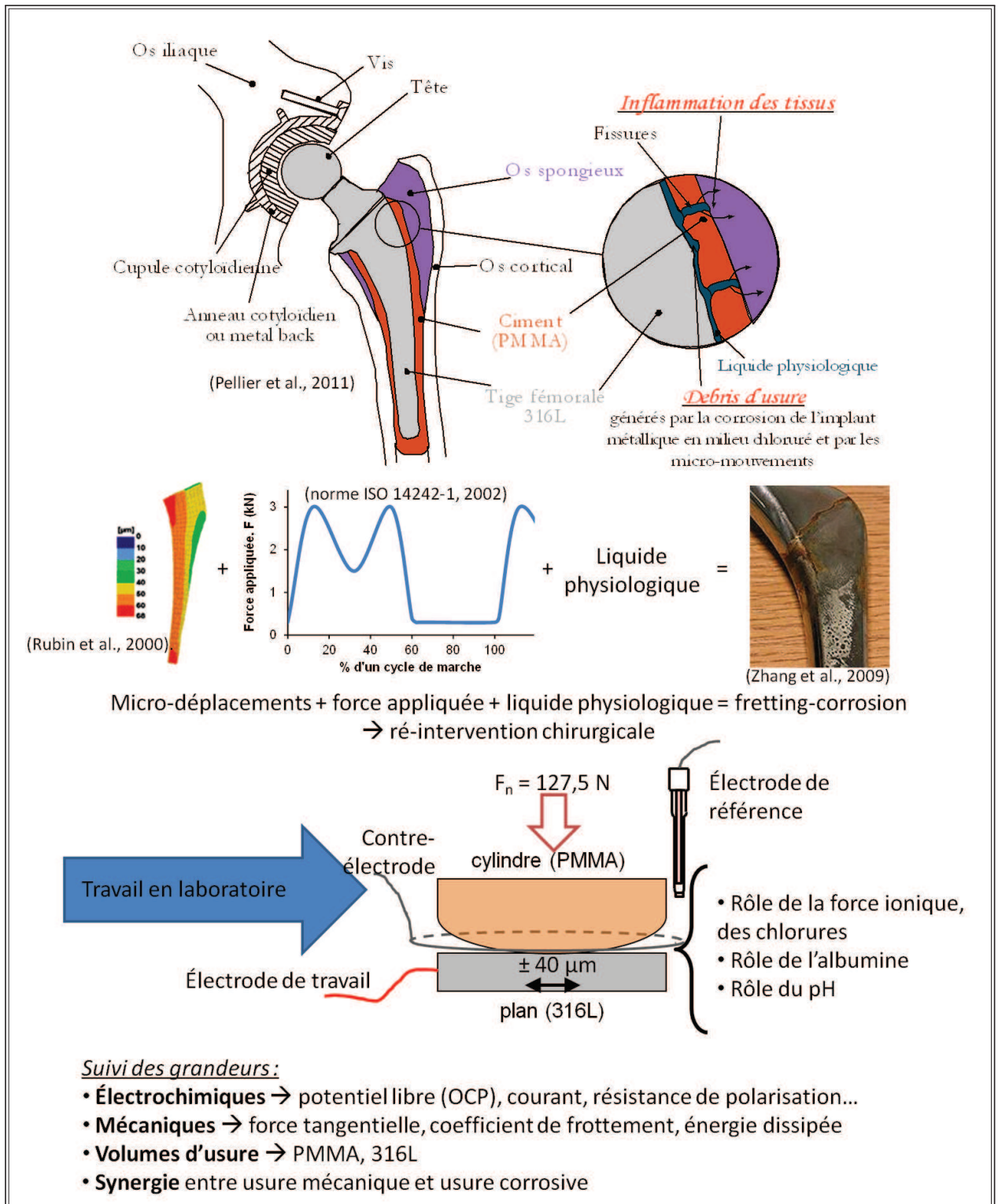


FIGURE 1.49 : Synopsis du sujet

CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Sommaire

2.1 Matériaux	57
2.1.1 Acier inoxydable, 316L	57
2.1.2 Polyméthacrylate de méthyle, PMMA	59
2.2 Dispositif de fretting-corrosion	62
2.2.1 Présentation du dispositif expérimental	62
2.2.2 Conditions de frottement	64
2.2.3 Potentiostat	68
2.2.4 Caméra : suivi <i>in situ</i> de la dégradation	72
2.3 Analyse des échantillons	74
2.3.1 Profilomètre optique	74
2.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	75
2.3.3 Microscope à force atomique (AFM)	76

2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés pour simuler le contact tige fémorale/ciment chirurgical ainsi que le tribocorrosimètre spécifique utilisé pour les essais de fretting-corrosion seront présentés dans ce chapitre. Les techniques employées pour l'analyse *ex situ* des échantillons seront aussi détaillées.

2.1.1 Acier inoxydable, 316L

Pour les PTH cimentées, le matériau utilisé est majoritairement l'acier inoxydable austénitique 316L (AFNOR : Z2CND18.12M).

2.1.1.1 Composition et propriétés mécaniques

Cet acier austénitique, *i.e.* structure cubique faces centrées, a une composition chimique répondant à la norme ISO 5832-1 pour la fabrication d'implants orthopédiques (Tableau 2.1). La teneur élevée en chrome permet une résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche passive protectrice. Le nickel est un élément gammagène qui permet une diminution de la température de transition rupture fragile/ductile et une amélioration de la ductilité et de la ténacité de l'acier. Le molybdène, élément alphagène, augmente la résistance à l'abrasion, accroît la stabilisation du film passif et améliore la tenue à la corrosion et à la corrosion par piqûres dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier les milieux acides et/ou salins. Le silicium peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants. Le cuivre améliore la tenue à la corrosion dans la plupart des milieux corrosifs. La faible teneur en carbone, élément d'addition gammagène, permet en faible concentration, un renforcement mécanique et une meilleure résistance à la corrosion. En plus grande concentration, la formation de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) peut être néfaste (Cunat, 2000a).

Éléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Co	Cu	C	S	Fe
Composition (% massique)	17,4	13,0	2,6	1,73	0,66	0,20	0,097	0,0165	<0,001	reste

TABLEAU 2.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316L, analyses réalisées à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne : C et S sont dosés avec un four à induction Leco CS 444 (précision 0,0001 %) et les autres éléments sont dosés par spectrométrie à étincelles, JY50

Le module d'Young, E , et le coefficient de Poisson, ν , ont été déterminés par des mesures ultrasonores. La vitesse de propagation d'une onde polarisée est reliée aux constantes élastiques du matériau. Sur un échantillon d'épaisseur connue, il est alors possible de mesurer la durée qui sépare les "pulses" d'émission et de réception. Il est alors possible de déterminer le module d'Young, E , et le coefficient de Poisson, ν , à partir de la vitesse de propagation des ondes. Les autres propriétés mécaniques sont fournies par le fabricant (Tableau 2.2).

2.1.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons métalliques sont découpés en parallélépipèdes (Figure 2.1) par électroérosion. Cette technique de découpe s'effectue dans l'huile. À la surface du 316L, sur environ $1 \mu\text{m}$, se forme une couche d'hydrocarbures. Une des surfaces planes ($9 \times 20 \text{ mm}$) de l'échantillon métallique est alors polie en plusieurs étapes :

- papier abrasif (SiC) de grain 2400 pendant 4 minutes, vitesse = 150 tours/minute, force appliquée = 10 daN ;
- pâte diamantée à $6 \mu\text{m}$ pendant 4 minutes, vitesse = 150 tours/minute, force appliquée =

Module d'Young, E^*	197 GPa
Coefficient de Poisson, ν^*	0,3
Limite d'élasticité (0,2 %)**	280 MPa
Résistance ultime à la traction**	635 MPa
Allongement à la rupture**	49 %
Dureté Vickers**	155
K_{IC}^{**}	55 MPa. \sqrt{m}

TABLEAU 2.2 : Propriétés mécaniques de l'acier inoxydable, * obtenues par mesures ultrasonores réalisées à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, ** données du fournisseur

- 10 daN ;
- pâte diamantée à 3 μm pendant 4 minutes, vitesse = 300 tours/minute, force appliquée = 5 daN ;
 - pâte diamantée à 1 μm pendant 2 minutes, vitesse = 300 tours/minute, force appliquée = 3 daN.

La rugosité 3D (Norme ASME B46.1, 2002) est mesurée grâce à un profilomètre optique (cf. § 2.3.1). Pour trois surfaces de 1 x 2 mm, la rugosité 3D est : $S_a = 10 \pm 2$ nm. Les échantillons sont rincés à l'éthanol puis conservés sous vide partiel en dessiccateur, au moins pendant 24 h pour permettre une formation homogène et stable du film passif et éviter la présence de poussières et l'adsorption d'eau à la surface.

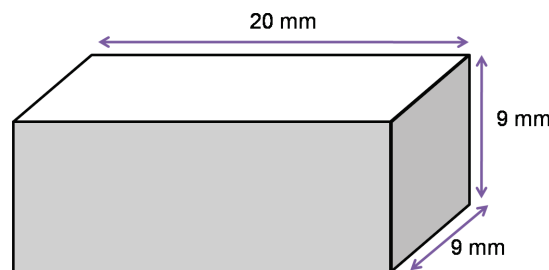


FIGURE 2.1 : Échantillon de 316L, face blanche = face polie

2.1.2 Polyméthacrylate de méthyle, PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA, de l'anglais PolyMethyl MethAcrylate) est un polymère plus connu sous différents noms commerciaux : Altuglass[®], Plexiglass[®] ou Perspex[®], ce dernier est celui utilisé dans notre travail.

2.1.2.1 Composition et propriétés mécaniques

Ce polymère est utilisé pour sa transparence et ses propriétés mécaniques proches de celles du ciment (Tableau 2.3). C'est un thermoplastique, *i.e.* polymère susceptible d'être, de manière répétée, ramolli par chauffage et durci par refroidissement, transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

	PMMA	Ciment chirurgical
Module d'Young, E	2,5 GPa	2,6 GPa
Coefficient de Poisson, ν	0,39	0,39
Limite d'élasticité (0,2 %)	65 MPa	40 MPa
Résistance ultime à la traction	75 MPa	72,2 MPa
Allongement à la rupture	9 %	8 %
K_{IC}	1,32 MPa. \sqrt{m}	1,81 - 2,02 MPa. \sqrt{m}

TABLEAU 2.3 : Propriétés mécaniques du PMMA (E et ν sont obtenus par mesures ultrasonores réalisées à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, les autres sont génériques) et du ciment chirurgical, Palacos R40[®] (données fabricant)

La voie réactionnelle la plus couramment utilisée est le procédé *Elf Atochem*, à partir d'acétone-cyanhydrine (Figure 2.2). L'acétone-cyanhydrine est obtenue par condensation de l'acide cyanhydrique (HCN) sur l'acétone (C_3H_6O) via une catalyse basique. En milieu sulfurique concentré (H_2SO_4 à 100 %), il se forme de l' α -oxyisobutyramide monosulfate (réaction fortement exothermique), qui se transforme lui-même en méthacrylamide. Ce dernier est ensuite hydrolysé et estérifié par du méthanol (CH_3OH) pour former le méthacrylate de méthyle (MAM) et le sulfate acide d'ammonium (Ouss, 1994).

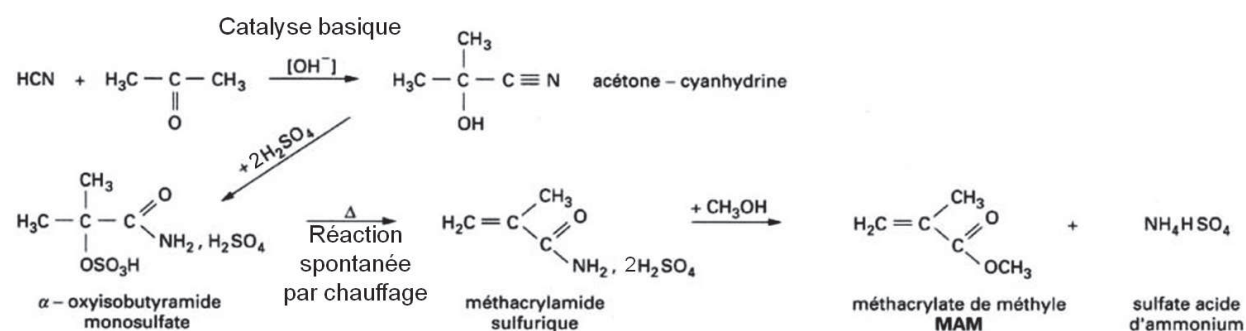


FIGURE 2.2 : Réactions d'obtention du méthacrylate de méthyle à partir d'acide cyanhydrique (HCN) et d'acétone (C_3H_6O) (Ouss, 1994)

Le PMMA est connu principalement pour deux de ses propriétés : sa transparence (transmission

= 92 %) et sa tenue au temps (Mark, 2009). Il peut cependant être soumis au phénomène de crazing en présence de certains solvants (par exemple l'éthanol). Cela se traduit par l'apparition de craquelures superficielles très fines et conduire à la rupture (Thomas et Windle, 1981). Quelques propriétés du PMMA sont répertoriées dans le Tableau 2.4.

Densité	1,18
Masse moléculaire moyenne	$10^6 - 3.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$
Indice de réfraction	1,493
Coefficient de dilatation thermique	7.10^{-5} K^{-1}
Conductivité thermique, λ	$0,17 \text{ W.(m.K)}^{-1}$
Résistivité	$> 10^{15} \Omega.\text{cm}$
Température de transition vitreuse	100 - 135 °C

TABLEAU 2.4 : Propriétés physiques du PMMA (Perrin, 1981)

2.1.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons de PMMA sont découpés à partir d'un barreau cylindrique de diamètre 20 mm (Figure 2.3).

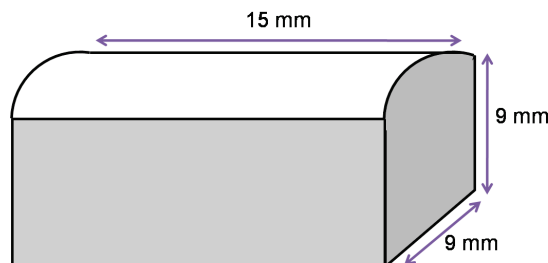


FIGURE 2.3 : Échantillon de PMMA, face blanche et face opposée = faces polies, rayon de courbure de la surface cylindrique = 10 mm

La face cylindrique, ainsi que la face plane opposée, sont polies manuellement avec une pâte diamantée d'une granulométrie de $3 \mu\text{m}$, puis une solution d'Altuglas[®] polish 1 et polish 2 et une solution de silice colloïdale d'une granulométrie de $0,06 \mu\text{m}$ (Figure 2.4). La rugosité 3D est mesurée grâce à un profilomètre optique (cf § 2.3.1). Pour trois surfaces de $1 \times 2 \text{ mm}$, la rugosité 3D est : $S_a = 35 \pm 5 \text{ nm}$. Les échantillons sont conservés sous vide partiel en dessiccateur, au moins pendant 24 h.

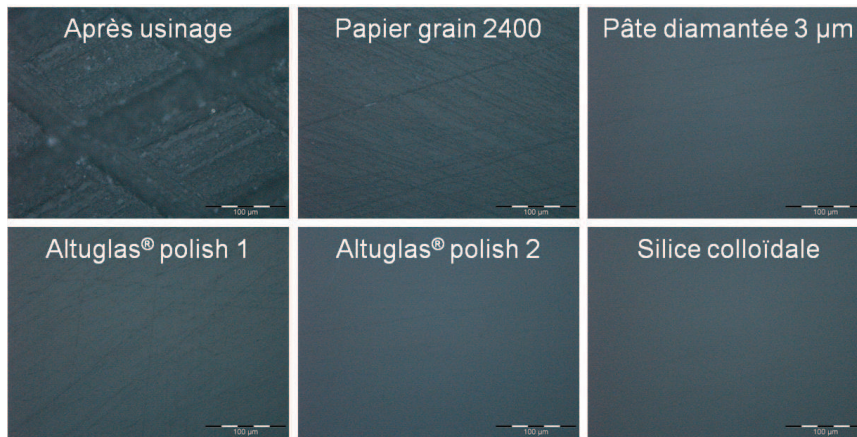


FIGURE 2.4 : Évolution de l'état de surface du PMMA en fonction des étapes de polissage, microscopie optique, la barre représente 100 μm

2.2 Dispositif de fretting-corrosion

2.2.1 Présentation du dispositif expérimental

Des essais de fretting-corrosion ont déjà été réalisés à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (Geringer, 2005) grâce au dispositif Tribomines[®] (Figure 2.5). Pour plusieurs raisons techniques, ce dispositif a été remplacé :

- l'asservissement hydraulique, pouvant entraîner des secousses lors des essais et nécessitant un entretien régulier ;
- la mise en solution des échantillons était difficile : grand volume de bac et évaporation des solutions salines entraînant la corrosion du bâti et un couplage galvanique entre l'échantillon métallique et le bâti ;
- l'asservissement en déplacement était limité à 5 μm et la résolution du capteur était de 5 μm ;
- l'application de la force normale grâce à un bras fixé sur une rotule entraînait un léger jeu ;
- la taille de la machine : $\sim 2 \times 1,5 \text{ m}$.

Pour reproduire le phénomène de fretting-corrosion entre l'échantillon métallique plan et l'échantillon de PMMA cylindrique, le dispositif Tribomines[®] a été remplacé par un tribocorrosimètre spécifique conçu et développé en collaboration entre l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et la société BÖSE, et sponsorisé par le Conseil Général de la Loire, Saint-Étienne Métropole et la donation Christian Cabal. Ce dispositif (Figure 2.6) est réalisé, pour la première fois pour des essais de fretting-corrosion, avec un moteur électromagnétique. Un bumper joue, par ailleurs, le rôle d'amortisseur pour le mouvement alternatif du déplacement. Un bac amovible en PMMA, d'un volume de 120 mL, permet de réaliser les essais en solution. Les premiers essais en solution ont été réalisés avec des supports d'échantillons en aluminium. Un couplage galvanique entre le bâti et l'échantillon existait. Un support en zircaloy, ayant subi un traitement thermique pour permettre la formation d'une couche d'oxyde isolante, est alors utilisé.

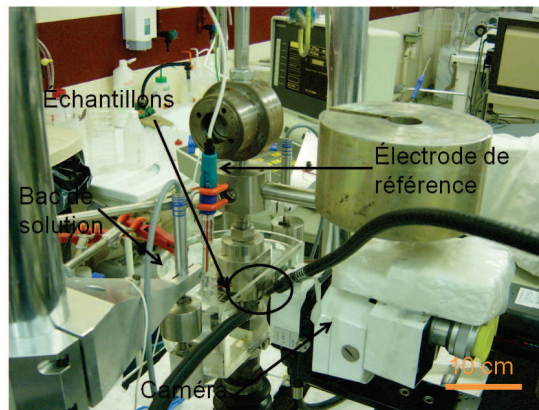


FIGURE 2.5 : Dispositif Tribomines[®] (Geringer, 2005)

L'alignement des échantillons et donc la rectangularité, *i.e.* la planéité, de la zone de contact est vérifiée grâce à la forme pyramidale (Figure 2.6) du support de l'échantillon métallique, laissant libre la position de ce dernier lors du contact avec l'échantillon de PMMA. L'alignement des échantillons est alors facilité et la zone de contact est bien rectangulaire. La zone de contact est alors observable à l'oeil et grâce à la caméra (Figure 2.6).

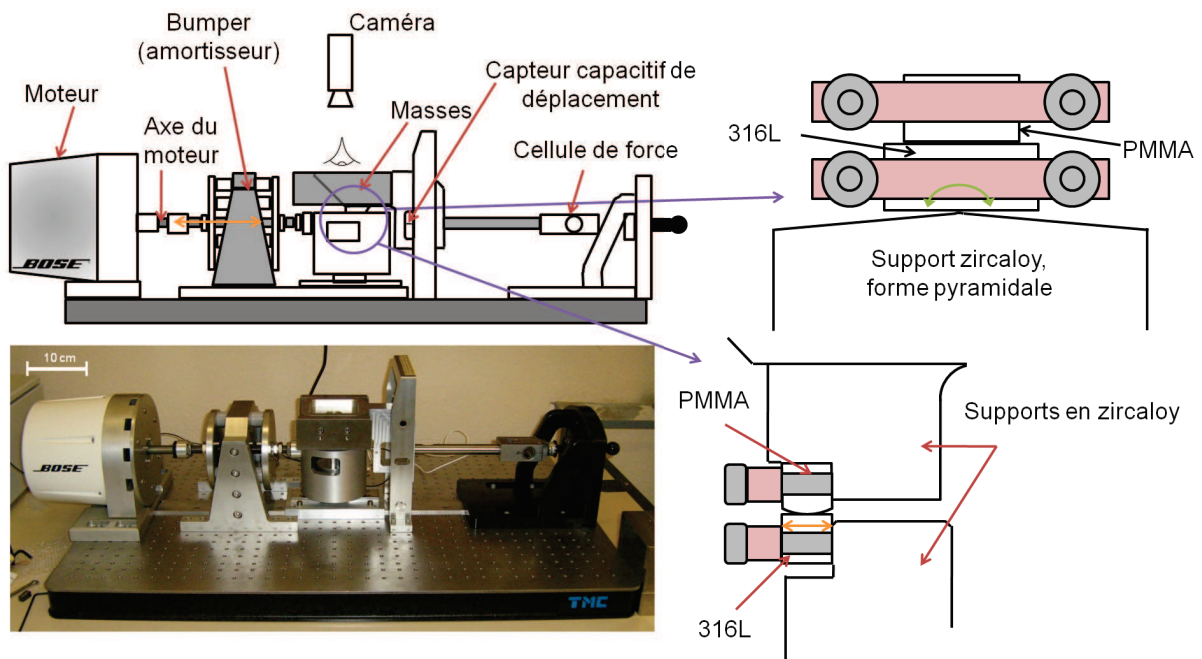


FIGURE 2.6 : Tribocorrosimètre, schéma et photo du dispositif

Le déplacement lors d'un essai de fretting-corrosion se mesure grâce à un capteur capacitif (Lion Precision[®]). Ce dernier permet d'imposer des déplacements jusqu'à $1 \mu\text{m}$. Ce type de capteur

mesure le changement d'une propriété électrique : la capacité C . La capacité décrit comment deux matériaux conducteurs, avec un espace entre eux, répondent à une différence de potentiel. Quand une tension, U , est appliquée aux conducteurs, un champ électrique se crée entre eux et des charges, q , positives et négatives s'accumulent : $q = C * U$ (Figure 2.7).

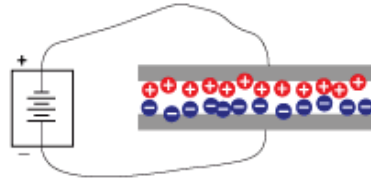


FIGURE 2.7 : Capacité électrique, les charges positives et négatives s'accumulent et créent un champ électrique entre les deux matériaux

La capacité C est proportionnelle à l'aire de la surface de détection, A et à la constante diélectrique ϵ (généralement celle de l'air) et inversement proportionnelle à la distance entre les deux matériaux, d (Figure 2.8).

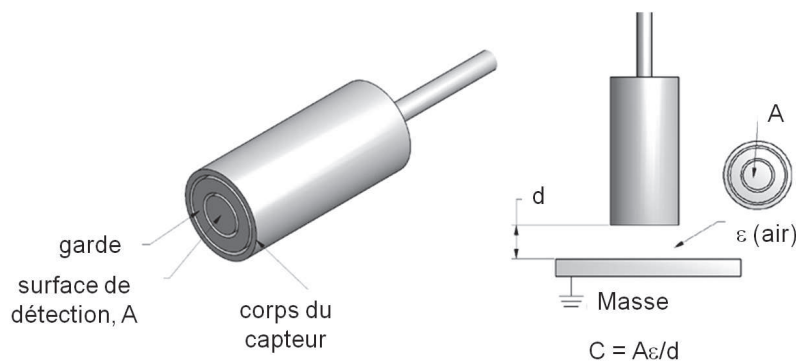


FIGURE 2.8 : Schéma d'un capteur capacitif et calcul de la distance d

La cellule de force est en acier inoxydable et est conçue pour minimiser les effets des forces "désaxées". La force maximale mesurable est de 220 N. L'application de la force normale est facilitée : l'ajout de masses permet d'adapter la valeur de la force normale appliquée.

La taille du dispositif est largement diminuée : 0,3 x 0,7 m, et ce dernier est alors facilement transportable.

2.2.2 Conditions de frottement

2.2.2.1 Conditions d'essai

Les différentes masses ajustables (Figure 2.6) permettent de travailler avec quatre valeurs de force normale : 42,5 ; 85 ; 127,5 et 170 N. Les essais de fretting-corrosion sont principalement

effectués pour une force normale de 127,5 N. Le déplacement est imposé et la force tangentielle F_t est mesurée grâce à la cellule de force. L'enregistrement des cycles de frottement (cycles $F_t(\delta)$) se fait grâce au logiciel Wintest[®]. Quatre cycles de 300 points sont enregistrés tous les 120 cycles.

Pour les essais en solution, l'échantillon métallique doit être isolé électriquement. Pour cela, les supports des échantillons sont en zircaloy (Figure 2.6) et l'échantillon métallique est isolé grâce à des plaquettes de zircaloy sur les trois faces de 9 mm x 20 mm et grâce à du vernis sur les arêtes et sur les faces de 9 mm x 9 mm.

Le dispositif permet de travailler pour une gamme de fréquences comprise entre 10^{-5} et 200 Hz. La fréquence choisie pour les essais est celle du cycle de marche : $f = 1$ Hz. Les déplacements réels entre la tige fémorale et le ciment sont compris entre 30 et 70 μm (Rubin et al., 2000). Les essais de fretting-corrosion sont principalement effectués pour un déplacement de $\pm 40 \mu\text{m}$.

Dans l'hypothèse de la théorie de Hertz, les deux matériaux en contact ont des propriétés élastiques identiques et une sollicitation tangentielle n'a pas d'impact sur la charge normale (Johnson, 1985). Lorsque les deux matériaux ont des modules d'élasticité différents, le matériau avec le coefficient de Poisson le plus faible, dans notre cas le 316L, est soumis à une distribution de cisaillement différente de l'autre matériau. Pour estimer l'influence de la différence des propriétés élastiques, le paramètre β est calculé (Dundurs, 1975).

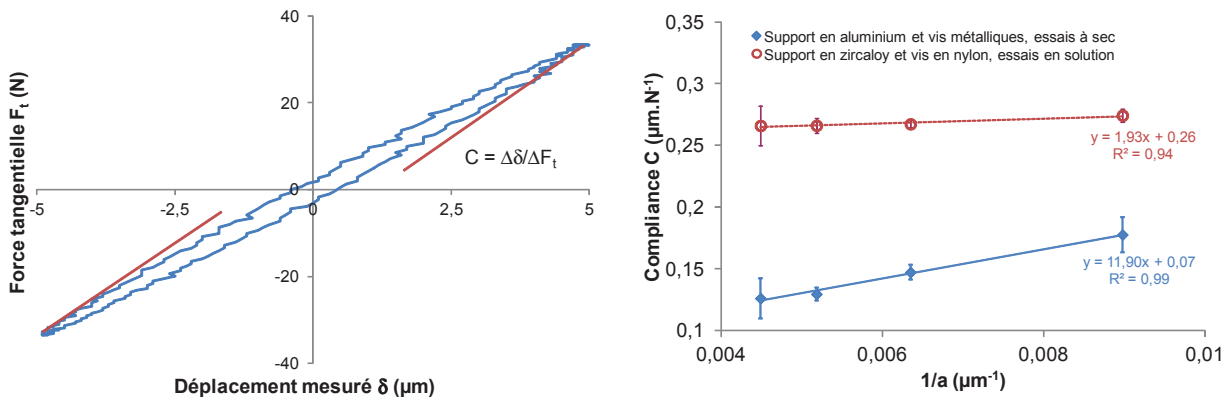
$$\beta = \frac{1}{2} \left[\frac{\{(1 - 2\nu_1)/G_1\} - \{(1 - 2\nu_2)/G_2\}}{\{(1 - \nu_1)/G_1\} + \{(1 - \nu_2)/G_2\}} \right] \text{ où } G = E/(2(1 + \nu))$$

Dans notre cas, $\beta = 0,17$. Il a été montré pour la plupart des contacts que pour une valeur de $\beta < 0,21$, l'effet des différences de propriétés élastiques est négligeable. Pour le contact cylindre de PMMA/316L plan, il a été montré que le glissement occasionné par la différence des propriétés élastiques n'engendre pas de différences significatives pour la largeur de contact (Geringer, 2002).

Lors du frottement, la répartition de la pression de contact est différente. On peut supposer que la répartition des contraintes n'est alors plus symétrique et que la plastification en surface varie en fonction du coefficient de frottement. La variable de Büfler (1959), $\gamma = -\beta\mu/\pi$, permet de prévoir une distribution de cisaillement inchangée lorsque pour des valeurs de coefficients de frottement $\mu < 1$, $|\gamma| < 0,06$. Dans notre cas, $\gamma = -0,055\mu$ vérifie donc cette condition.

2.2.2.2 Compliance

Le déplacement mesuré, δ_{tot} , lors d'un essai de fretting n'est pas le déplacement réel entre les deux échantillons, $\delta_{réel}$. Il faut en effet prendre en compte la raideur du montage et le déplacement accommodé, δ_{acc} , par celui-ci. Ce déplacement est caractéristique du montage et du couple d'échantillons utilisé et correspond au déplacement du montage. On obtient alors : $\delta_{réel} = \delta_{tot} - \delta_{acc} = \delta_{tot} - C_s * F_t$ où C_s est la compliance du montage et F_t , la force tangentielle. La compliance mesurée $C = \Delta\delta/\Delta F_t$ (Figure 2.9a) en fonction de l'inverse de la demi-largeur de contact, $1/a$, permet de calculer la compliance du montage C_s : $C = C_s + k/a$ où k est la pente de la droite (Figure 2.9b).



(a) Mesure de la compliance pour un cycle de fretting (b) Compliance du montage en fonction de $1/a$ pour deux conditions expérimentales

FIGURE 2.9 : Mesure de la compliance du montage

Les essais à sec sont réalisés avec un support en aluminium et les vis fixant le support au bâti sont en acier. La compliance du montage est alors : $C_s = 0,07 \mu\text{m.N}^{-1}$. La compliance en solution pour le même montage est la même (Geringer, 2005). Pour une meilleure isolation de l'échantillon métallique, les essais en solution sont réalisés avec un support en zircaloy et des vis en nylon. La compliance du montage est alors : $C_s = 0,26 \mu\text{m.N}^{-1}$. On peut aussi remarquer que la pente de la droite change pour les deux montages utilisés. La raideur du montage en zircaloy est plus élevée.

Pour un déplacement imposé de $\pm 40 \mu\text{m}$, le déplacement réel est alors d'environ $\pm 35 \mu\text{m}$.

2.2.2.3 Qualification de la machine

Pour pouvoir déterminer la transition entre glissement partiel et glissement total, Voisin et al. (1995) ont défini la méthode des débattements variables. Après une période de rodage à faible débattement ($\pm 2 \mu\text{m}$) pendant 1 000 cycles (collage), l'amplitude de débattement est incrémentée de $2 \mu\text{m}$ tous les 200 cycles. Seuls les derniers cycles sont enregistrés pour le calcul du critère de transition A (Figure 2.10).

La méthode des débattements variables est alors appliquée au couple de frottement PMMA/316L (Figure 2.11). Pour un contact sphère/plan, la transition entre glissement total et glissement partiel a lieu pour une valeur du critère énergétique $A_t = 0,2$. Pour un contact cylindre/plan, cette valeur ne peut pas être déterminée analytiquement mais correspond à un maximum du coefficient de frottement μ .

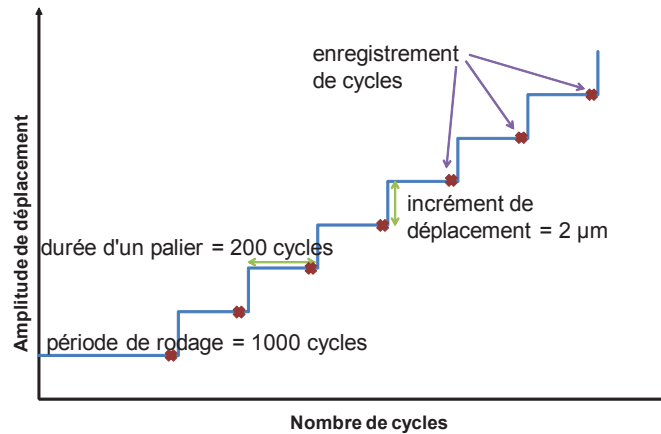


FIGURE 2.10 : Méthode des débattements variables

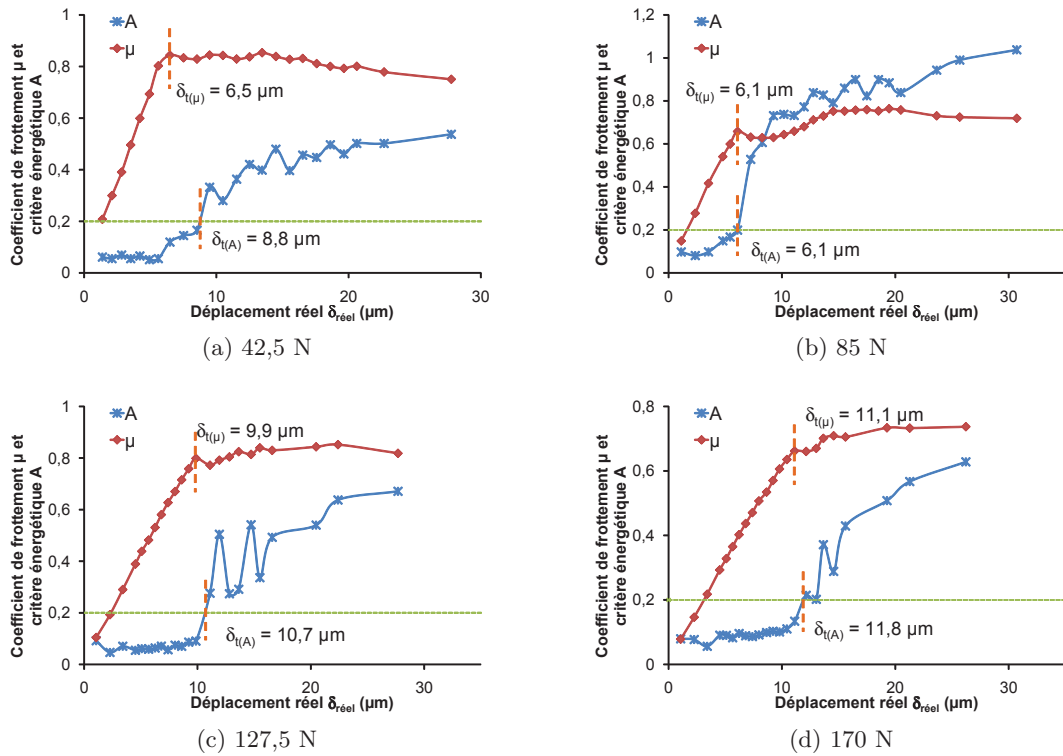


FIGURE 2.11 : Méthode des débattements variables appliquée à sec et pour une force normale de (a) 42,5 N, (b) 85 N, (c) 127,5 N et (d) 170 N. Détermination de la demi-amplitude de déplacement de transition à partir du coefficient de frottement μ , $\delta_{t(\mu)}$ et du critère énergétique A, $\delta_{t(A)}$

La valeur de demi-amplitude de déplacement est déterminée à sec par ces deux méthodes et les valeurs sont reportées en fonction de la force normale appliquée (Figure 2.12). Le critère de transition $A_t = 0,2$ est alors applicable pour le contact cylindre/plan : il y a en effet peu de différence entre les $\delta_{t(A)}$ et $\delta_{t(\mu)}$. La solution joue le rôle de lubrifiant et la transition est alors décalée vers des valeurs de déplacement plus faibles (Geringer, 2005). Pour un déplacement imposé de $\pm 40 \mu\text{m}$, nous serons donc bien en régime de glissement total.

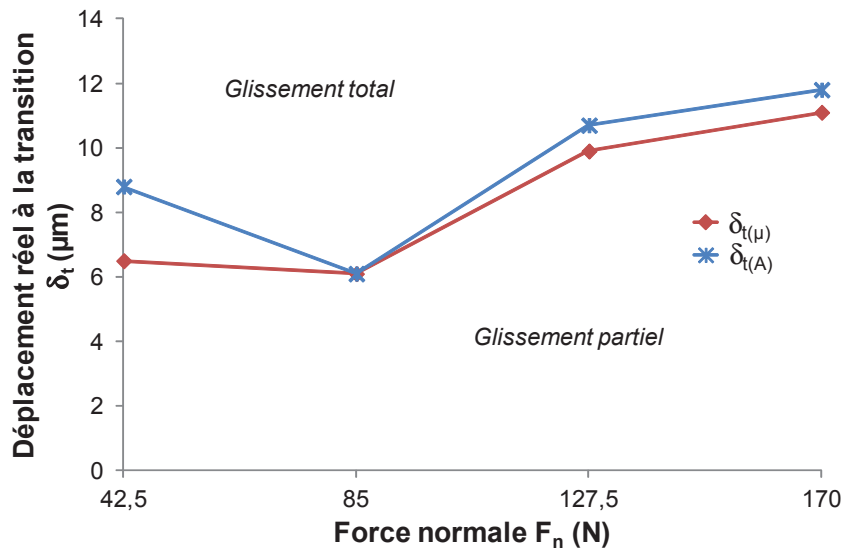


FIGURE 2.12 : Valeur de la demi-amplitude de déplacement à la transition δ_t entre glissement total et glissement partiel en fonction de la force normale F_n appliquée, pour la condition du maximum du coefficient de frottement, $\delta_{t(\mu)}$ et du critère énergétique $A = 0,2$, $\delta_{t(A)}$

2.2.3 Potentiostat

Pour les essais en solution, les mesures électrochimiques sont réalisées grâce à un potentiostat PARSTAT 2263. La masse flottante de l'appareil permet d'éviter les "perturbations" extérieures : parasitage par des ondes électromagnétiques, bruit sur les mesures de courant et potentiel... Le montage utilisé est un montage à trois électrodes (Figure 2.13) :

- l'électrode de travail est l'échantillon d'acier inoxydable. Seule la surface polie est en contact avec la solution. Des plaquettes de zircaloy isolantes ainsi que du vernis, isolent électriquement le reste de l'échantillon. Ces plaquettes ont une épaisseur de 1 mm et ont les mêmes largeurs et longueurs que les échantillons métalliques. Elles subissent un traitement thermique qui assure la formation d'une couche de zircone isolante. Ce traitement consiste en un chauffage à 500 °C pendant 500 heures, sous atmosphère et air ambiants dans le four. L'électrode de travail est reliée au potentiostat par un fil de cuivre soudé (soudure par point)

à l'échantillon ;

- la *contre-électrode* est un fil de platine, diamètre 0,6 mm, circulaire de diamètre 60 mm. Celle-ci est placée au niveau de la zone de contact 316L/PMMA ;
- l'*électrode de référence* est une Électrode au Calomel Saturé (ECS, $E = + 246 \text{ mV(ESH)}$ à $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$). Elle est placée entre les électrodes de travail et de référence.

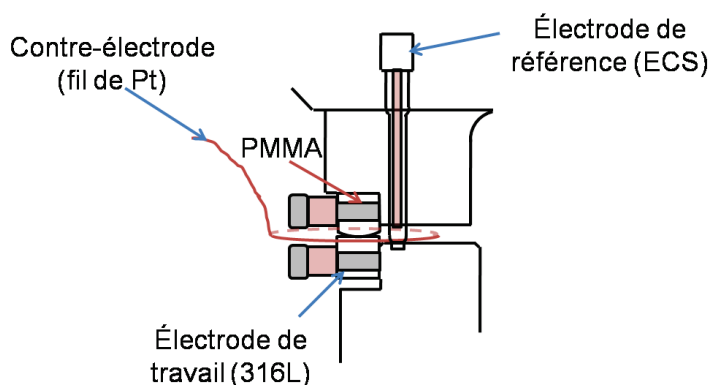


FIGURE 2.13 : Montage à trois électrodes pour les mesures électrochimiques

Les mesures effectuées grâce au potentiostat sont les mesures de potentiel libre (OCP), de la densité de courant à potentiel imposé et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

- *Potentiel libre de corrosion* (Open Circuit Potential, OCP) : il correspond au potentiel mixte entre les réactions anodique et cathodique. Le courant de corrosion total est alors nul. Le potentiostat fonctionne alors comme un voltmètre et mesure la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Un courant très faible circule alors dans ce circuit. L'impédance d'entrée du potentiostat contrôle cette valeur de courant. Le potentiostat utilisé a une impédance d'entrée supérieure à $10^{10} \Omega$, la valeur de courant est alors de l'ordre du pA.
- *Potentiel imposé* : le potentiostat contrôle le potentiel d'électrode, *i.e.* la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en passant du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Il faut en effet éviter de faire passer un courant électrique à travers l'électrode de référence car l'équilibre définissant la différence de potentiel entre celle-ci et sa solution serait détruit et son potentiel ne serait plus constant. Pour imposer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, le potentiostat applique en fait un courant entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence est alors mesuré puis comparé à la valeur qu'on souhaite imposer et par un système rétroactif, le potentiostat applique le courant nécessaire pour que la valeur de potentiel mesurée soit égale à celle qu'on veut imposer. Le temps de réponse est de l'ordre de la micro-seconde (Girault, 2007).

- *Spectroscopie d'impédance électrochimique* (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) : les mesures sont réalisées de 10^5 à 10^{-1} ou 10^{-2} Hz, 10 points par décade avec une amplitude AC de ± 10 mV. L'impédance d'un système électrochimique correspond généralement à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Un circuit équivalent ne remplace pas un modèle physique mais doit être le plus représentatif possible et permettre de visualiser le comportement électrique d'une électrode. Dans notre cas, l'impédance de l'interface électrode-solution sera représentée par un circuit simple composé d'un élément à phase constante (Constant Phase Element (CPE), paramètres Q et n) et d'une résistance en parallèle, R_p , et d'une résistance en série, la résistance de la solution, R_{sol} (Figure 2.14a). L'ajustement du modèle aux points expérimentaux sera réalisé avec un logiciel spécifique : ZSimpWin[®].

Pour modéliser une impédance, on fait l'hypothèse d'une électrode uniformément active où chaque phénomène physique ou réaction a une seule constante de temps. En général cette hypothèse n'est pas valide du fait de la variation de réactivité ou de courant/potentiel sur la surface de l'électrode (Orazem et Tribollet, 2008). C'est pourquoi les CPE sont utilisés. L'impédance du CPE est définie par Brug et al. (1984) : $Z_{CPE} = 1/Q \cdot (j\omega)^n$ où Q et n sont deux paramètres indépendants de la fréquence (Figure 2.14b) et pour $n = 1$, cas idéal, $Q = C$ (capacité).

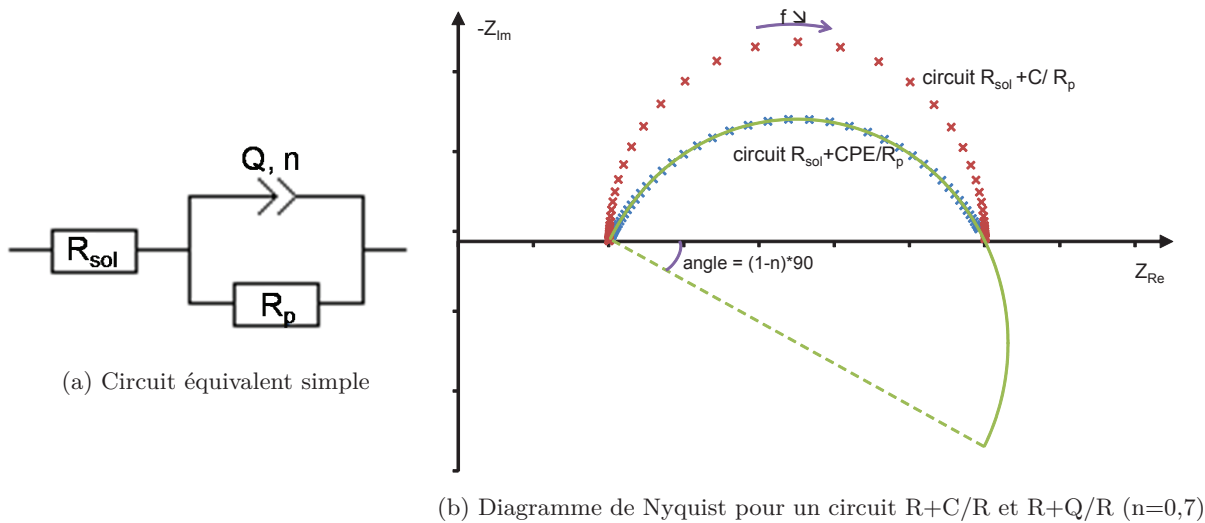


FIGURE 2.14 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Un essai se déroule en plusieurs étapes définies dans le Tableau 2.5 pour les essais à potentiel libre et dans le Tableau 2.6 pour les essais à potentiel imposé.

La première étape pour un essai de fretting-corrosion est une polarisation cathodique à -1 V(ECS), afin d'obtenir un film passif homogène et des conditions d'essai reproductibles. Pour un essai à potentiel libre (Tableau 2.5), l'OCP est ensuite mesuré pendant une heure sans fret-

ting. Ce temps permet d'obtenir une stabilisation de l'OCP : variations de l'OCP inférieures à $1 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Le temps de fretting choisi est de 4 heures, *i.e.* 14400 secondes : la chute et la stabilisation (~ 5000 cycles) de l'OCP peuvent ainsi être observées. La stabilisation de l'énergie dissipée pendant frottement apparaît aussi au bout d'environ 5000 cycles. La mesure de l'OCP pendant 14 heures après frottement assure une reconstruction homogène du film passif.

Étape 1	polarisation cathodique à $E = -1 \text{ V(ECS)}$ pendant 5 min
Étape 2	sans fretting : mesure de l'OCP pendant 1 h + 1 EIS dès la fin de mesure de l'OCP ou 3 EIS régulièrement échelonnées pendant 1 h
Étape 3	avec fretting : mesure de l'OCP pendant 4 h + 9 ou 10 EIS régulièrement échelonnées pendant 4 h
Étape 4	sans fretting : mesure de l'OCP pendant 14 h + 2 EIS dès l'arrêt du fretting et 1 EIS à la fin des 14 h

TABLEAU 2.5 : Étapes d'un essai de fretting-corrosion à potentiel libre

Pour un essai à potentiel imposé (Tableau 2.6), le courant est mesuré pendant 10 minutes sans fretting, après la polarisation à -1 V(ECS) . Ce temps permet d'obtenir une stabilisation du courant : variations du courant inférieures à $0,1 \mu\text{A} \cdot \text{min}^{-1}$. Le temps de fretting est le même qu'à potentiel libre : 4 heures. Le saut de courant est alors observable. La mesure du courant pendant 10 minutes après frottement permet la mesure de l'excès de charge nécessaire à la repassivation de la surface pendant fretting.

Étape 1	polarisation cathodique à $E = -1 \text{ V(ECS)}$ pendant 5 min
Étape 2	sans fretting : mesure du courant pendant 10 min + 1 EIS dès la fin de mesure du courant
Étape 3	avec fretting : mesure du courant pendant 4 h + 9 ou 10 EIS régulièrement échelonnées pendant 4 h
Étape 4	sans fretting : mesure du courant pendant 10 min + 2 EIS dès l'arrêt du fretting
Étape 5	sans fretting : mesure de l'OCP pendant 14 h et 1 EIS à la fin des 14 h

TABLEAU 2.6 : Étapes d'un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé

Les mesures d'EIS sont réalisées de 10^5 à 10^{-1} ou 10^{-2} Hz. La fréquence minimale de mesure permet d'évaluer la valeur de la résistance de polarisation. Dans certains cas, la fréquence de 10^{-1} Hz est trop élevée et l'ajustement du modèle aux points expérimentaux entraîne des écarts-types très importants sur les valeurs des éléments des circuits. Une mesure d'EIS jusqu'à 10^{-2} Hz

augmente alors le nombre de points et donc diminue l'écart-type sur la résistance de polarisation mais allonge le temps de mesure de plus de 10 min. Pour cette raison, seulement certaines mesures d'EIS sont réalisées de 10^5 à 10^{-2} Hz (Figure 2.15)

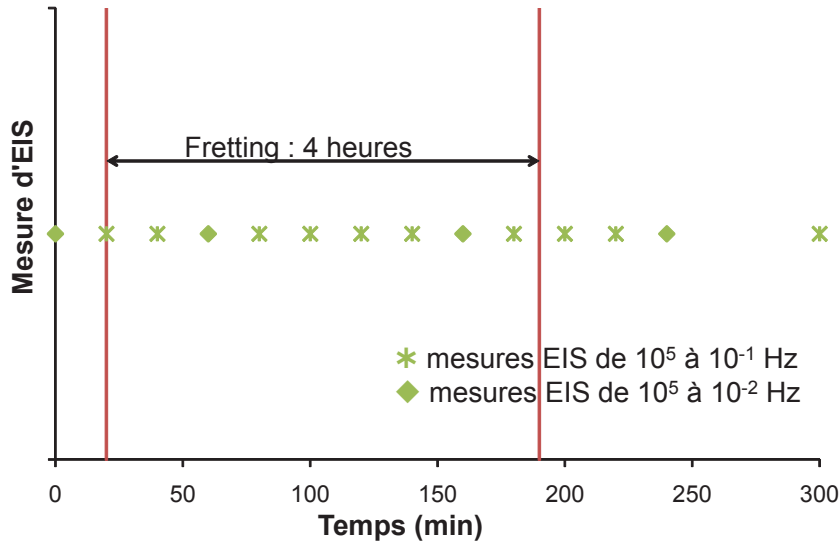


FIGURE 2.15 : Mesures d'EIS et leur gamme de fréquence

2.2.4 Caméra : suivi *in situ* de la dégradation

Pour pouvoir observer la dégradation du contact en temps réel, une caméra est placée au-dessus de la zone de contact (Figure 2.16), modèle UI-2240SE-C de la marque IDS.

La résolution d'image de 1 - 2 Megapixel permet d'observer les petits détails de l'image tout en maintenant un nombre suffisant d'images par seconde lors d'un enregistrement vidéo. L'encombrement due aux électrodes place la zone de contact à plus de 20 cm de l'objectif de la caméra. Il a donc été nécessaire d'ajouter un objectif et un doubleur de focale supplémentaires. Le grandissement a été mesuré pour chaque position de l'objectif (erreur comprise entre 5 et 10 %) et est reporté dans le Tableau 2.7.

Position de l'objectif	0,58	1	2	3	4	5	6	7
Grandissement	20	30	60	90	120	140	180	230

TABEAU 2.7 : Valeurs de grandissement du dispositif pour les positions de l'objectif, à travers l'échantillon de PMMA



FIGURE 2.16 : Caméra pour observation *in situ*

L'enregistrement des vidéos se fait pendant 1 minute, toutes les 15 minutes. Un exemple d'image obtenue avec ce dispositif est donnée sur la Figure 2.17.

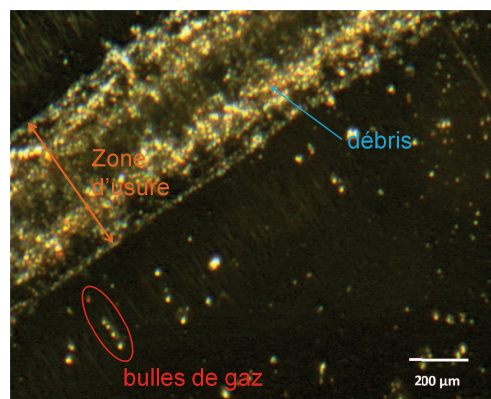


FIGURE 2.17 : Exemple de photo obtenue grâce au dispositif utilisé en solution $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $d = \pm 40 \mu\text{m}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $F = 127,5 \text{ N}$, $t \sim 6000 \text{ s}$, grandissement $\times 5$

2.3 Analyse des échantillons

2.3.1 Profilomètre optique

Le profilomètre optique permet d'obtenir l'image d'une surface, sans contact avec celle-ci. L'interférométrie en lumière blanche est généralement la technique utilisée pour les profilomètres optiques (Figure 2.18). On peut ainsi avoir accès aux images 3D de la zone usée, ainsi qu'aux profils 2D et à la mesure de rugosité 3D, S_a , des échantillons polis. L'appareil utilisé est le modèle Wyko NT9100 de la marque Bruker Nanoscope® (ex Veeco®). Le volume d'usure est calculé grâce au logiciel Vision®.

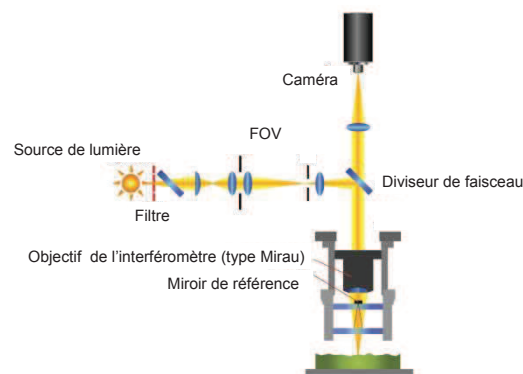


FIGURE 2.18 : Schéma de fonctionnement d'un profilomètre optique (www.veeco.com)

Pour calculer les volumes d'usure, trois mesures de 2 mm x 2 mm sont effectuées dans la zone d'usure (Figure 2.19). La valeur moyenne sur une longueur de 2 mm est alors extrapolée à la longueur totale de la trace d'usure (= 15 mm).

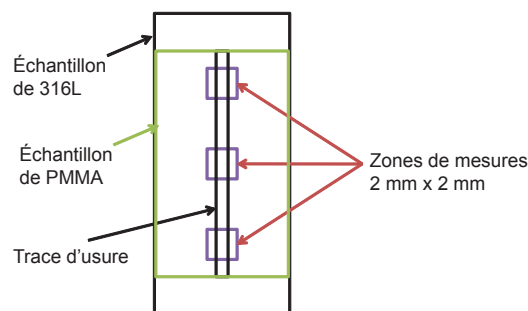


FIGURE 2.19 : Zones de mesure pour le calcul du volume d'usure

Quelques mesures du volume d'usure ont été effectuées sur la longueur totale de la trace d'usure pour quantifier l'erreur de la méthode précédente : l'erreur de mesure entre les deux méthodes est de l'ordre de 5 %.

Les données sont filtrées pour les deux types d'échantillons par une forme cylindrique. En effet, la planéité de l'échantillon de 316L n'est pas parfaite : le polissage induit une forme cylindrique d'un rayon de courbure de l'ordre du mètre.

2.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

2.3.2.1 Principe du MEB

Les échantillons sont aussi observés grâce au microscope électronique à balayage (MEB). Deux types de MEB sont utilisés : le JEOL 6400 et le JEOL 6500 FEG (Field Emission Gun), combinés à une sonde à dispersion d'énergie (EDX). Le principe du MEB est illustré sur la Figure 2.20 : un faisceau d'électrons (diamètre 5 - 20 nm), produit par un canon à électrons, est projeté sur l'échantillon. L'interaction entre ce faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, qui sont détectés grâce à un détecteur à électrons secondaires. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce dernier dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de sa topographie. En balayant le faisceau sur l'échantillon, on obtient une image de la zone balayée (Cornet et Deville, 1998).

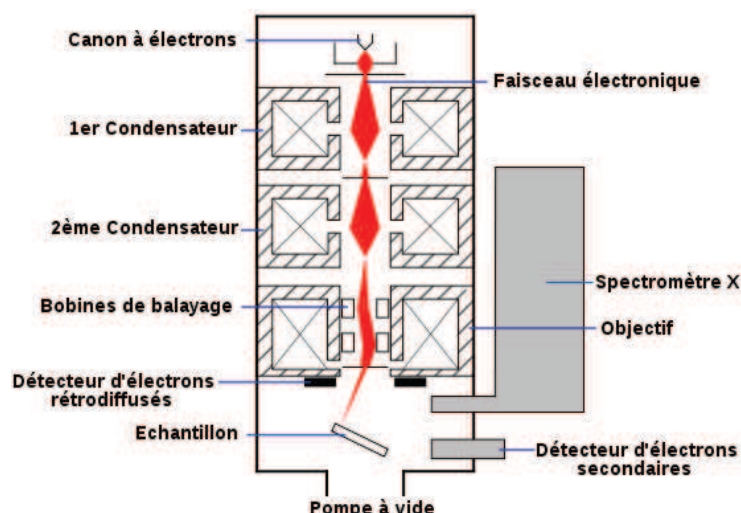


FIGURE 2.20 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X (<http://cse.lmu.edu>)

Les deux appareils utilisés sont couplés à une sonde EDX. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La résolution spatiale et la profondeur analysée sont de l'ordre du μm .

2.3.2.2 Conditions de mesure

Pour le MEB JEOL 6400, les conditions d'observation des échantillons métalliques sont une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 15 kV et une intensité du faisceau entre 10^{-6} et

6.10^{-10} A. Pour le MEB-FEG JEOL 6500, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 15 kV et l'intensité du faisceau est de l'ordre de $50 \mu\text{A}$ pour le 316L. De manière à ne pas dégrader les échantillons de PMMA, une tension d'accélération de 5 kV et une intensité de $60 \mu\text{A}$ sont utilisées pour les observer.

Pour pouvoir observer les échantillons, ceux-ci doivent être conducteurs. C'est pourquoi, l'observation des échantillons de PMMA nécessite au préalable une métallisation (dépôt d'une fine couche d'or). Cependant, le PMMA se dégrade rapidement sous l'action du faisceau d'électrons du MEB classique. Le MEB-FEG permet de diminuer ce phénomène de dégradation en réduisant les effets d'accumulation de charges. On peut travailler à faibles tensions d'accélération tout en gardant une bonne résolution d'image.

2.3.3 Microscope à force atomique (AFM)

2.3.3.1 Principe de l'AFM (Mathieu et al., 2003 ; University of Cambridge, 2009)

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) fait partie des techniques de microscopie à champ proche. Cette technique est proche de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM). L'objectif d'un STM ou AFM est la localisation et la visualisation des atomes un à un. Le principe de l'effet tunnel ne s'applique cependant qu'aux matériaux conducteurs. L'AFM permet quant à lui d'analyser des matériaux conducteurs ou isolants. Le principe de l'AFM consiste à approcher une pointe de la surface à étudier et à mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et les atomes de la surface. Les différentes forces d'interaction entraînent une déflexion du cantilever qui est mesurée par la déviation du faisceau laser (Figure 2.21).

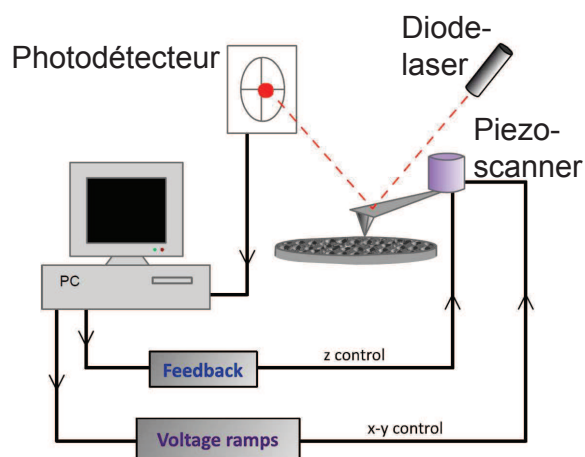


FIGURE 2.21 : Représentation schématique d'un AFM (www.doitpoms.ac.uk)

Le mouvement du cantilever est dû à différentes forces d'interaction :

- *Interaction coulombienne* : force fortement répulsive ($F \sim 150$ nN) de faible portée (quelques Å) entre les atomes de la pointe et de l'échantillon. La force augmente lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon diminue ;
- *Interaction de Van der Waals* : force faiblement attractive ($F \sim 1$ nN) de longue portée (jusqu'à 10 nm).

La combinaison de ces deux forces a pour conséquence la courbe force-distance de la Figure 2.22 :

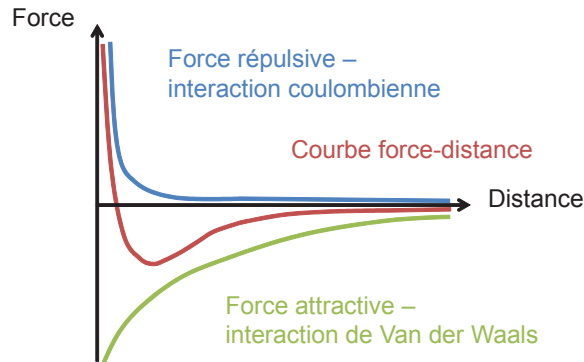


FIGURE 2.22 : Courbe force-distance : forces d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant (www.doitpoms.ac.uk)

- la pointe s'approche de la surface de l'échantillon : les forces de Van der Waals dominent et il y a attraction entre la pointe et la surface ;
- la pointe s'approche un peu plus et l'attraction entre la pointe et la surface augmente ;
- pour des distances courtes entre la pointe et la surface, les forces répulsives coulombiennes dominent.

Il existe d'autres forces d'interaction entre la pointe et la surface : les forces de capillarité (peuvent être supprimées en milieu liquide), de frottement (dues au glissement et/ou à l'adhésion de la pointe sur l'échantillon et peuvent être supprimées en mode résonant), magnétiques (pointe recouverte d'un matériau magnétique) ou électrostatique (pointe conductrice).

L'AFM possède trois modes de fonctionnement :

- *Mode contact* : la pointe "touche" la surface et le cantilever est statique. La déflexion est mesurée grâce au détecteur et la force est calculée à partir de loi d'Hooke : $F = -k x$ (F = force, k = raideur, x = déflexion du cantilever). Deux types de mesures de déflexion sont possibles : la mesure de la déflexion verticale en mode flexion et la mesure des forces de frottement en mode torsion (Figure 2.23) ;
- *Mode contact intermittent (tapping)* : la pointe vient "toucher" la surface par intermittence. Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ (k = raideur, m = masse du système pointe + cantilever). La variation de la distance pointe-surface modifie la fréquence d'oscillation, ω , du cantilever : $\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{dF}{dz}}$ (F = force, k = raideur, z = distance

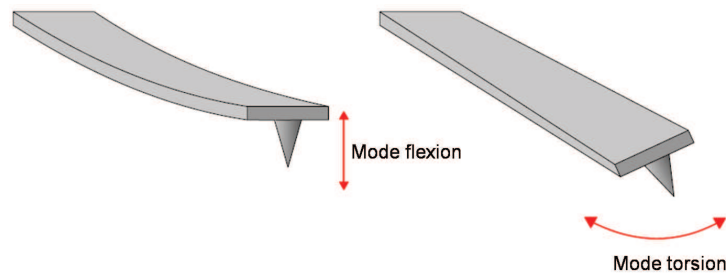


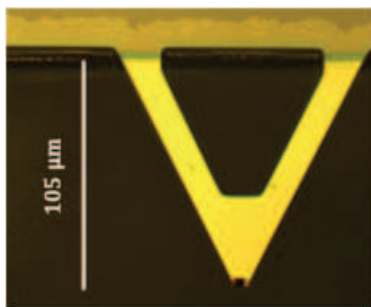
FIGURE 2.23 : Mode contact : mesure de la déflexion verticale en mode flexion et mesure des forces de frottement en mode torsion (www.doitpoms.ac.uk)

pointe-surface). L'amplitude d'oscillation est comprise entre 20 et 100 nm ;

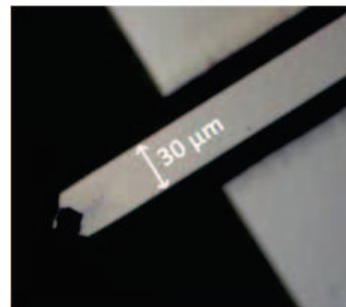
- *Mode non-contact* : c'est aussi un mode oscillant, les oscillations sont proches de la surface mais la pointe ne "touche" pas la surface. Le cantilever oscille juste au-dessus de la fréquence de résonance. Quand la pointe est proche de la surface, la fréquence et l'amplitude d'oscillation diminuent ; on peut ainsi mesurer la distance pointe-surface. Ce mode évite les forces de frottement.

Les mesures de forces d'interaction se font par l'intermédiaire d'une pointe, reliée à un cantilever. La pointe est pyramidale ou tétraédrique, en Si (peut être conducteur) ou Si_3N_4 (non conducteur). Le rayon de courbure affecte la résolution des images. Généralement il est compris entre 2 et 50 nm mais est très rapidement modifié avec l'usure. De plus, plus la dureté d'une pointe est importante, meilleure est la résolution.

La forme du cantilever dépend du mode de mesure. En mode contact, la déflexion doit être "facile" pour ne pas endommager la surface ou la pointe. Le cantilever a alors une faible raideur, $k \sim 0,01 - 1 \text{ N.m}^{-1}$ et une épaisseur $e \sim 0,3 - 2 \mu\text{m}$. Le plus souvent, il a une forme en V (Figure 2.24a) qui permet une meilleure résistance à la torsion. En mode oscillant, pour éviter les instabilités, le cantilever est de forme rectangulaire avec une longueur $l \sim 100 - 200 \mu\text{m}$ (Figure 2.24b). La raideur est plus élevée.



(a) Cantilever pour le mode contact



(b) Cantilever pour les modes oscillants

FIGURE 2.24 : Différentes formes de cantilever

2.3.3.2 Conditions de mesure

Seuls certains échantillons de 316L sont analysés.

L'AFM utilisé pour les mesures est un AFM D3100, Nanoscope 5 de la marque Bruker® (ex Veeco®). Les images sont enregistrées à $T = 25\text{ °C}$ et 30 % d'humidité relative. Le mode tapping est choisi pour les mesures (IC-AFM or TappingTM AFM). Ce mode permet, en particulier dans la zone d'usure, de réduire la vitesse d'usure de la pointe et de négliger les forces de frottement. Les pointes utilisées sont en silicium dopé au phosphore. Les cantilevers (Tap 150, modèle Veeco n° MPP-12100) ont une constante de raideur de 5 N.m^{-1} et une fréquence de résonance de l'ordre de 140 kHz.

La "force de tapping" est contrôlée par le ratio entre l'amplitude de travail et l'amplitude libre (amplitude d'oscillation sans contact avec l'échantillon). Le réglage de l'amplitude de travail se détermine en faisant coïncider la trace ("trajet aller" de la pointe) et la retrace ("trajet retour" de la pointe) du profil 2D. Le balayage est réalisé parallèlement à la direction de frottement et la fréquence de balayage est de 0,4 Hz. Chaque balayage contient 512 pixels et une image est composée de 512 lignes. Les images sont enregistrées en modes hauteur, erreur et phase à plusieurs endroits de la surface (Figure 2.25).

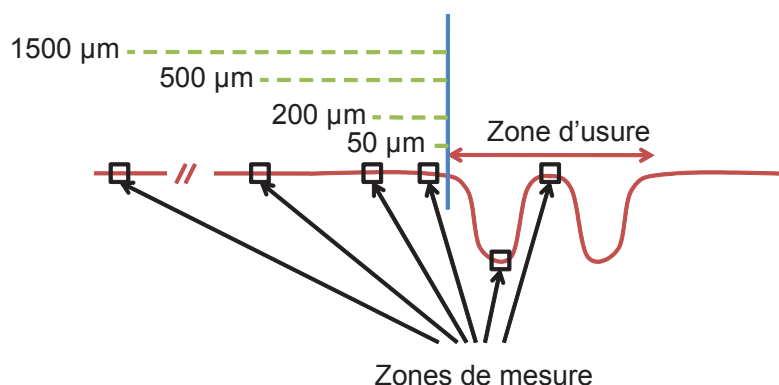


FIGURE 2.25 : Profil 2D de la zone d'usure et zones de mesure de l'AFM : au centre et au creux du W, à 50, 200, 500 et 1500 μm de la zone d'usure

Les particules observées à l'AFM sont "accrochées" à la surface du 316L. Une partie des débris formés lors des essais de fretting-corrosion se disperse en solution au cours de l'essai. Par ailleurs, avant les mesures AFM, les échantillons sont rincés à l'eau distillée pour éviter une détérioration trop rapide de la pointe AFM (University of Cambridge, 2009). C'est pourquoi les particules observées ne correspondent pas nécessairement à celles réellement formées lors de l'essai.

L'AFM nous permet alors d'observer la répartition et la taille, nanométrique, des particules créées pendant le fretting, mais aussi la présence de micro-piqûres. Ces analyses sont réalisées grâce à deux logiciels : SPIPTM, d'Image Metrology A/S et WSxM v3.0 de Nanotec Electronica S.L. (Horcas et al., 2007).

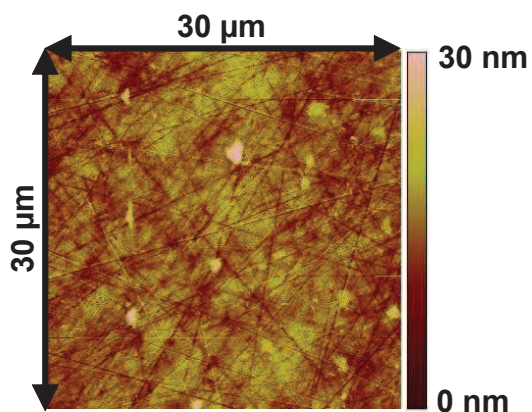


FIGURE 2.26 : Image AFM de la surface de 316L polie, 30 μm x 30 μm

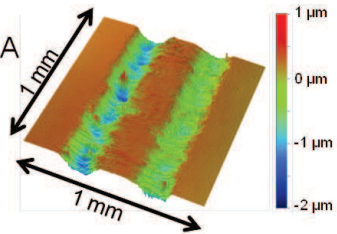
Des images AFM de référence sont réalisées sur une surface polie du 316L. Trois images de 30 μm x 30 μm sont réalisées sur la surface. La rugosité est alors $R_a = 2,6 \pm 0,2$ nm (Figure 2.26).

La Figure 2.27 présente une synthèse sur l'intérêt et les objectifs des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de la dégradation des échantillons lors d'un essai de fretting-corrosion.

Techniques expérimentales utilisées :

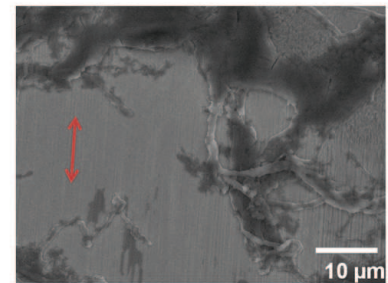
• **Profilomètre optique :**

- ✓ **MESURE :**
 - les volumes d'usure du 316L et du PMMA
 - profils 2D et 3D des zones d'usure
- ✓ **OBJECTIFS :**
 - rôle des différents paramètres sur la dégradation des matériaux
 - hypothèses sur le gradient de pH et phénomène de corrosion caverneuse



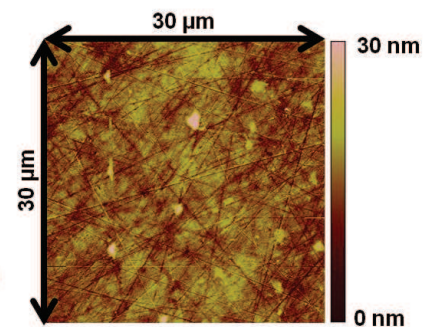
• **Microscopie électronique à balayage (MEB):**

- ✓ **OBSERVATIONS :**
 - type d'usure des matériaux
 - débris
 - adsorption de l'albumine en fonction du pH
- ✓ **OBJECTIFS :**
 - prédominance usure corrosive ou mécanique
 - rôle des débris dans la dégradation
 - hypothèses sur le gradient de pH



• **Microscope à force atomique (AFM) :**

- ✓ **OBSERVATIONS :**
 - usure du 316L
 - débris
 - piqûres de corrosion
- ✓ **OBJECTIFS :**
 - prédominance usure corrosive ou mécanique
 - taille et répartition des débris
 - rôle des différents paramètres sur la piqûration



• **Caméra, observations *in situ* :**

- ✓ **OBSERVATIONS :**
 - débris
 - dégagement de dihydrogène (H₂)
- ✓ **OBJECTIFS :**
 - rôle des différents paramètres sur la génération et l'évacuation des débris
 - hypothèses sur le gradient de pH

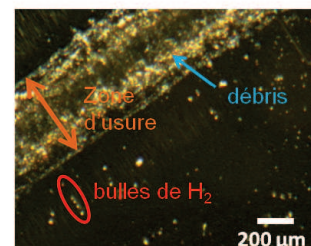


FIGURE 2.27 : Synthèse des techniques expérimentales utilisées

CHAPITRE 3

ÉTUDE DU FRETTEING-CORROSION À POTENTIEL LIBRE

Sommaire

3.1	Influence de la force ionique	85
3.1.1	Les solutions	85
3.1.2	Variations des grandeurs électrochimiques	85
3.1.3	Variations des grandeurs mécaniques	90
3.1.4	Volumes d'usure	92
3.1.5	Observations	95
3.2	Influence d'une protéine, l'albumine	100
3.2.1	Interactions protéine-surface	100
3.2.2	Variations des grandeurs électrochimiques	101
3.2.3	Variations des grandeurs mécaniques	104
3.2.4	Volumes d'usure	105
3.2.5	Observations	107
3.3	Rôle du pH	112
3.3.1	Les solutions	112
3.3.2	Variations des grandeurs électrochimiques	112
3.3.3	Variations des grandeurs mécaniques	115
3.3.4	Volumes d'usure	116
3.3.5	Observations	118
3.4	Bilan des comportements à OCP	123

Le phénomène de fretting-corrosion entre la tige fémorale d'une prothèse de hanche et le ciment chirurgical est "modélisé" dans ce projet par l'étude du fretting-corrosion entre un échantillon métallique plan et un échantillon polymère cylindrique. Le liquide physiologique étant un milieu complexe (cf. §1.2.3), celui-ci est aussi "simulé" à partir de solutions salines (NaCl à différentes concentrations et solution de Ringer), contenant ou non une protéine (l'albumine) à différentes concentrations. Pour se rapprocher des conditions réelles, les premiers essais sont réalisés à potentiel libre. Cependant, pour cette condition électrochimique, aucune information ne sera disponible sur les courants de corrosion.

Le rôle des chlorures, de leurs concentrations, la présence d'autres ions (solution de Ringer), la présence ou non de protéines et leurs concentrations sont des paramètres clés qui influent sur la dégradation des matériaux, la réponse électrochimique du métal et l'énergie dissipée lors du frottement.

Dans la configuration étudiée (contact linéique), l'usure du métal lors d'un essai de fretting-corrosion est caractéristique et peut être comparée au mécanisme de corrosion caverneuse : la trace d'usure est en forme de "W" (Figure 3.1). La zone de contact est confinée, entraînant un changement local des conditions : la quantité d'oxygène dissous est fortement réduite et conduit à une diminution locale du pH dans la zone de contact (Geringer et al., 2005). C'est pourquoi la fixation du pH global de la solution sera par la suite analysée.

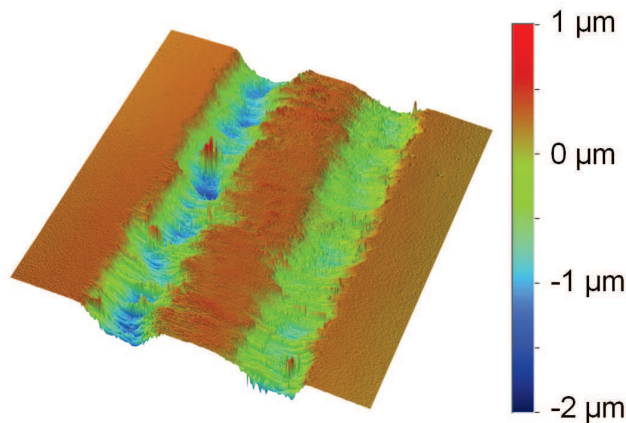


FIGURE 3.1 : Forme caractéristique de la trace d'usure en forme de "W"

Les conditions de frottement sont fixes : l'amplitude de déplacement est $\delta = \pm 40 \mu\text{m}$, la fréquence est $f = 1 \text{ Hz}$, la force normale est $F_n = 127,5 \text{ N}$.

3.1 Influence de la force ionique

3.1.1 Les solutions

La solution de Ringer (composition dans le Tableau 1.1b) est une solution simulant le liquide physiologique. Les précédents essais de fretting-corrosion ont été réalisés dans cette solution (Geringer, 2005). Pour comparaison, les essais ont aussi été réalisés dans cette solution. L'un des objectifs de cette étude est de comprendre le mécanisme de dégradation de l'acier 316L par les ions chlorures. C'est la raison pour laquelle une solution 1:1, *i.e.* contenant uniquement un seul sel, le chlorure de sodium (NaCl), a été choisie. Plusieurs concentrations en ions chlorures sont testées. De plus, pour pouvoir comparer les essais réalisés en solution de Ringer et en solution de NaCl, nous avons choisi d'analyser l'influence de la force ionique ($I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$ où z_i est la charge ionique et C_i est la concentration de l'espèce ionique i) sur les différentes grandeurs (Tableau 3.1).

Solutions	NaCl - 10^{-3} mol.L ⁻¹	NaCl - 10^{-2} mol.L ⁻¹	NaCl - 10^{-1} mol.L ⁻¹	Ringer	NaCl - 1 mol.L ⁻¹
Force ionique I (mol.L ⁻¹)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	$1,55 \cdot 10^{-1}$	1

TABLEAU 3.1 : Valeurs de la force ionique pour les solutions utilisées

À potentiel libre, un essai de fretting-corrosion se déroule en plusieurs étapes définies dans le Tableau 2.5.

3.1.2 Variations des grandeurs électrochimiques

3.1.2.1 Potentiel libre (OCP)

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux variations du potentiel libre (OCP) durant un essai et en fonction de la force ionique.

Après une polarisation cathodique à -1 V(ECS), l'OCP est mesuré pendant une heure sans fretting (Figure 3.2). La valeur de l'OCP après cette période de stabilisation est relevée : E_{avf} . Dès le début du fretting, on observe une chute brutale de l'OCP, puis à partir de 3 000 - 4 000 cycles, une légère stabilisation. La diminution brutale de l'OCP correspond à l'endommagement de la surface métallique. La couche passive à la surface du métal est partiellement détruite par le frottement et la dissolution métallique augmente, *i.e.* la cinétique de la réaction anodique augmente. Par ailleurs, sur les surfaces extérieures au contact, a lieu la réaction cathodique, réduction du dioxygène dissous en solution. Ainsi, le potentiel mixte diminue (Figure 3.3).

Dès l'arrêt du fretting, l'OCP remonte à sa valeur initiale ou légèrement au-dessous suivant les essais. Le phénomène est donc quasiment réversible et indique l'activation de la corrosion pendant la phase de frottement. La différence entre la valeur d'OCP avant et après frottement est de l'ordre de 20 ± 20 mV. Cette différence est probablement due aux débris d'oxydes et de

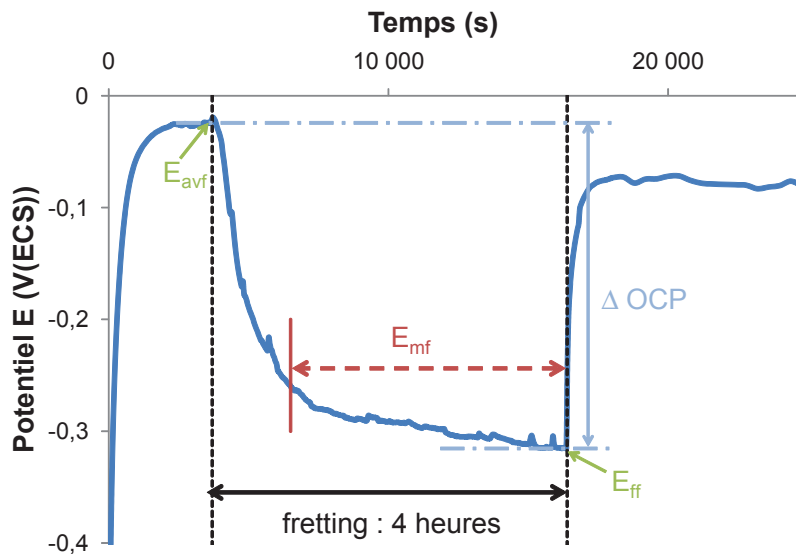


FIGURE 3.2 : Mesure du potentiel libre pendant un essai de fretting-corrosion : ΔOCP est la différence entre la valeur de l'OCP avant fretting (E_{avf}) et la valeur de l'OCP à la fin du fretting (E_{ff}), E_{mf} est la valeur moyenne de l'OCP durant les trois dernières heures de fretting ; solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$

PMMA déposés à la surface du 316L et à la reconstruction difficile de la couche passive au niveau de la zone usée.

Le potentiel libre avant fretting, E_{avf} , décroît avec l'augmentation de la force ionique, I (Figure 3.4a). Il existe dans la bibliographie plusieurs descriptions des interactions entre le film passif des aciers inoxydables et les ions chlorures. Globalement, et quelles que soient les conditions considérées, la présence d'ions chlorures a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions qui participent à sa construction. Une première explication est que, dans certaines conditions de potentiel ou de pH, le chlorure d'ion métallique (par exemple $CrCl_3$) est plus stable que l'oxyde ou l'hydroxyde du même ion (Cr_2O_3 ou $Cr(OH)_3$) (Vermilyea, 1971). Cependant aucune justification thermodynamique sur la stabilité des éléments n'a pu être apportée. Strehblow et Titze (1977) ont supposé que les ions chlorures s'adsorbent à l'interface film passif-solution sous l'action du champ électrique dû à la différence de potentiel entre le film et la solution. Les ions chlorures se fixent alors sur les lacunes d'oxygène du film passif. Pour Hoar et Jacob (1967), les ions chlorures favorisent la formation d'un complexe chloruré instable, MCl_n , formé à partir de cations métalliques extraits du film passif, M^{n+} . Ce complexe instable se redissout ensuite dans la solution en régénérant nCl^- . La vitesse d'extraction des cations a une cinétique d'ordre n ($v = k[Cl^-]^n$). La rupture locale du film passif entraîne un couplage galvanique entre la zone dépassivée anodique et le reste de la surface, cathodique (zone passive). Il y a alors dans la zone anodique, dont l'aire est bien inférieure à celle de la zone cathodique, une forte acidification due à l'hydrolyse des produits dissous (Crolet, 1979). L'augmentation de la teneur en chlorures favorise cette dégradation et conduit à l'augmentation de la différence de

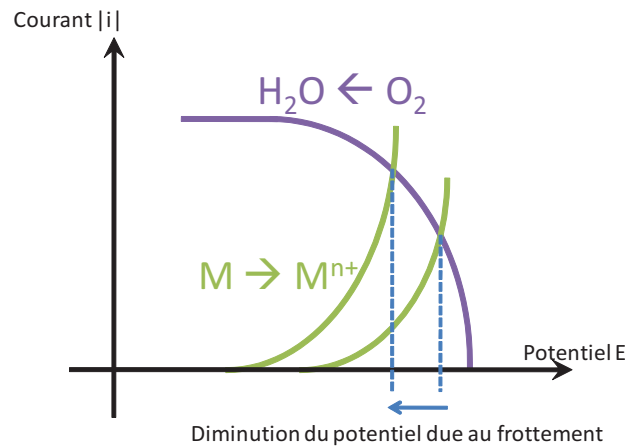


FIGURE 3.3 : Action du frottement : augmentation du courant anodique de dissolution → diminution du potentiel mixte

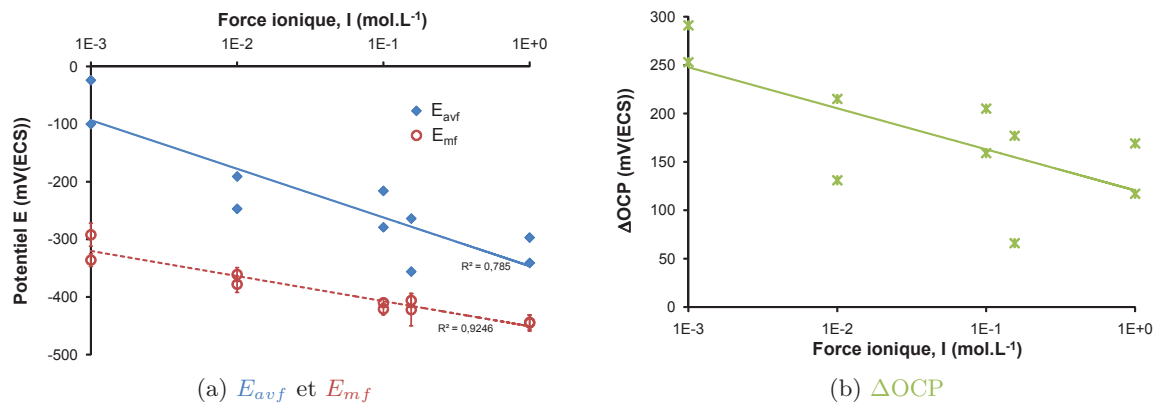


FIGURE 3.4 : Variations de (a) l'OCP avant fretting, E_{avf} , de la valeur moyenne de l'OCP pendant la phase de fretting, E_{mf} et (b) de la différence ΔOCP en fonction de la force ionique

potentiel entre le métal et la solution.

De la même manière, la valeur moyenne de l'OCP pendant la phase de fretting, E_{mf} , décroît lorsque la force ionique augmente. Durant la phase de frottement, la teneur en chlorures importante ne facilite pas la reconstruction de la couche passive (Figure 3.4a). La couche passive est plus facilement dégradée lorsque la concentration en chlorures est importante.

Ce phénomène explique aussi la diminution de ΔOCP en fonction de la force ionique (Macdonald, 1999). La chute de potentiel est en effet plus importante à faible concentration en chlorures (Figure 3.4b). Pour les solutions de NaCl à 10^{-3} mol.L $^{-1}$, E_{avf} est élevé, *i.e.* la couche passive est pas ou peu détériorée. Seule l'action du frottement la dégrade, d'où une chute de potentiel importante. Au contraire, pour les solutions de NaCl à 1 mol.L $^{-1}$, E_{avf} est déjà plus faible, *i.e.* la couche passive est déjà détériorée par l'action des chlorures. Même si le frottement accen-

tue la dégradation de la couche passive, on peut supposer que celle-ci est déjà altérée pour une concentration élevée en chlorures d'où une chute de potentiel plus faible.

3.1.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour comprendre le comportement de la surface, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sont réalisées : une mesure avant frottement, dix mesures pendant la phase de fretting à intervalles réguliers, et deux après l'arrêt du fretting. Les mesures sont réalisées de 10^5 à 10^{-1} Hz, 10 points par décade avec une amplitude AC de ± 10 mV. Les mesures sont effectuées pour la valeur de potentiel libre mesurée juste avant le début de l'EIS.

Dans un essai de tribocorrosion, seulement une fraction de la surface de l'échantillon est dégradée par frottement : dans notre cas, la surface frottée représente environ 6 % de la surface totale. Les zones usée et non usée, en contact avec la solution, forment une cellule galvanique. Celle-ci induit une distribution des potentiels électrochimiques sur la surface de l'échantillon, contrôlant ainsi la vitesse des réactions électrochimiques, dans la zone d'usure et sur le reste de la surface. Cela peut même dans certains cas particuliers, induire des changements radicaux dans l'état électrochimique de la zone non usée, en affaiblissant le film passif. Dans certains cas extrêmes, le frottement appliqué sur une fraction limitée de la surface d'un métal passif peut induire une corrosion généralisée sur toute la surface (Ponthiaux et al., 1999).

L'hétérogénéité de la surface et l'effet résultant, *i.e.* la cellule galvanique entre les zones usée et non usée, doivent être pris en compte pour les conditions de mesure et le modèle utilisé pour l'interprétation de ces dernières. Par exemple, dans le cas d'un essai de frottement pion en alumine/disque en 316L, l'impédance de la surface totale est considérée comme une combinaison en parallèle de l'impédance de la surface active (Z_a) et passive (Z_p). Z_a représente alors l'impédance de la surface active, *i.e.* surface où le film passif est détruit par le frottement, et Z_p l'impédance de la surface passive, *i.e.* encore protégée par le film passif (Ponthiaux et al., 2004b).

L'évolution de la trace d'usure (largeur, rugosité...), de l'aire de contact et des conditions tribologiques locales pendant le frottement, sont aussi des paramètres à prendre en compte lors des mesures. Pour le système pion/disque, la trace d'usure circulaire est générée par un mouvement continu à vitesse constante. Des conditions de pseudo-stationnarité électrochimique sont alors atteintes et autorisent l'exécution des mesures électrochimiques qui requièrent des états stationnaires durant les mesures (Ponthiaux et al., 2004b).

Dans notre cas, le déplacement est sinusoïdal, et la vitesse n'est donc pas constante. Pendant la phase de frottement, les conditions ne sont donc pas stationnaires. C'est pourquoi les mesures ne sont réalisées qu'à hautes fréquences (jusqu'à 10^{-1} Hz) et que seule la comparaison entre les valeurs avant et pendant frottement est prise en compte (Geringer et al., 2010). De plus, comme on peut le voir sur la Figure 3.5 où est reportée l'évolution de l'OCP, ainsi que des différents éléments du circuit élémentaire $R_{sol}(CPE//R_p)$, l'influence des mesures d'EIS sur la mesure d'OCP est pratiquement nulle. En effet, la mesure de l'OCP est bien continue durant tout l'essai, *i.e.* aucune perturbation n'est observée durant la mesure de l'OCP.

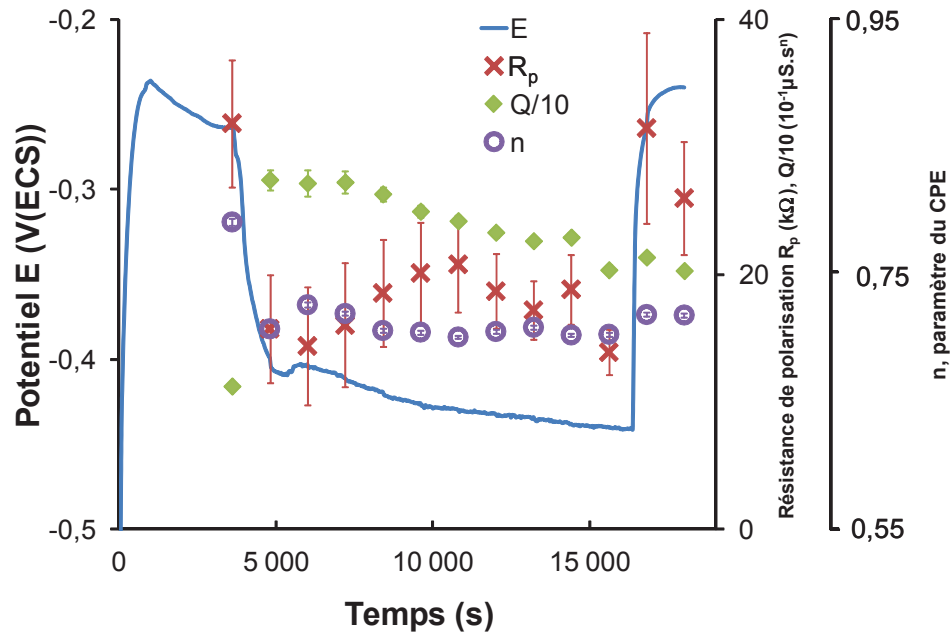
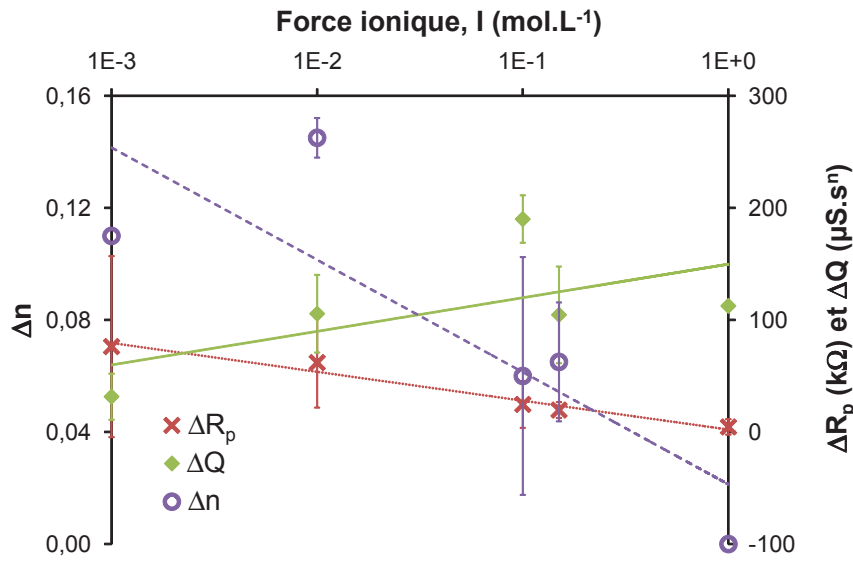


FIGURE 3.5 : Variation de l'OCP, de la résistance de polarisation R_p et des paramètres de l'élément à phase constante (CPE), Q et n , avant, pendant et après la phase de fretting ; solution de Ringer

La chute de la résistance de polarisation R_p traduit la dégradation de la couche passive et correspond à la chute de l'OCP. De la même manière, dès l'arrêt du fretting, la remontée de R_p à sa valeur initiale confirme l'activation de la corrosion par le fretting. On observe aussi une hausse du paramètre Q et une diminution du paramètre n . Le paramètre Q est comparable à une capacité. La capacité de la double couche est proportionnelle à la constante diélectrique de l'eau adsorbée et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche. Le frottement diminue alors l'épaisseur de cette double couche et/ou augmente la constante diélectrique. Il a aussi été montré qu'une augmentation du paramètre Q correspondait à une accumulation des débris d'usure et des produits de corrosion (Mathew et al., 2010). Le paramètre n traduit quant à lui, entre autres, la rugosité et l'hétérogénéité d'une surface. L'hétérogénéité de la surface peut être due à des vitesses de réactions inhomogènes à la surface ou à une variation de l'épaisseur ou de la composition des éléments adsorbés à la surface (chlorures, colloïdes, albumine). La chute de ce paramètre dès le début du frottement traduit bien une dégradation de la surface. Dès l'arrêt du fretting, contrairement à R_p , Q et n ne reprennent pas leurs valeurs initiales. En effet, l'accumulation de débris et l'hétérogénéité de la surface ne sont pas modifiées à l'arrêt du fretting, *i.e.* Q et n ne changent pas à l'arrêt du fretting alors que le film passif peut se reconstruire à l'arrêt du fretting, *i.e.* R_p reprend sa valeur initiale.

Les différences entre les valeurs avant fretting et les valeurs moyennes pendant fretting de la résistance de polarisation R_p , et des paramètres du CPE, Q et n , sont aussi analysées en fonction

FIGURE 3.6 : Variation de ΔR_p , ΔQ et Δn en fonction de la force ionique, I

de la force ionique (Figure 3.6). Les termes ΔR_p et Δn correspondent alors à la chute, due au fretting, de R_p et n ; le terme ΔQ correspond à la remontée, due au fretting, de Q .

La diminution de ΔR_p en fonction de la force ionique est à mettre en relation avec la diminution de ΔOCP en fonction de la force ionique : le frottement accentue la dégradation de la couche passive (= chute de R_p), mais celle-ci est déjà altérée pour une concentration élevée en chlorures d'où une valeur de ΔR_p très faible pour les solutions de NaCl 1 mol.L⁻¹.

La remontée du paramètre Q est plus importante lorsque la force ionique augmente. Cela traduit une double couche d'une épaisseur plus faible ou une constante diélectrique plus importante lorsque la concentration en chlorures est importante. Cette augmentation pourrait traduire une déshydratation de la double couche ainsi qu'une diminution des forces d'interaction entre les charges. Cette variation du paramètre Q en fonction de la concentration en chlorures a aussi été observée par Li et al. (2007).

On observe aussi que le terme Δn diminue lorsque la concentration en chlorures augmente. Le paramètre n traduit la rugosité et l'hétérogénéité de la surface. Pour les faibles concentrations en chlorures, la surface n'est pas ou peu endommagée avant la phase de fretting mais seulement durant celle-ci. Pour les fortes concentrations en chlorures, la couche passive commence à être localement dégradée avant la phase de fretting, créant des hétérogénéités à la surface. Le fretting n'augmente que légèrement ces hétérogénéités de surface. Δn est donc plus important pour les faibles concentrations en chlorures.

3.1.3 Variations des grandeurs mécaniques

Lors d'un essai de fretting-corrosion, l'énergie dissipée pendant le frottement E_d est aussi mesurée. Quatre cycles contenant chacun 300 points sont enregistrés tous les 120 cycles. L'énergie

dissipée par cycle, *i.e.* l'aire du cycle, est alors calculée et moyennée sur la durée totale de l'essai. L'évolution du coefficient de frottement $\mu = F_t/F_n$ au cours du temps est aussi enregistrée.

On peut voir sur la Figure 3.7, l'évolution des cycles de fretting, *i.e.* l'énergie dissipée par cycle. On observe une modification progressive de la forme des cycles, puis une stabilisation au cours de l'essai. Cette évolution correspond à la production et l'évolution du 3^{ème} corps dans le contact. L'augmentation progressive de l' E_d au début de l'essai ($\sim 5\,000$ cycles) correspond à la période de rodage et la formation des premières particules du 3^{ème} corps. L' E_d est ensuite quasi constante jusqu'à la fin de l'essai, ce qui correspond à la circulation stabilisée (génération et élimination) des particules du 3^{ème} corps.

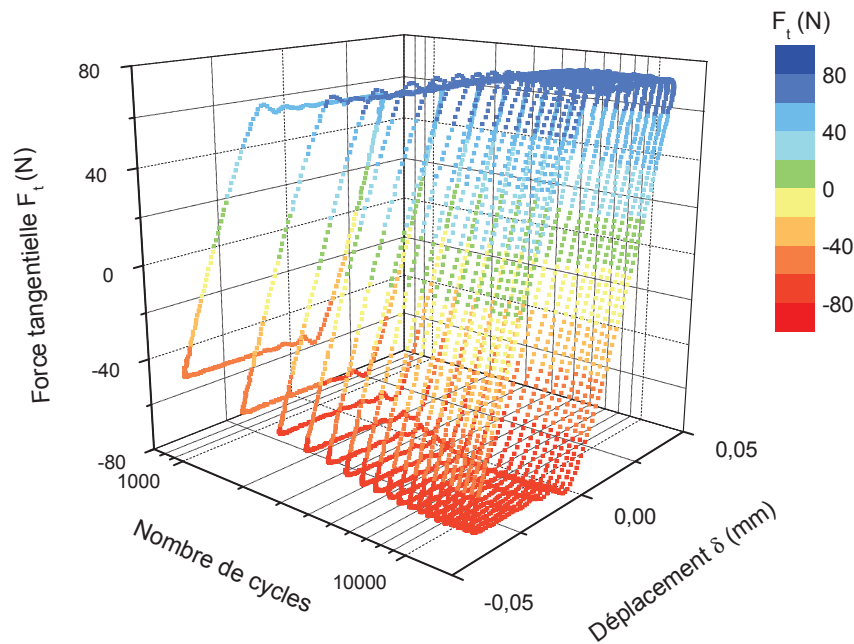


FIGURE 3.7 : Bûche de fretting, essai solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$

Les essais sont réalisés pour deux montages et donc deux compliances différentes (cf. §2.2.2.2). La première série de mesures est effectuée pour une compliance $C_s = 0,07 \mu\text{m.N}^{-1}$ et la seconde pour $C_s = 0,26 \mu\text{m.N}^{-1}$. Le coefficient de frottement ne dépend pas de la compliance et a tendance à diminuer lorsque la concentration en chlorures augmente (Figure 3.8). L' E_d augmente en fonction de la force ionique : on peut alors supposer que l'attraction entre les surfaces est renforcée. Gavaille et Takadoum (2003) ont aussi montré que les forces d'adhésion et de frottement étaient liées et que les charges de surface affectent fortement l'adhésion entre les surfaces mais aussi les forces de frottement.

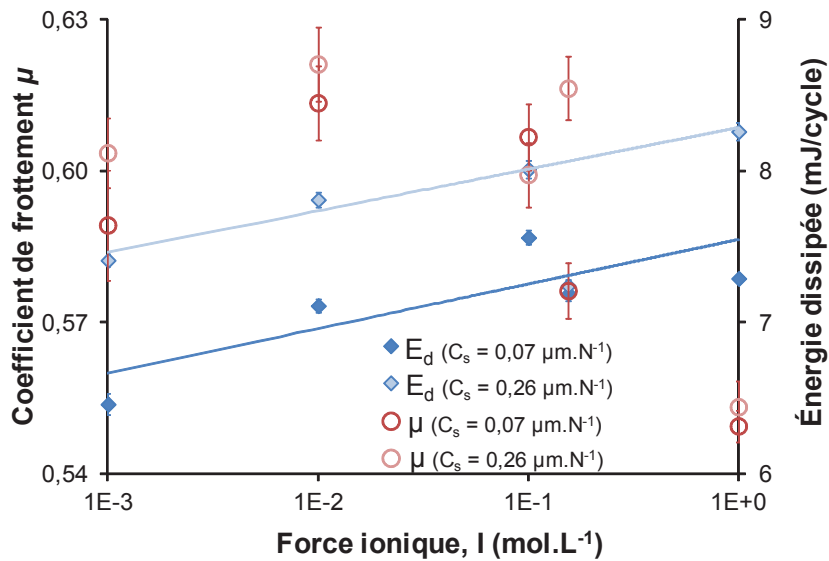


FIGURE 3.8 : Coefficient de frottement μ et énergie dissipée par cycle E_d en fonction de la force ionique

On peut aussi observer que l' E_d pour les essais en solution de Ringer ne suit pas la variation linéaire en fonction de la force ionique. Le comportement du contact est donc différent pour une solution composée de différents ions (Tableau 1.1b). L'attraction entre les surfaces est probablement plus faible pour cette solution.

L'énergie dissipée cumulée, E_{dc} , est l'énergie totale dissipée au cours du frottement : $E_{dc} = \sum E_d$. Celle-ci suit la même variation que l'énergie dissipée par cycle, E_d , en fonction de la force ionique.

3.1.4 Volumes d'usure

Les volumes d'usure des deux échantillons, 316L et PMMA, sont mesurés.

La forme en "W" de la trace d'usure du 316L (Figure 3.9) est caractéristique du fretting-corrosion (Geringer et al., 2005). Elle correspond à une usure plus rapide sur les bords du contact due au couplage galvanique entre la surface extérieure passive et aérée et la zone d'usure anodique désaérée : il y a une aération différentielle entre ces deux surfaces. Par ailleurs, le pH de la zone cathodique devient plus élevé (réduction du dioxygène, $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) et contribue à passiver la surface extérieure au contact. La zone centrale du contact est très peu endommagée : la dissolution métallique est minimale dans cette zone car elle n'est pas en contact avec la solution. La chute ohmique constitue en fait un frein à la corrosion dans la zone centrale du contact (Dabosi, 1994).

L'usure du 316L est due à un couplage galvanique entre la zone d'usure et les surfaces extérieures, conduisant à un phénomène proche de la corrosion caverneuse (Figure 1.44). Dans notre cas, le rapport L/h (Figure 1.43) est faible : L correspond à la profondeur de la trace d'usure,

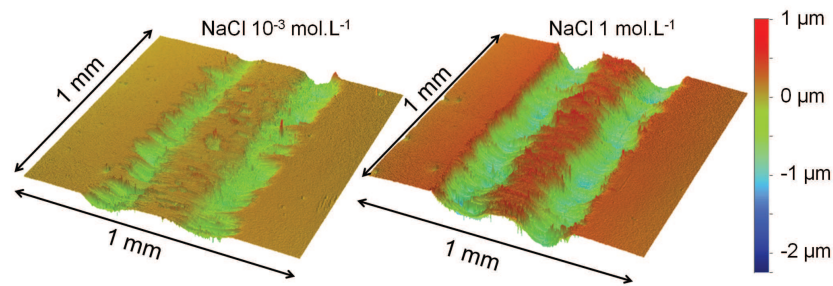


FIGURE 3.9 : Trace d'usure du 316L en forme de "W" après fretting, pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 1 mol.L $^{-1}$, zone de mesure = 1 x 1 mm

soit $L \sim 1 \mu\text{m}$, et h correspond à la largeur d'un sillon du "W", soit $h \sim 200 \mu\text{m}$. On obtient alors le rapport $L/h \sim 0,005$. La caractéristique géométrique de la caverne, *i.e.* L/h élevé, n'est pas vérifiée. Cependant, la zone de contact, due à la force normale appliquée, est une zone confinée. Cette zone confinée empêche alors le renouvellement en dioxygène et conduit à une pile d'aération différentielle entre l'intérieur et l'extérieur du contact. Bien que la condition géométrique d'une caverne ne soit pas vérifiée, la formation d'une zone confinée et l'action du frottement conduisent à des conditions (diminution de la concentration en O_2 et augmentation de la concentration en Cl^- et H^+) proches de celles de la corrosion caverneuse.

On peut aussi remarquer sur la Figure 3.9 que le "W" est beaucoup moins marqué pour une concentration en NaCl de 10^{-3} mol.L $^{-1}$: la profondeur moyenne du "W" est d'environ $0,5 \mu\text{m}$ pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et d'environ $1 \mu\text{m}$ pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$. De plus, la zone centrale du contact est aussi diminuée lorsque la force ionique augmente : elle passe de $200 \mu\text{m}$ pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à $100 \mu\text{m}$ pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$. La vitesse de corrosion est d'autant plus faible que la conductivité de la solution est aussi plus faible (la conductivité de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ est 1 000 fois plus faible que la conductivité de NaCl 1 mol.L $^{-1}$). Les processus de corrosion localisée, *i.e.* dans la zone d'usure, sont stabilisés par l'effet de la chute ohmique.

Pour le PMMA, la forme de la zone d'usure ne dépend pas de la force ionique et est représentée sur la Figure 3.10. Au contraire du 316L, la zone centrale du PMMA est la plus endommagée. L'acier n'étant pas endommagé au centre du contact, le frottement induit une usure préférentielle du PMMA au centre du contact. On peut observer des "renflements" au bord du contact. Ils ont une hauteur de $0,5 - 1 \mu\text{m}$ et correspondent approximativement à la profondeur du "W" du 316L. On peut supposer que cette partie est déformée plastiquement ou est formée à partir de débris de PMMA et d'oxydes métalliques compactés.

L'évolution de ces volumes d'usure en fonction de la force ionique et de l'énergie dissipée cumulée est représentée sur la Figure 3.11. Comme on peut le voir sur la Figure 3.11a, le volume d'usure du PMMA ne dépend pas de la force ionique (test ANOVA, $\alpha = 0,05$). Le volume d'usure du PMMA est aussi tracé en fonction de l'énergie dissipée cumulée (Figure 3.11b). Il n'a pas une forte dépendance avec l'énergie dissipée cumulée : le coefficient de corrélation est inférieur à 0,5.

Contrairement au PMMA, le volume d'usure du 316L dépend de la force ionique (test ANOVA,

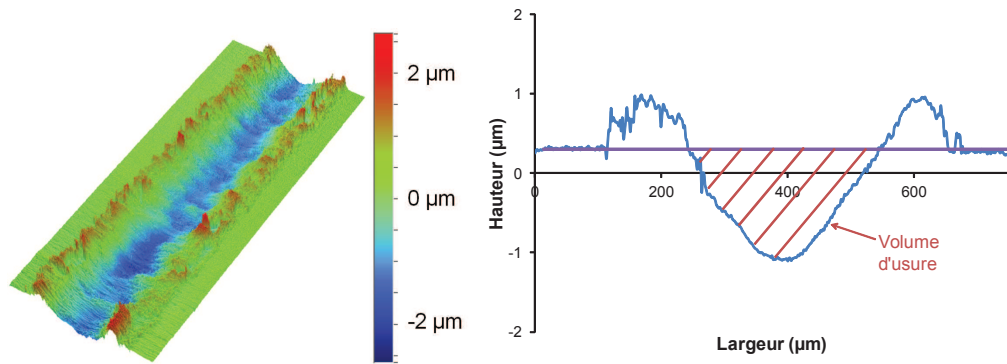


FIGURE 3.10 : Trace d'usure du PMMA, pour une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹, zone de mesure = 0,8 x 2 mm et profil 2D

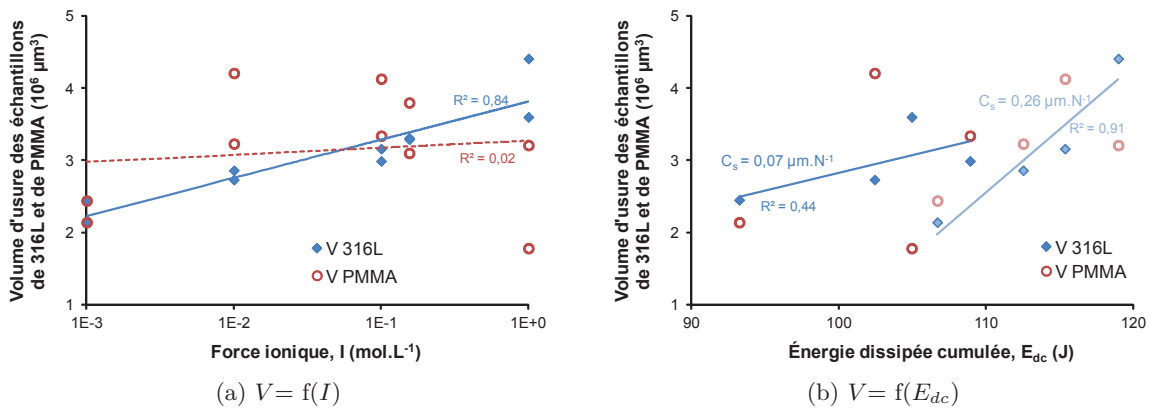


FIGURE 3.11 : Volumes d'usure des échantillons de 316L et de PMMA en fonction de (a) la force ionique et (b) l'énergie dissipée cumulée pour les deux compliances utilisées $C_s = 0,07 \mu\text{m} \cdot \text{N}^{-1}$ et $C_s = 0,26 \mu\text{m} \cdot \text{N}^{-1}$, les essais en solution de Ringer ne sont pas représentés

$\alpha = 0,05$). L'augmentation de la concentration en chlorures augmente l'usure du 316L (Figure 3.11a). La présence de chlorures accélère le risque de corrosion cavernueuse et augmente l'usure du métal (Dabosi, 1994). À quantité égale de métal dissous, l'intérieur de la caverne est d'autant plus acide que la teneur en chlorures de la solution totale est élevée (Turnbull, 1983).

Comme on peut le voir sur la Figure 3.11b, le volume d'usure du 316L dépend aussi de l'énergie dissipée cumulée. L'énergie dissipée participe aux transformations microstructurales (transformation plastique...), aux processus physico-chimiques (oxydation...) et à la création, transformation et éjection du 3^{ème} corps. Tout mécanisme dégradant est associé à une énergie dissipée (Fouvry et Kapsa, 2001). Cette dépendance a déjà été démontrée à sec : $V_{316L} = \alpha_v E_{dc} + \beta_v$ où α_v est le coefficient d'usure énergétique et β_v , la valeur résiduelle (Fouvry et al., 1997). Cependant, on peut voir que le coefficient α_v dépend de la compliance du montage. On peut donc en conclure

que l'usure du 316L est pilotée par la corrosion bien que la corrélation entre l' E_{dc} et le volume d'usure du 316L montre qu'une part de la dégradation est due à l'usure mécanique. Par ailleurs, l'amplitude des valeurs de l' E_{dc} est seulement d'environ 20 J. Des essais à E_{dc} plus faible seraient nécessaires pour confirmer cette dépendance.

3.1.5 Observations

3.1.5.1 Observations *ex situ* : MEB et AFM

Les premières observations réalisées sont des observations MEB. On peut voir sur la Figure 3.12, les zones d'usure pour les deux forces ioniques extrêmes : 10^{-3} et 1 mol.L^{-1} , au centre de la zone d'usure (Figure 3.12a) et au creux du "W" (Figure 3.12b). Peu de différences sont observées pour ces deux forces ioniques. La principale dégradation observable est une dégradation par rayures : l'usure est une usure abrasive. Pour l'essai à NaCl 1 mol.L^{-1} , on peut remarquer un dépôt dans le creux du "W" : ce dernier correspond probablement à l'accumulation de produits de corrosion dans le contact. D'après la Figure 3.9, on a bien une dégradation plus importante dans le creux du "W" pour la concentration en chlorures la plus élevée. Cette dégradation plus importante serait donc due à une usure corrosive plus importante.

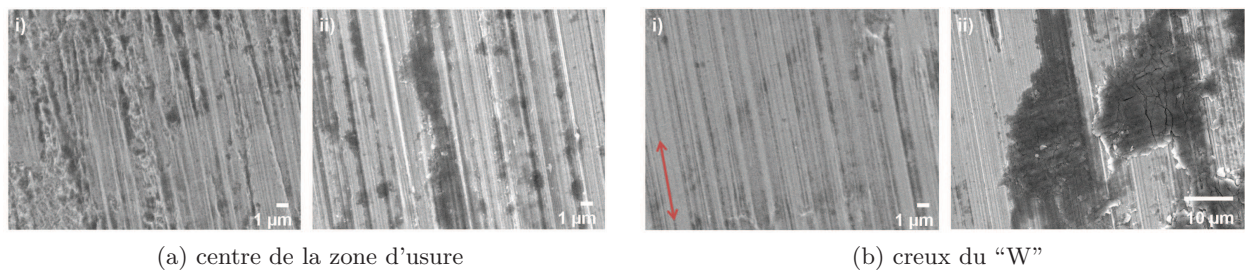


FIGURE 3.12 : Images MEB-FEG du 316L, i) NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et ii) NaCl 1 mol.L^{-1} ; la flèche indique le sens du fretting

Pour le PMMA, le volume d'usure ne dépend pas de la force ionique (Figure 3.11a). La dégradation observée au MEB est similaire pour les deux forces ioniques extrêmes (Figure 3.13a et b) : on observe des débris de l'ordre du micromètre. Contrairement au 316L, aucune rayure mécanique n'est observée. Le mécanisme de dégradation semble être une déformation plastique. En effet, au profilomètre optique, un renflement est observé au bord du contact et comme on peut le voir sur la Figure 3.13c, le faciès de dégradation, perpendiculaire au sens de frottement, semble être dû à une déformation plastique. Sur la Figure 3.13d, on peut voir la limite entre la zone usée et la zone non usée. On observe le 3^{ème} corps dans la zone de contact, puis la génération de débris à la limite de la zone non usée. Le 3^{ème} corps semble former une couche adhérente à la surface du PMMA.

Les observations AFM sont effectuées dans et à l'extérieur de la zone d'usure (Figure 2.25). Les

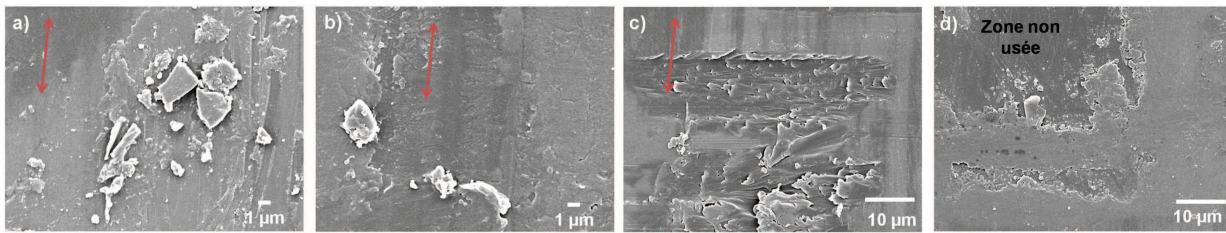


FIGURE 3.13 : Images MEB-FEG du PMMA, au centre de la zone d'usure pour a) $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ b) et c) $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et d) au bord de la zone d'usure pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$; les flèches indiquent le sens du fretting

mesures dans la zone d'usure, *i.e.* i) dans le creux du “W” et ii) au centre de la zone d'usure, sont reportées sur la Figure 3.14. Dans le creux du “W”, quelle que soit la force ionique, la dégradation est quasi similaire : les rainures dues au frottement sont visibles mais on observe aussi un état de surface plus “aléatoire” dû à la corrosion. Le profil 2D et la rugosité sont différents suivant la force ionique (Figure 3.14c) : pour $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $R_a = 19,4 \text{ nm}$ et pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $R_a = 42,1 \text{ nm}$. Les images AFM nous donnent plus d'informations que les observations MEB : de manière plus locale, on montre que la dégradation due à la corrosion est plus importante pour une force ionique plus élevée. Cela est corrélé à une valeur d' E_{mf} plus faible et un volume d'usure plus élevé pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les images AFM confirment que la corrosion intervient dans le phénomène de dégradation du 316L.

Au centre de la zone d'usure, la dégradation n'est pas la même suivant la force ionique. Pour $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la dégradation est bien différente au centre ou dans le creux du “W”. Au centre de la zone d'usure, la dégradation est principalement mécanique : les rainures et débris observés confirment que la dégradation est due au frottement. La rugosité est aussi bien plus faible au centre de la zone d'usure, $R_a = 7,1 \text{ nm}$ (surface polie, $R_a = 2,6 \text{ nm}$). Pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, la dégradation au centre de la zone d'usure et au creux du “W” est similaire. La rugosité est même légèrement plus élevée, $R_a = 53,3 \text{ nm}$. Comme on a pu le voir sur la Figure 3.9, le “W” est plus marqué pour une forte concentration en chlorures. La dégradation par la corrosion est donc plus importante.

L'inertie biologique d'un matériau est relative : un matériau solide peut être totalement biocompatible alors qu'en forme de poudre, ce même matériau entraîne une réaction des tissus (Cohen, 1959). C'est pourquoi, hors de la zone d'usure, la répartition en taille des particules est observée grâce à l'AFM. En effet, à l'aide du logiciel SPIP™, le nombre et le diamètre des particules sont extraits à partir des images AFM. Le diamètre, diamètre d'Heywood, est exprimé comme le diamètre d'un cercle ayant une aire équivalente à l'aire de la particule : $D = \sqrt{(4/\pi) * \text{aire}}$.

Aucune tendance sur la répartition des particules en fonction de la distance à la zone d'usure n'est observée en fonction de la force ionique. Les zones analysées ont des tailles différentes, c'est pourquoi la répartition du pourcentage de particules par unité de surface en fonction de leur diamètre est étudiée (Figure 3.15).

La répartition des particules est quasiment identique en fonction de la force ionique. Plus de

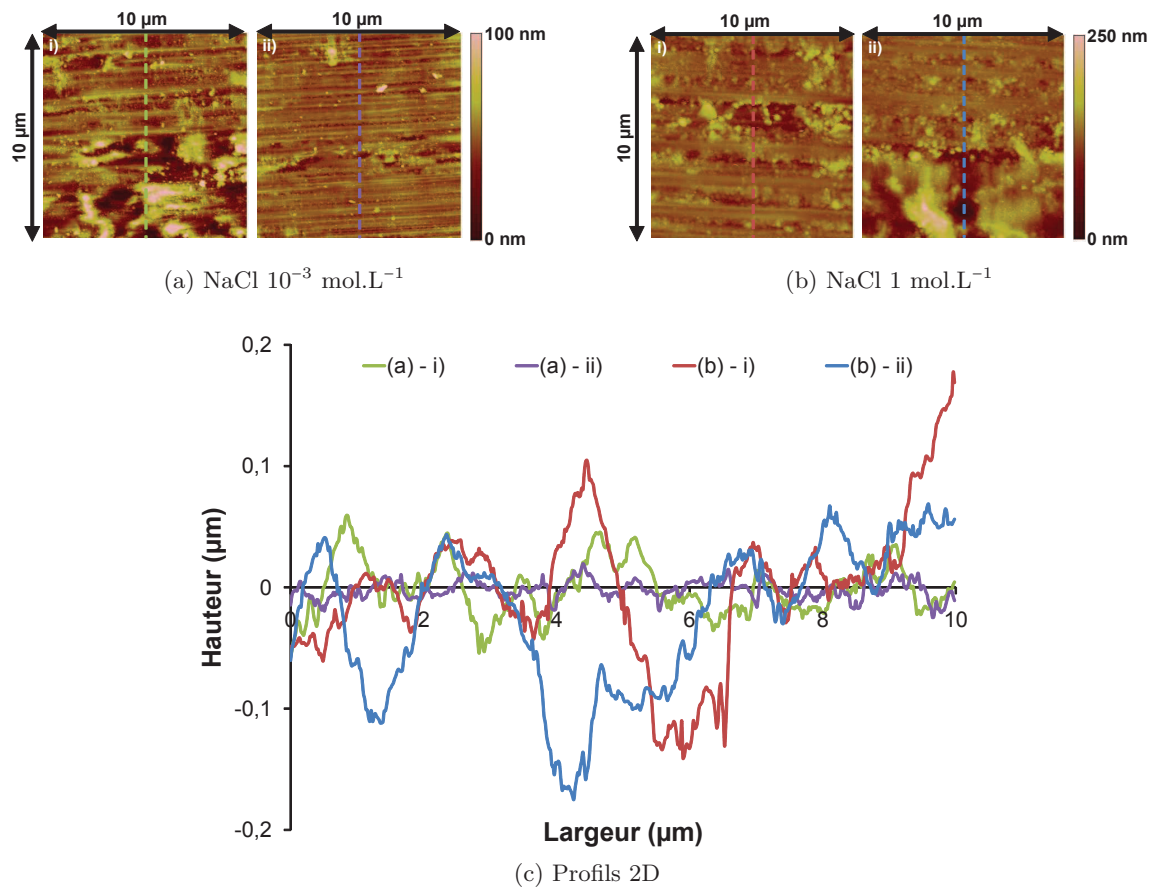


FIGURE 3.14 : Images AFM du 316L $10 \times 10 \mu\text{m}$ i) au creux du “W” et ii) au centre de la zone d’usure pour (a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et (b) 1 mol.L $^{-1}$; (c) profils 2D perpendiculaires au sens de frottement

80 % des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm (81 % pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 87 % pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$). À notre connaissance, aucune particule de PMMA de cette taille n’a été observée *in vivo* ou *in vitro*, mais Lapcikova et al. (2009) ont montré que *in vivo*, les débris de UHMWPE ont un diamètre moyen de 20 nm et que 80 % des débris ont un diamètre compris entre 15 et 30 nm. Plusieurs études sont réalisées sur la réaction des tissus aux particules de UHMWPE car ces particules sont la principale cause d’ostéolyse. Cependant, ces débris doivent avoir une “taille critique”, entre 0,3 et $10 \mu\text{m}$, pour pouvoir entraîner la production de médiateurs ostéolytiques par les macrophages (Green et al., 1998). En supposant que les particules de PMMA et d’UHMWPE ont les mêmes effets sur les cellules, on peut penser que les particules de PMMA observées, ayant un diamètre inférieur à la “taille critique”, ne seraient pas néfastes pour celles-ci.

L’AFM nous permet aussi d’observer les piqûres de corrosion. Peu de piqûres sont observées sur les images AFM. Pour la solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, on observe 0,003 piqûres/ μm^2 , d’une profondeur de 10 nm. Pour la solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$, on observe 0,013 piqûres/ μm^2 , d’une

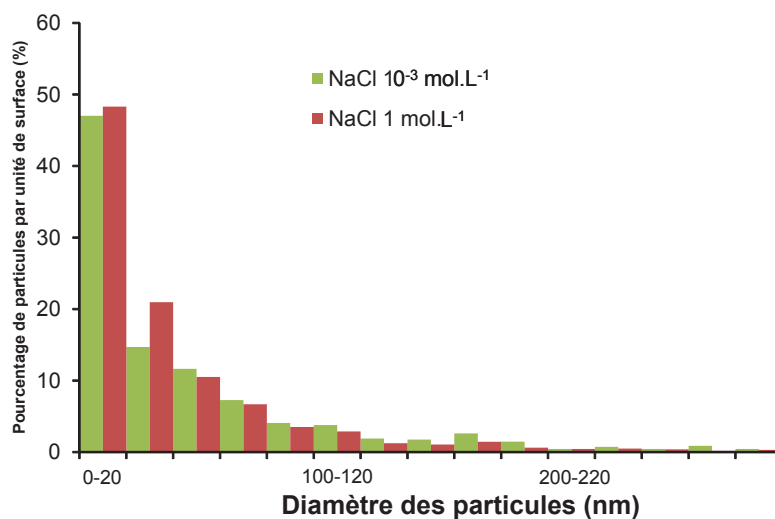


FIGURE 3.15 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre, hors de la zone d’usure profondeur comprise entre 5 et 25 nm (Figure 3.16). Malgré le fait qu’aucune tendance ne peut être démontrée, les piqûres sont légèrement plus profondes pour NaCl 1 mol.L⁻¹ : les surfaces analysées sont trop petites pour pouvoir déterminer une relation entre la profondeur des piqûres et la concentration en chlorures. Cependant, les observations semblent être en accord avec les résultats obtenus par Malik et al. (1992) : “le nombre et la profondeur des piqûres augmentent avec la concentration en chlorures”.

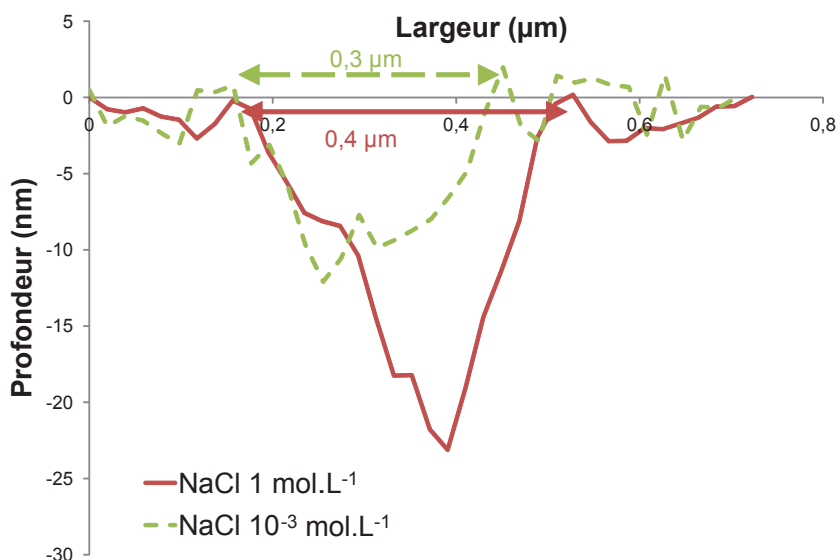


FIGURE 3.16 : Profil de deux piqûres de corrosion, hors de la zone d’usure, pour les solutions de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ et NaCl 1 mol.L⁻¹

3.1.5.2 Observations *in situ* : caméra

La caméra placée au-dessus du contact permet l'enregistrement, en temps réel, de la dégradation. La Figure 3.17 montre les images tirées d'un film pour un essai dans une solution de NaCl 1 mol.L^{-1} . On observe la zone d'usure, d'une largeur de $500 \mu\text{m}$. La zone de contact initiale a une largeur d'environ $400 \mu\text{m}$. Le déplacement imposé et la dégradation du contact entraînent donc une augmentation de la largeur de contact. On observe l'augmentation du nombre de débris en fonction du temps. Ces derniers sont plutôt concentrés au bord du contact, participant ainsi au 3^{ème} corps, puis sont éjectés hors du contact.

La forme d'usure en "W" du 316L est aussi observée : on peut voir que la zone centrale du contact est plus foncée que les bords du contact. Cette zone centrale correspond à la zone peu usée. Dans les creux du "W", on peut observer une accumulation des débris.

On peut aussi observer des bulles de gaz. Dans le contact, la concentration en dioxygène est quasiment nulle, la réaction cathodique est donc la réduction des ions H^+ , *i.e.* $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$. Les bulles de gaz observées seraient donc des bulles de dihydrogène. Sawford et al. (2002) ont montré que l'injection de dioxygène dans la crevasse entraînait une remontée immédiate de l'OCP et l'arrêt du dégagement de dihydrogène. Comme on a pu le voir sur la Figure 3.2, l'OCP diminue au cours de l'essai et le dégagement gazeux, inexistant au début du frottement, ne s'arrête pas durant l'essai. Le phénomène de confinement et donc de corrosion cavernueuse est bien présent au bord du contact, provoquant ainsi la trace d'usure en "W".

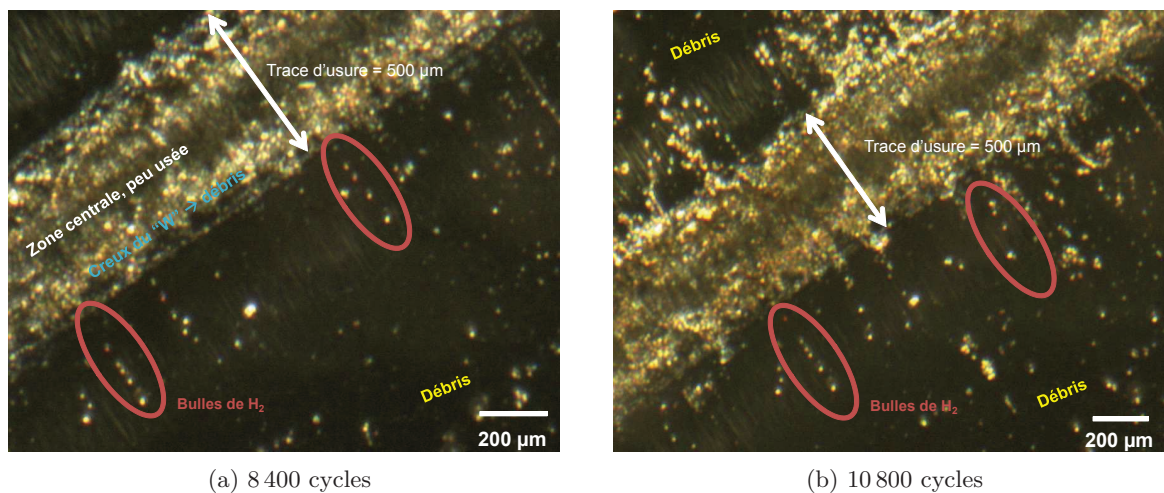


FIGURE 3.17 : Images *in situ* du contact, (a) à 8 400 cycles et (b) à 10 800 cycles

3.2 Influence d'une protéine, l'albumine

L'albumine est très généralement utilisée comme protéine modèle dans plusieurs domaines de recherche. Sa structure et ses propriétés sont en effet bien connues. De plus, l'albumine est la protéine majoritairement présente dans le liquide physiologique. Sa concentration est d'environ 20 g.L^{-1} . Afin de déterminer le rôle de l'albumine, plusieurs concentrations en albumine seront étudiées : 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1} pour toutes les forces ioniques et 10 g.L^{-1} pour la solution de NaCl 1 mol.L^{-1} .

3.2.1 Interactions protéine-surface

Le comportement des protéines à la surface d'un matériau dépend des propriétés des protéines et de la surface du matériau.

Les propriétés des protéines qui entrent en jeu sont :

- leur taille : plus une protéine est grande, plus elle aura de sites de contact pour interagir avec la surface ;
- leur charge : une protéine s'adsorbe plus facilement lorsqu'elle est proche de son point isoélectrique ;
- leur stabilité : moins une protéine est stable, plus elle pourra s'étendre et aura de sites de contact pour interagir avec la surface ;
- leur rapidité de déploiement : plus une protéine se déploie facilement, plus elle pourra former rapidement des contacts avec la surface.

Les propriétés des surfaces qui entrent en jeu sont :

- leur topographie : la rugosité augmente l'aire réelle de la surface susceptible d'interagir avec les protéines ;
- leur composition : les interactions protéine-surface dépendent des forces intermoléculaires et donc de la composition chimique de la surface ;
- leur hydrophobicité : les surfaces hydrophobes ont tendance à lier plus de protéines ;
- leur hétérogénéité : les protéines interagissent différemment suivant la région de la surface ;
- leur potentiel : le potentiel influence la distribution des charges à la surface du matériau et des ions à l'interface métal-solution. Les interactions électrostatiques entre les protéines et le matériau sont aussi modifiées.

La désorption des molécules est pratiquement irréversible, à moins d'une augmentation importante de la force ionique ou une diminution du pH.

Dans la bibliographie, l'effet des protéines sur les phénomènes de corrosion peut être positif, négatif ou nul. Les matériaux et solutions utilisés influent beaucoup sur le rôle des protéines sur la corrosion. Clark et Williams (1982) ont par exemple montré que la corrosion de l'aluminium et du titane est inchangée par la présence de protéines (albumine et fibrinogène). En présence de protéines, la corrosion du chrome et du nickel augmente légèrement, alors que la corrosion du cobalt et du cuivre augmente beaucoup. Dans le cas du molybdène, la corrosion est inhibée par

les protéines.

Williams et al. (1988) ont montré que les protéines augmentent la corrosion du 316L et du titane, mais n'ont pas d'effet sur l'alliage de titane Ti-6Al-4V. En fretting, les protéines diminuent la corrosion du 316L mais ont un effet opposé pour le titane et le Ti-6Al-4V.

3.2.2 Variations des grandeurs électrochimiques

3.2.2.1 Potentiel libre (OCP)

Sans albumine, le potentiel libre pendant fretting, E_{mf} , dépend de la force ionique (Figure 3.4a). La Figure 3.18 représente l'évolution de E_{mf} en fonction de la force ionique pour plusieurs concentrations en albumine : 0, 1, 10 et 20 g.L^{-1} .

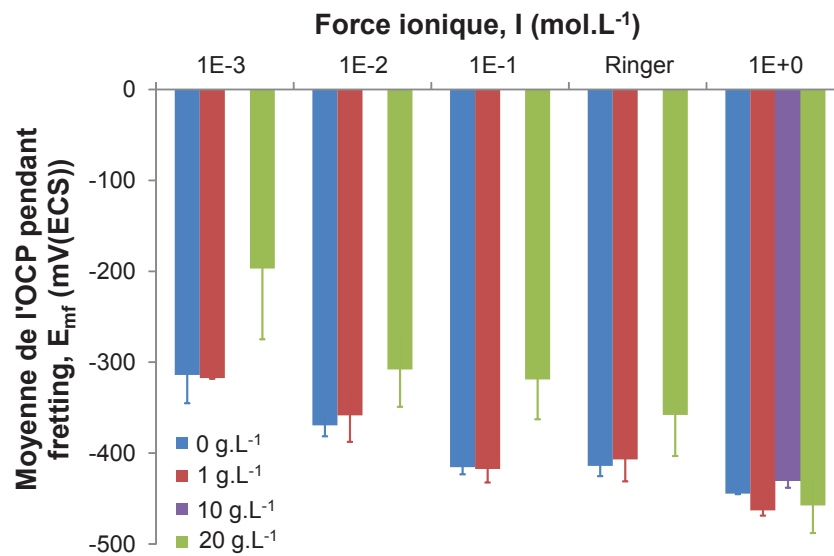


FIGURE 3.18 : Moyenne de l'OCP pendant fretting, E_{mf} , en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

Le rôle de l'albumine ne semble pas être similaire pour toutes les forces ioniques. À 1 g.L^{-1} , l'albumine n'a aucune influence sur E_{mf} (test ANOVA, $\alpha = 0,05$). À 20 g.L^{-1} , le comportement est différent. Pour les concentrations en chlorures faibles, E_{mf} est plus élevé alors que pour les concentrations en chlorures plus importantes, en particulier pour NaCl 1 mol.L^{-1} , E_{mf} est le même quelle que soit la concentration en albumine. À concentration élevée en albumine, il semble que la destruction du film passif soit moins sévère. Cependant, l'écart-type sur E_{mf} est aussi plus important pour la concentration en albumine de 20 g.L^{-1} . L'effet de l'albumine est difficile à évaluer à partir des mesures d'OCP. Omanovic et Roscoe (1999) ont en effet montré qu'à potentiel libre, dans une solution de PBS, l'adsorption de l'albumine à la surface de l'acier inoxydable entraînait une augmentation de la dissolution métallique, *i.e.* une diminution de l'OCP en présence d'albumine. Valero Vidal et Igual Muñoz (2008) ont montré que l'albumine, pour le

316L dans une solution de NaCl $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$, ne modifiait pas la valeur de l'OCP, mais avait de l'influence sur la résistance de polarisation. L'effet de l'albumine sur les différents éléments du circuit $R_{sol}(CPE//R_p)$, et en particulier sur la résistance de polarisation, est alors étudié.

3.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Afonso et al. (2008) ont montré que l'albumine sérique bovine dans une solution de NaCl à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et à 37 °C stoppait la dissolution anodique du chrome et diminuait la dissolution du fer d'un acier inoxydable UNS S31254. Valero Vidal et Igual Muñoz (2008) ont étudié le rôle de l'albumine sur l'acier inoxydable 316L et l'alliage de CoCrMo dans une solution de NaCl à $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ et à 37 °C . La concentration d'albumine utilisée est de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Ils ont montré que pour le 316L, l'albumine ne modifie pas les valeurs de l'OCP alors que pour l'alliage de CoCrMo, les valeurs de l'OCP diminuent fortement en présence d'albumine. Le rôle de l'albumine est donc fortement modifié en fonction du matériau.

Dans notre cas, sans fretting, la valeur de l'OCP avant fretting, E_{avf} , n'est en effet pas modifiée (Figure 3.19). Il a aussi été démontré que l'albumine a tendance à diminuer la résistance de polarisation et à augmenter le paramètre Q du CPE. Clark et Williams (1982) ont fait l'hypothèse que l'albumine peut arracher du métal déjà oxydé de la couche passive, laissant la surface du métal sans protection et donc sensible à la corrosion. Dans notre cas, la résistance de polarisation a plutôt tendance à augmenter en présence d'albumine, en particulier à 20 g.L^{-1} (Figure 3.19). Pour le paramètre Q , aux faibles concentrations en chlorures, l'albumine n'a aucune influence sur ce dernier (Figure 3.19a et b), alors qu'aux fortes concentrations en chlorures, il aurait plutôt tendance à diminuer (Figure 3.19c et d). Le paramètre n augmente légèrement lorsque la concentration en albumine est de 20 g.L^{-1} . L'albumine aurait donc tendance à augmenter les hétérogénéités à la surface du 316L.

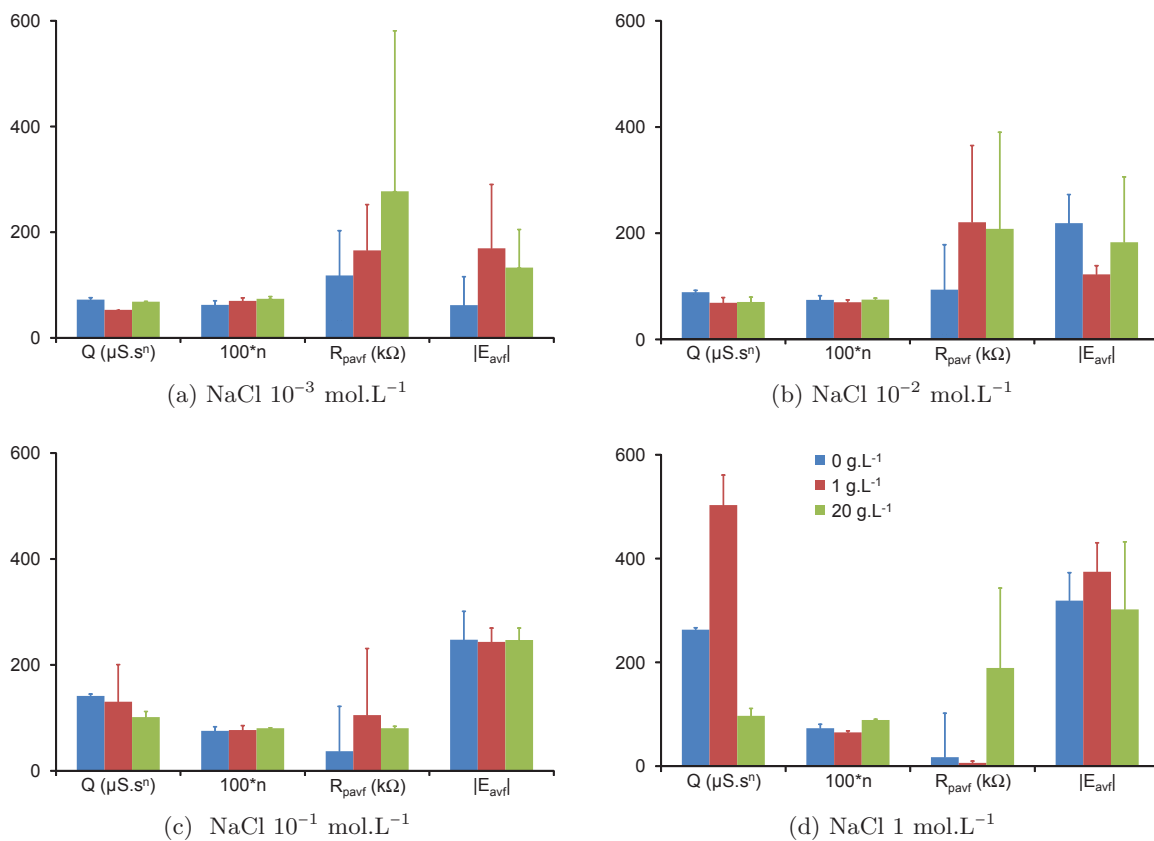


FIGURE 3.19 : Valeurs des paramètres du CPE, Q et n , de la résistance de polarisation, R_{pavf} et de l'OCP, E_{avf} , avant le fretting pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , et 20 g.L^{-1}

La résistance de polarisation moyenne pendant fretting est calculée pour les concentrations en albumine de 0, 1, 10 et 20 g.L^{-1} (Figure 3.20). Malgré un écart-type important, probablement dû aux conditions non stables des mesures d'EIS, on peut observer une augmentation de la résistance de polarisation moyenne en fonction de la concentration en albumine, quelle que soit la valeur de la force ionique. Cela nous permet de mettre en avant deux points : la résistance de polarisation est une valeur plus pertinente que l'OCP et l'albumine aurait un effet protecteur sur la corrosion.

Dans la littérature, aucune mesure d'EIS pendant fretting ou frottement n'a été effectuée pour du 316L, en présence ou non d'albumine. Seuls Valero Vidal et Igual Muñoz (2008) ont montré que le rôle de l'albumine dépendait fortement des solutions et des matériaux utilisés.

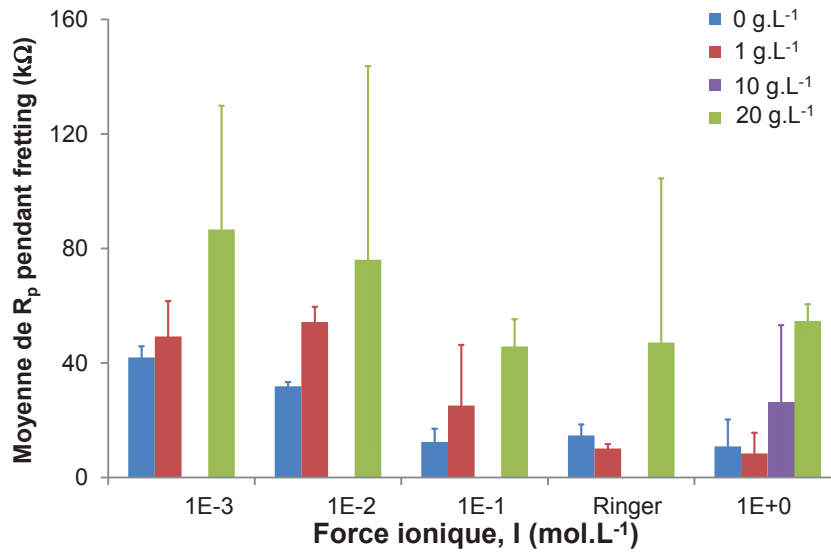


FIGURE 3.20 : Moyenne de la résistance de polarisation pendant fretting, R_p , en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

3.2.3 Variations des grandeurs mécaniques

Les variations d'énergie dissipée et du coefficient de frottement en fonction de la force ionique et de la concentration en albumine sont représentées sur la Figure 3.21.

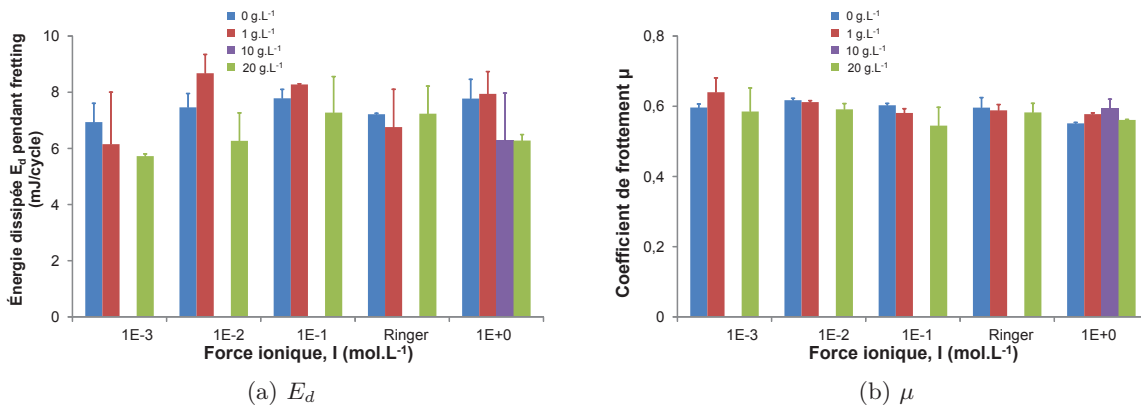


FIGURE 3.21 : Variation de (a) l'énergie dissipée, E_d et (b) du coefficient de frottement, μ en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

L' E_d ne varie pas en fonction de la concentration en albumine (test ANOVA, $\alpha = 0,05$). Cependant, on peut voir que l' E_d est légèrement plus faible lorsque la concentration en albumine

est de 20 g.L^{-1} (Figure 3.21a). Cela correspondrait à une dégradation des matériaux en contact légèrement plus faible lorsque la concentration en albumine augmente. Le coefficient de frottement ne varie pas en fonction de la concentration en albumine (Figure 3.21b). Hiromoto et Mischler (2006) ont étudié le rôle de l'albumine pendant un essai de fretting-corrosion entre un alliage de Ti-6Al-4V et de l'alumine, en solution saline à pH tamponné, à $37 \text{ }^\circ\text{C}$ et contenant 1 g.L^{-1} d'albumine. Ils ont aussi démontré que l'albumine n'avait pas d'influence sur le coefficient de frottement.

3.2.4 Volumes d'usure

Hiromoto et Mischler (2006) ont aussi montré que l'albumine n'avait pas d'influence sur les volumes d'usure des matériaux. En effet, pour une concentration de 1 g.L^{-1} , les volumes d'usure du 316L et du PMMA ne sont pas modifiés (Figure 3.22). Cependant, pour une concentration en albumine de 20 g.L^{-1} , les volumes d'usure du 316L diminuent et ceux du PMMA augmentent. On peut aussi observer un écart-type plus important pour les essais en présence d'albumine.

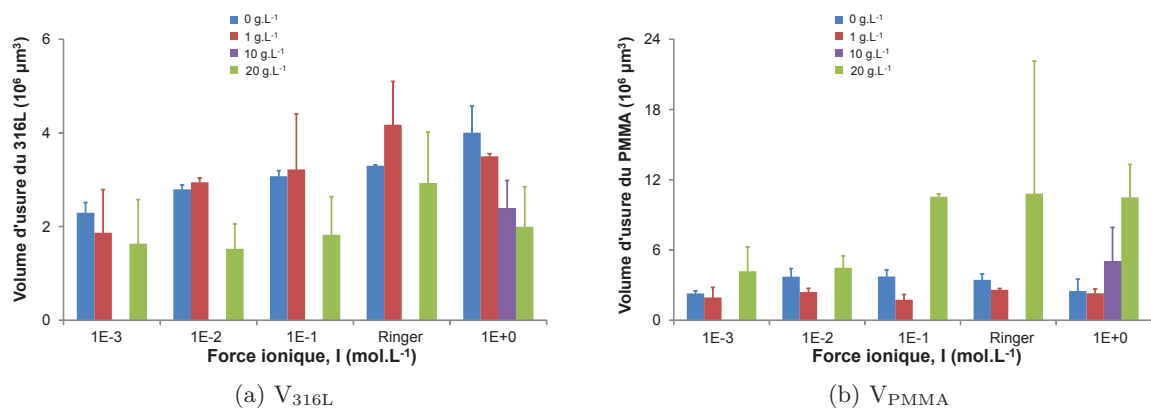


FIGURE 3.22 : Volumes d'usure du (a) 316L et (b) du PMMA en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

La concentration en protéines a une grande influence, dans la plupart des couples de frottement utilisés pour les implants orthopédiques, sur le frottement et l'usure (Majumdar et al., 2008). Dans le cas particulier d'un contact métal-polymère, acier inoxydable avec un revêtement de TiN-UHMWPE, l'usure du polymère est plus faible en présence d'albumine (4 g.L^{-1}) (Gispert et al., 2007). L'albumine adsorbée à la surface formerait une couche protectrice et réduirait les interactions entre les deux surfaces en contact. Cela diminuerait l'usure du polymère. Au contraire, dans le cas d'un contact "Si₃N₄ bioglass composite-nanocrystalline diamond coated Si₃N₄", l'usure est plus importante en présence d'albumine (Amaral et al., 2007). L'adsorption des protéines entraîne la mise en place d'un régime de lubrification mixte, où seulement quelques aspérités sont en contact. Les contraintes de contact plus importantes conduisent à une usure plus

importante. L'usure en présence d'albumine semble largement dépendre des propriétés du couple de frottement, ainsi que des tensions superficielles entre la solution et les matériaux. Une usure plus importante en présence d'albumine pourrait être due à un régime de lubrification mixte, *i.e.* des zones où le contact se fait entre les deux matériaux et des zones où le fluide empêche le contact direct entre les deux matériaux.

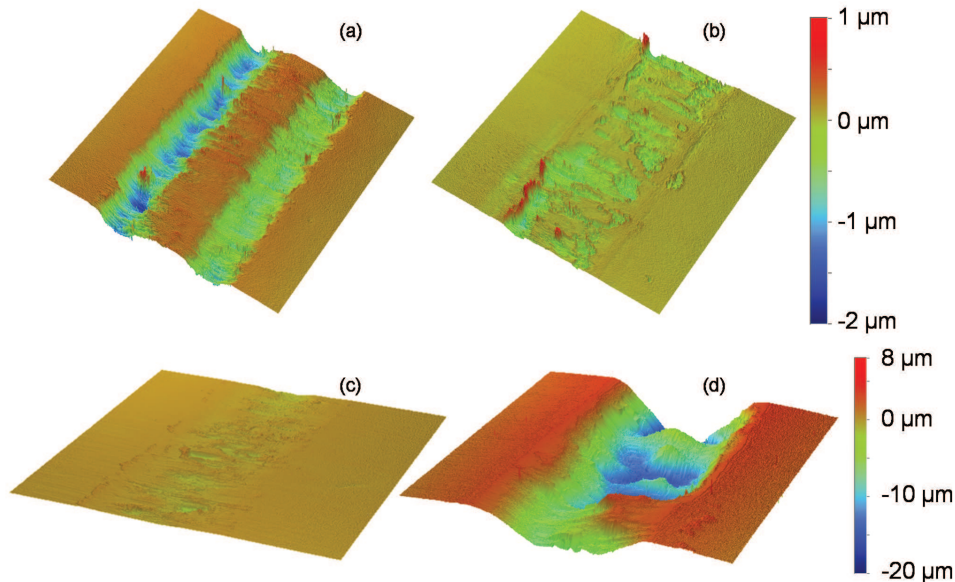


FIGURE 3.23 : Trace d'usure (1 x 1 mm) pour une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹, (a) 316L et 0 g.L⁻¹ d'albumine, (b) 316L et 20 g.L⁻¹ d'albumine, (c) PMMA et 0 g.L⁻¹ d'albumine et (d) PMMA et 20 g.L⁻¹ d'albumine

Comme on peut le voir sur la Figure 3.23, les traces d'usure du 316L et du PMMA sont largement différentes, en présence ou non d'albumine. Pour le 316L, la forme en "W" caractéristique du fretting-corrosion n'est pas visible en présence d'albumine. La profondeur maximale est bien sur les bords du contact, mais on peut voir une répartition assez hétérogène de l'usure sur toute la zone usée. La forme en "W" est principalement due au phénomène de corrosion, mécanisme proche de la corrosion cavernueuse. Cette forme d'usure en présence d'albumine traduirait donc un phénomène d'inhibition de corrosion.

Pour le PMMA, en présence d'albumine, le volume d'usure est jusqu'à 5 fois plus important (Figure 3.23c et d). En présence d'albumine, celle-ci peut s'adsorber à la surface des matériaux et entraîner un régime de lubrification mixte. Cela engendrerait une usure adhésive, avec le détachement de grosses particules de PMMA et donc une accélération de sa dégradation. Sans albumine, la dégradation serait due à une usure abrasive : débris d'oxydes et de PMMA qui dégradent le PMMA (rayures). Ces mécanismes d'usure correspondent à ceux déterminés par Gispert et al. (2007) pour le couple de frottement acier inoxydable avec un revêtement de TiN-UHMWPE.

3.2.5 Observations

3.2.5.1 Observations *ex situ* : MEB et AFM

Gispert et al. (2007) ont montré que pour le couple de frottement acier inoxydable avec un revêtement de TiN-UHMWPE, la présence d'albumine engendrait une usure adhésive, alors que sans albumine, l'usure est abrasive. L'usure adhésive a seulement été observée sur le polymère puisque l'acier, protégé grâce au revêtement de TiN, ne subit aucune dégradation mécanique due au frottement.

Dans notre cas, l'usure abrasive est observée sans albumine (Figure 3.12) et l'usure adhésive est observée en présence d'albumine. On peut le voir sur la Figure 3.24 où l'on observe des rayures et l'arrachement de certaines zones. Dû aux aspérités, le contact réel entre les deux matériaux n'est pas parfait. Le contact local entre les aspérités entraîne une déformation plastique de ces dernières. Selon les propriétés des matériaux et des jonctions, il y aura production de débris, transfert d'un matériau sur l'autre et/ou arrachement des matériaux. Dans le cas d'une jonction résistante, on pourra observer qu'une grande quantité du matériau mou sera enlevée et qu'une partie du matériau dur sera arrachée (Blouet, 1978). En présence d'albumine, le volume d'usure du PMMA, matériau mou, est 5 fois plus important que sans albumine et on peut observer un arrachement de 316L, matériau dur. En présence d'albumine, l'usure est donc adhésive et la jonction entre les deux matériaux est résistante.

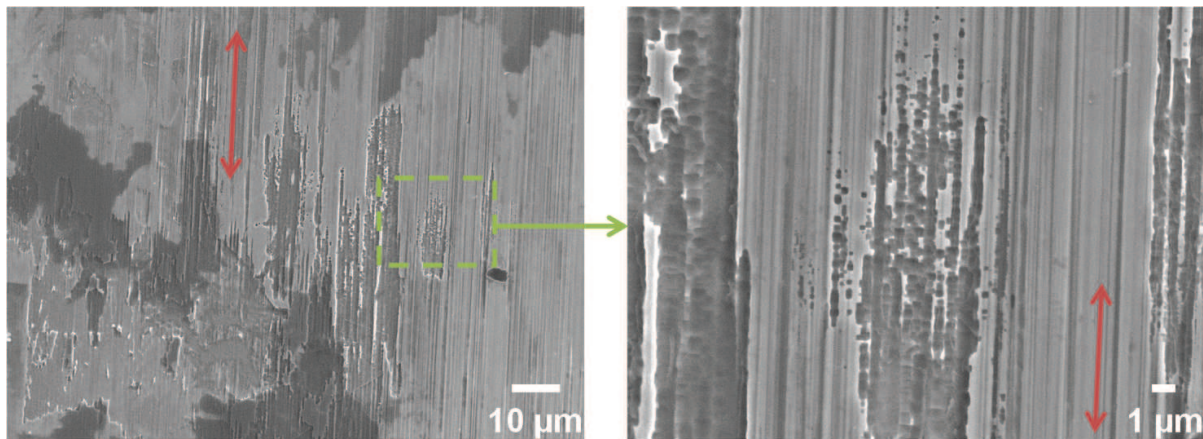


FIGURE 3.24 : Images au MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L^{-1} et 20 g.L^{-1} d'albumine, les flèches indiquent le sens de frottement

Sur la Figure 3.25a, on peut voir que dans la zone d'évacuation des débris à l'extérieur de la zone d'usure (image i), l'albumine s'est adsorbée à la surface du 316L. On observe aussi quelques particules de PMMA (particules blanches) de quelques μm de diamètre. Sur l'image ii, on peut identifier la limite entre la zone d'usure, *i.e.* nombreuses rayures, et la zone d'éjection des débris (ligne pointillée rouge). La zone entre les lignes pointillées bleues correspond au dépôt de

l'albumine ou à l'agglomération de débris et de l'albumine. Cette zone pourrait confirmer le gradient de pH à l'extérieur de la zone de contact (Geringer, 2005). L'albumine n'a en effet pas les mêmes propriétés en fonction du pH (cf. § 3.3.2). Pour une concentration en chlorures plus faible (Figure 3.25b), on observe l'adsorption de l'albumine au centre de la zone d'usure. Celle-ci a une forme plutôt allongée. Cela informe de la modification du pH dans la zone d'usure : la forme allongée de l'albumine correspond à des pH acides (Carter et Ho, 1994).

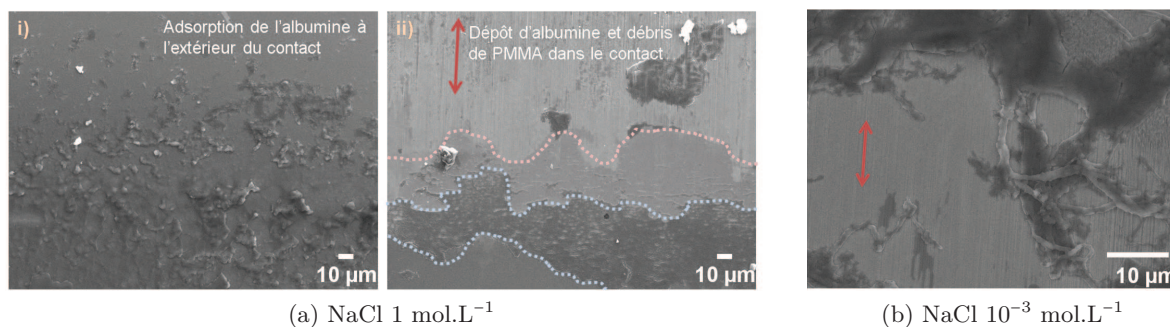


FIGURE 3.25 : Images au MEB-FEG du 316L pour un essai (a) en solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹ d'albumine, i) à l'extérieur de la zone d'usure et ii) à la limite de la zone d'usure et (b) en solution de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹ d'albumine au centre de la zone d'usure ; les flèches indiquent le sens de frottement

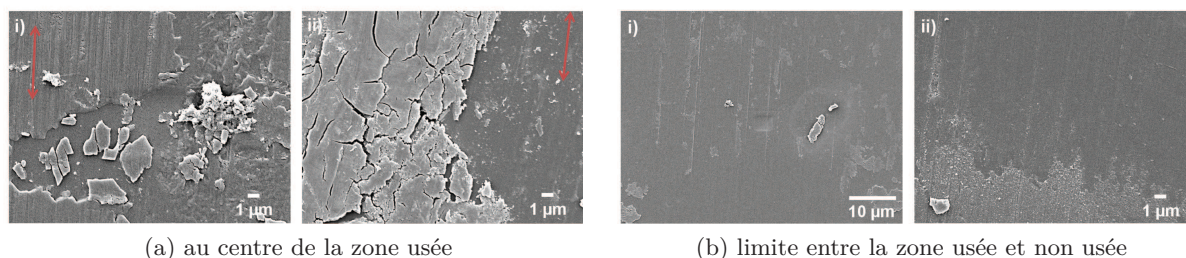


FIGURE 3.26 : Images au MEB-FEG du PMMA (a) au centre de la zone usée et (b) à la limite entre la zone usée et non usée pour un essai i) en solution de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹ d'albumine, ii) en solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹ d'albumine ; les flèches indiquent le sens de frottement

Pour le PMMA, on observe des plaques (Figure 3.26a) au centre de la zone usée, quelle que soit la force ionique. Cette dégradation s'approche d'une usure adhésive due à la présence d'albumine. L'albumine, présente dans le 3^{ème} corps, favorise le détachement du PMMA par plaques et donc l'usure adhésive. À la limite entre la zone usée et la zone non usée (Figure 3.26b), on observe la zone d'évacuation des débris. Celle-ci est un peu plus importante pour une concentration en

NaCl de 1 mol.L^{-1} . Les débris observés ont une taille inférieure au micromètre. Contrairement au 316L, l'albumine n'est pas observée à la surface du PMMA.

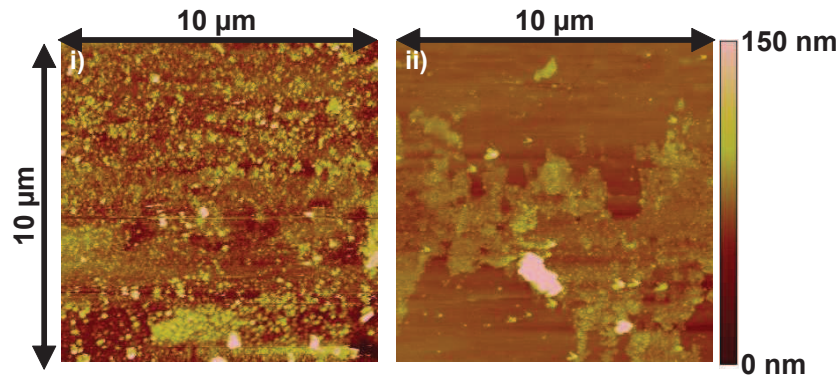


FIGURE 3.27 : Images AFM du 316L $10 \times 10 \mu\text{m}$ i) au creux du "W" et ii) au centre de la zone d'usure pour NaCl 1 mol.L^{-1} et 20 g.L^{-1} d'albumine

Les images AFM de la zone d'usure (Figure 3.27) permettent de mettre en évidence le rôle de l'albumine. Sans albumine, les rainures dues au frottement ainsi qu'un état de surface plus "aléatoire", dû à la corrosion sont visibles (Figure 3.14). En présence d'albumine, la dégradation est moins importante : aucune rainure ni arrachement de métal ne sont observés. Des particules, probablement formées à partir des débris d'usure et de l'albumine, sont présentes dans la zone d'usure. Ce 3^{ème} corps jouerait alors le rôle d'une couche protectrice contre l'usure corrosive et mécanique. En présence d'albumine, la rugosité de la zone d'usure est largement diminuée : $R_a = 14,8 \text{ nm}$ au creux du "W", $R_a = 42,1 \text{ nm}$ sans albumine, et $R_a = 6,4 \text{ nm}$ au centre de la zone d'usure, $R_a = 53,3 \text{ nm}$ sans albumine.

Le nombre de particules augmente donc en présence d'albumine, dans la zone d'usure. Cependant, hors du contact, cette observation n'est pas vérifiée : le nombre de particules par unité de surface passe de $2,27 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$ sans albumine à $1,15 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$ en présence d'albumine pour NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et de $2,83 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$ sans albumine à $0,48 \text{ particules}/\mu\text{m}^2$ en présence d'albumine pour NaCl 1 mol.L^{-1} .

La répartition en taille des particules est légèrement modifiée en présence d'albumine (Figure 3.28) : plus de 90 % des particules ont une taille inférieure à 100 nm.

L'albumine joue aussi un rôle dans la forme des particules. Comme on peut le voir sur la Figure 3.29, sans albumine, le contour des particules est plus régulier. En présence d'albumine, les contours sont plus difficiles à définir. Les particules plus grosses semblent être l'agglomération de plusieurs petites particules.

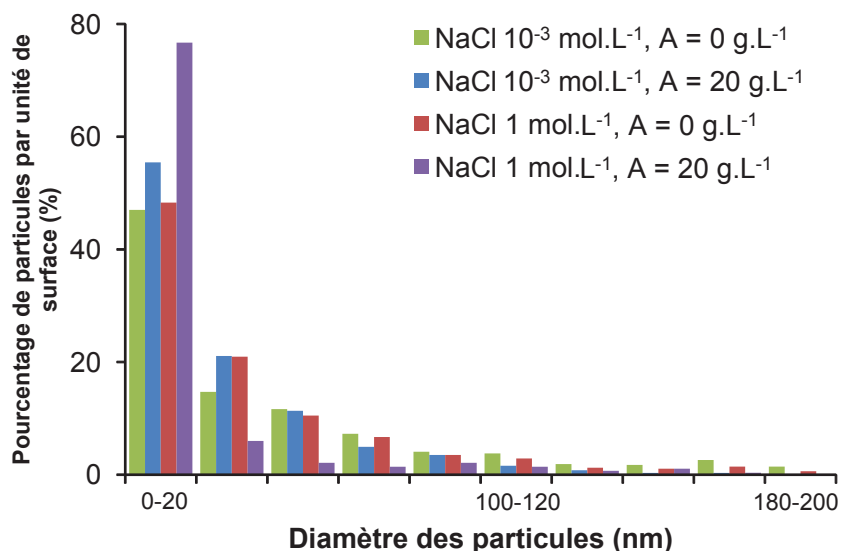


FIGURE 3.28 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre en présence ou non d'albumine, hors de la zone d'usure

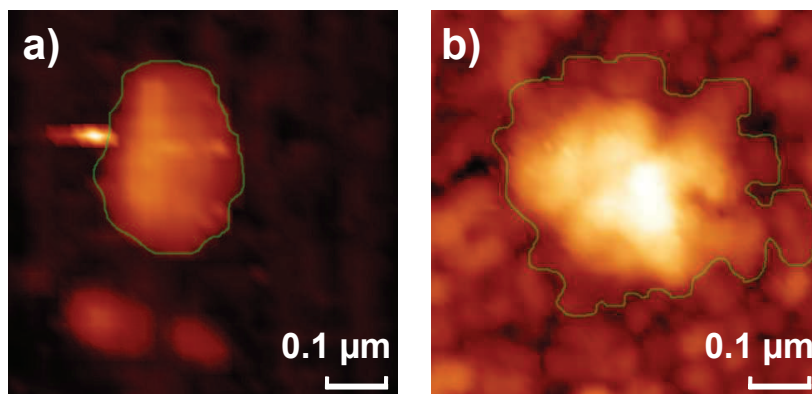


FIGURE 3.29 : Images AFM, zoom des particules au centre de la trace d'usure pour a) NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ sans albumine et b) NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹, 20 g.L⁻¹ d'albumine

On peut aussi noter que l'albumine augmente légèrement la largeur des piqûres (Figure 3.30). Cette observation a déjà été faite par Valero Vidal et Igual Muñoz (2008) sur du 316L, dans une solution de NaCl 0,14 mol.L⁻¹ avec 0,5 g.L⁻¹ d'albumine, après une polarisation potentiodynamique (de -1,5 à 1,5 V(Ag/AgCl)). L'albumine, à 20 g.L⁻¹, réduit l'usure du 316L mais la quantité n'est probablement pas suffisante pour protéger la surface totale. Certains sites non protégés peuvent être attaqués par les chlorures, provoquant ainsi des piqûres de corrosion (Valero Vidal et Igual Muñoz, 2008).

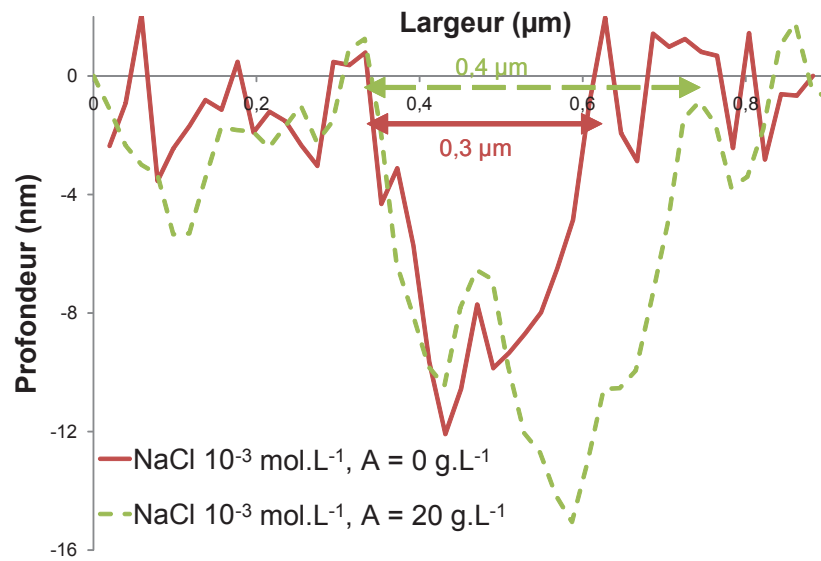


FIGURE 3.30 : Profil de deux piqûres de corrosion, hors de la zone d'usure, pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour 0 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine

3.2.5.2 Observations *in situ* : caméra

Les images *in situ* du contact sont représentées sur la Figure 3.31. On peut voir la formation d'un composé, formé à partir de l'albumine et des débris d'usure. Ce composé est inexistant au début de l'essai et commence à se former à partir de 500 - 1000 cycles, suivant les essais. On peut aussi voir l'apparition progressive de ce composé formé à partir de l'albumine dans la zone d'usure (encadré en orange). Ces images semblent confirmer ce qui a pu être observé grâce au MEB (Figure 3.25b) : il est probable que l'albumine s'adsorbe dans la zone d'usure, favorisant ainsi une diminution de l'usure corrosive ou une modification du mode de corrosion. La formation du composé dans la zone d'éjection des débris, ainsi que son évolution au cours de l'essai permettraient aussi de confirmer la mise en place d'un gradient de pH. En effet, pour les solutions de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ à pH 1 et 0, l'albumine ne se dissout plus (cf. § 3.3.1).

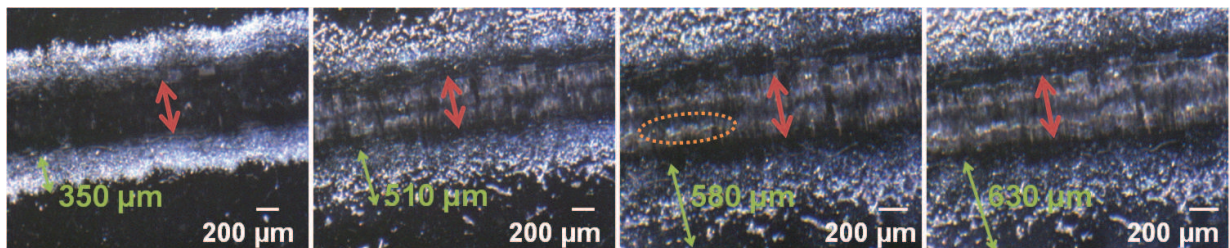


FIGURE 3.31 : Images *in situ* du contact à 1000, 2500, 3500 et 5000 cycles, solution NaCl 10^{-1} mol.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ d'albumine. Les flèches rouges représentent la zone d'usure, les flèches vertes indiquent l'albumine

À partir du film, on peut aussi noter qu'une partie du composé formé est adsorbée à la surface du PMMA et qu'une autre partie est adsorbée à la surface du 316L.

3.3 Rôle du pH

La forme de la trace d'usure en "W" serait due à un phénomène de corrosion caverneuse. Cela se traduirait donc par une forte diminution du pH dans le creux du "W". Les techniques de mesures locales du pH ne sont pas applicables à notre système. Nous avons donc choisi de fixer le pH global de la solution pour pouvoir observer l'influence de celui-ci sur la forme de la trace d'usure. Les pH globaux testés sont : 7, 4, 2, 1 et 0. Les résultats obtenus pour ces pH seront comparés aux essais précédents, dont le pH sera qualifié de pH "libre". Ce pH est compris entre 5 et 6.

3.3.1 Les solutions

L'ajustement des pH est effectué grâce à des ajouts d'HCl ou NaOH, pour éviter l'ajout d'autres ions différents de ceux déjà présents dans les solutions de NaCl. L'ajustement du pH entraîne une modification plus ou moins importante de la force ionique. C'est la raison pour laquelle, à partir de pH = 2, seule la solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ est étudiée. Les forces ioniques pour les solutions à pH fixe sont répertoriées dans le Tableau 3.2 .

	pH 7	pH 4	pH 2	pH 1	pH 0
NaCl 1 mol.L ⁻¹	1	1	1	1,08	1,68
NaCl 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	10 ⁻¹				
NaCl 10 ⁻² mol.L ⁻¹	10 ⁻²				
NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	10 ⁻³	1,02.10 ⁻³			

TABLEAU 3.2 : Force ionique des solutions à pH fixe en mol.L⁻¹

L'influence de l'albumine est aussi étudiée pour les solutions à pH fixe. Cependant, celle-ci ne se dissout pas pour des solutions à pH inférieur à 2. La concentration en albumine utilisée est de 20 g.L⁻¹.

3.3.2 Variations des grandeurs électrochimiques

Sur la Figure 3.32, on peut voir l'évolution de la moyenne de l'OCP, E_{mf} , et de R_p pendant fretting pour les solutions de NaCl 1 et 10⁻³ mol.L⁻¹ et avec ou sans albumine.

Le pH de la solution ne modifie pas la valeur d' E_{mf} , quelles que soient les conditions (concentration en NaCl et albumine).

Cependant, comme observé précédemment (§ 3.2.2.2), la résistance de polarisation semble être

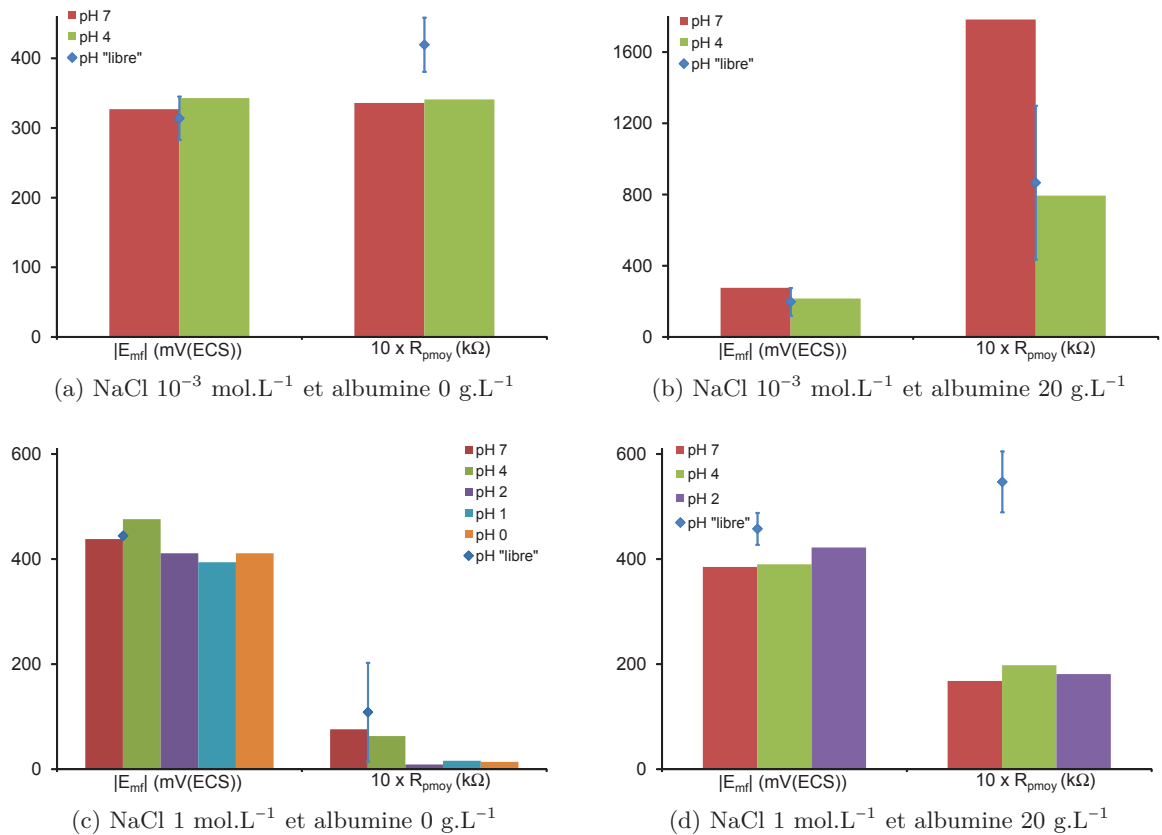


FIGURE 3.32 : Valeur absolue de la moyenne de l'OCP et de R_p pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge

une valeur plus pertinente que l'OCP. Le pH de la solution modifie en effet la valeur de R_p , et donc le comportement de la surface et l'efficacité du film passif.

Pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et sans albumine (Figure 3.32a), le pH n'a pas d'effet sur R_p . En présence d'albumine, 20 g.L $^{-1}$ (Figure 3.32b), R_p est plus élevée que sans albumine. Cela confirme l'effet protecteur de l'albumine contre la corrosion. On observe aussi un effet du pH : le film passif est plus protecteur à pH 7 qu'à pH 4. Une variation du pH modifie la charge globale de l'albumine et conduit à un changement de conformation de la protéine (Tableau 3.3)(Carter et Ho, 1994).

pH de transition	2,7	4,3	8	10	
	E	F	N	B	A
	expanded	fast	normal	basic	aged

TABEAU 3.3 : Formes isomériques de l'albumine en fonction du pH

La transition de la forme N à F provoque le dépliement de la protéine, une augmentation de la viscosité intrinsèque et une diminution de la solubilité. La transition de la forme F à E s'accompagne d'une expansion plus importante et une augmentation de la viscosité intrinsèque (Figure 3.33).

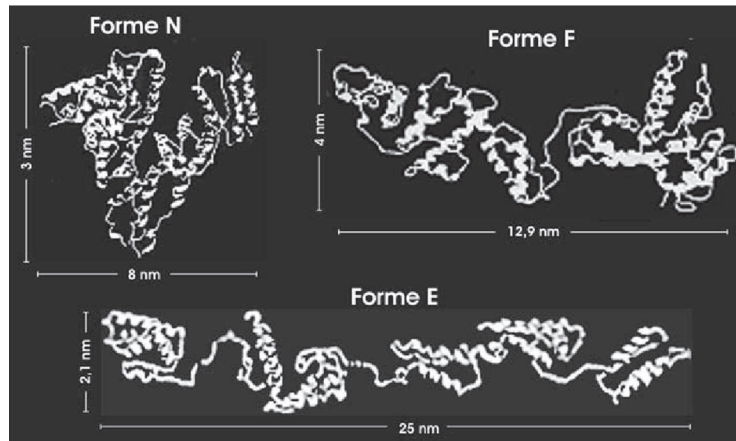


FIGURE 3.33 : Structure de l'albumine sous sa forme N, F et E (Carter et Ho, 1994)

À pH 7, l'albumine a donc une forme sphérique et à pH 4, une forme étendue. Son rôle protecteur contre la corrosion correspondrait donc à sa forme N puisque R_p est plus élevée à pH 7 qu'à pH 4 pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Cependant, Fukuzaki et al. (1995) ont montré qu'un pH acide (3,5) était favorable à l'adsorption des protéines (albumine et gélatine) sur une surface de 316L. La surface métallique et les protéines étaient alors chargées positivement. La solution utilisée était une solution de KNO $_3$, 10^{-3} mol.L $^{-1}$. La composition de l'électrolyte jouerait aussi un rôle dans l'adsorption des protéines à la surface du métal (Lartundo-Rojas, 2007).

Pour les solutions de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et sans albumine (Figure 3.32c), $R_p \sim 7$ k Ω à pH 7 et pH 4 et diminue jusqu'à ~ 1 k Ω pour les pH 2, 1 et 0. La diminution du pH entraîne une résistance moins importante du film passif lors du fretting. En présence d'albumine et pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$, R_p est la même quel que soit le pH et est 4 à 8 fois plus faible que pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Fukuzaki et al. (1995) ont montré que l'augmentation de la force ionique (solution de KNO $_3$ de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à 10^{-1} mol.L $^{-1}$) favorisait de manière significative la quantité d'albumine adsorbée à la surface de particules de 316L, en particulier pour les pH inférieurs au point isoélectrique ($\sim 4,8$). Cette conclusion ne s'appliquerait cependant pas dans notre cas. Deux hypothèses peuvent être proposées :

- la composition de l'électrolyte joue un rôle dans l'adsorption des protéines à la surface du métal (Lartundo-Rojas, 2007) et les ions Cl $^{-}$ et Na $^{+}$ auraient l'effet opposé de celui des ions K $^{+}$ et NO $_3^{-}$;
- les ions Cl $^{-}$ accélèrent la dissolution du film passif et l'effet protecteur de l'albumine n'est pas assez efficace pour supprimer l'effet négatif des chlorures.

3.3.3 Variations des grandeurs mécaniques

L'effet du pH, en présence ou non d'albumine, a été aussi étudié pour l'énergie dissipée pendant fretting, E_d , et pour le coefficient de frottement, μ (Figure 3.34).

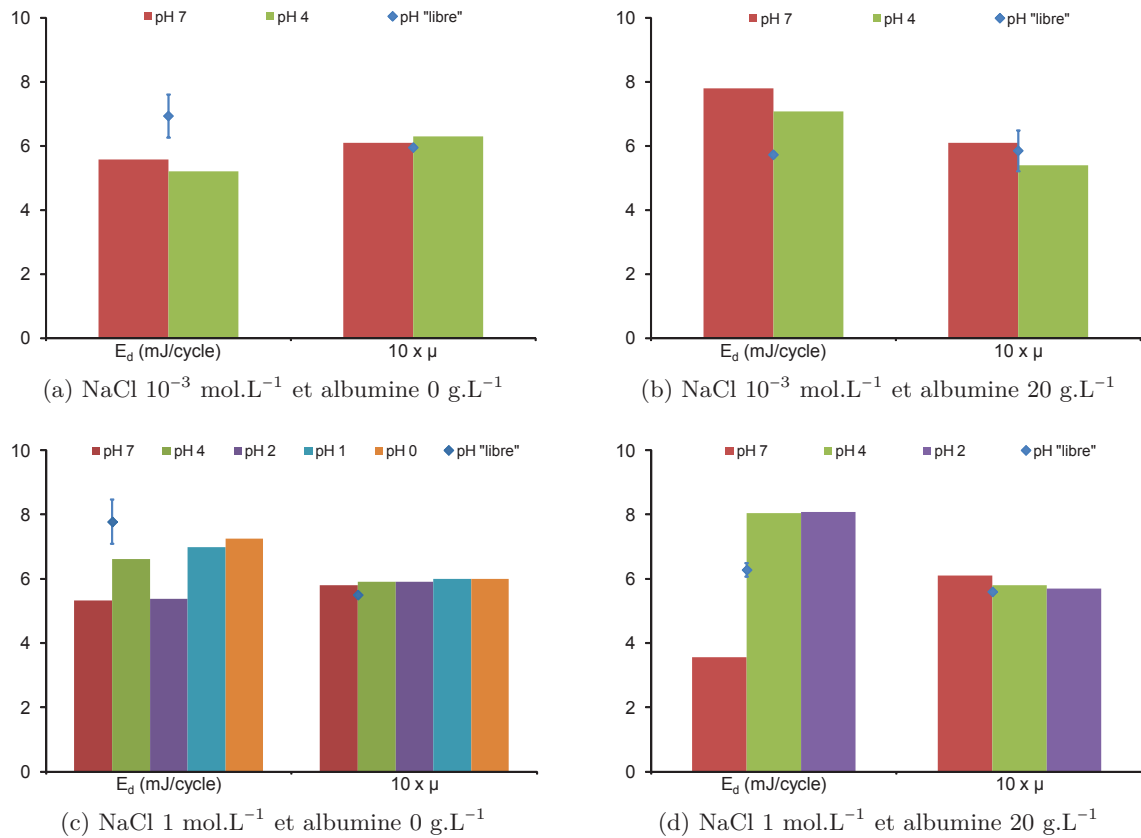


FIGURE 3.34 : Valeur de l'énergie dissipée, E_d et du coefficient de frottement, μ pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \diamond

Quelles que soient les conditions d'essai, μ n'est pas modifié en fonction du pH. Kalin et al. (2003) et Taran et al. (2006) ont aussi montré une indépendance du coefficient de frottement en fonction du pH. Le 3^{ème} corps joue un rôle dans le frottement et sa composition influence la valeur du coefficient de frottement. Si μ est indépendant du pH, on peut alors supposer que le pH ne modifie pas le 3^{ème} corps.

L' E_d est aussi très peu modifiée en fonction du pH pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, en présence ou non d'albumine (Figures 3.34a et b).

Cependant, à NaCl 1 mol.L $^{-1}$, l' E_d varie en fonction du pH (Figure 3.34c). Les charges de surface, qui modifient l'attraction entre les surfaces, sont probablement la cause de variation de l' E_d en fonction du pH. Le point isoélectrique du 316L (Jolivet, 1994) est compris entre 8,5 (oxyde de fer) et 7 (oxyde de chrome), celui du PMMA est de 3,8 (Pongprayoon et al., 2008). À pH 7 et 4,

les charges de surface du 316L et du PMMA sont alors opposées : le 316L est chargé positivement et le PMMA est chargé négativement. Il y a alors attraction entre les surfaces pour ces deux pH. À pH 2, 1 et 0, les deux surfaces en contact sont chargées positivement. Il y a alors une répulsion entre les surfaces pour ces pH. On s'attendrait alors à une E_d plus importante pour les pH 7 et 4 et une diminution de l' E_d pour les pH 2, 1 et 0. L' E_d est en effet plus faible pour pH 2 mais est maximale pour les pH 1 et 0. Les conditions de pH dans la zone de contact étant modifiées pendant le fretting, les charges de surface et donc l'attraction entre les surfaces seraient aussi modifiées. La diminution du pH entraîne la diminution des charges négatives à la surface du matériau ou l'apparition de charges positives (Butt et al., 2003 ; Kirby et Hasselbrink Jr., 2004). L' E_d devrait donc diminuer lorsque le pH diminue. Le 3^{ème} corps formé entre les deux matériaux doit probablement influencer sur l'attraction entre les deux matériaux.

En présence d'albumine (Figure 3.34d), on observe une brusque variation entre le pH 7 et les pH 4 et 2 : l' E_d est doublée entre un pH neutre et des pH acides. Le point isoélectrique de l'albumine est 4,8 ; l'albumine n'est donc pas chargée de la même manière pour la condition de pH 7 et celle de pH 4 ou 2. L'albumine chargée positivement à pH 4 et 2 favoriserait donc l'attraction entre les surfaces et entraînerait une augmentation de l' E_d pendant le fretting.

3.3.4 Volumes d'usure

L'effet du pH, en présence ou non d'albumine, est aussi étudié pour les volumes d'usure du 316L et du PMMA (Figure 3.35).

Pour le 316L, le volume d'usure ne dépend pas du pH. Pour une condition fixée de concentration en chlorures et en albumine, le volume d'usure du 316L est le même. Pour la solution de NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹ d'albumine, le volume d'usure du 316L est cependant plus important à pH 4 qu'à pH 7. De plus, à pH 0, aucun volume d'usure ne peut être mesuré. Il y a corrosion généralisée sur la surface passive et la zone de fretting est alors "protégée" (Figure 3.36). La zone de contact a normalement une largeur d'environ 400 μ m. La largeur de la marche est de 250 μ m. Seule la zone centrale où la pression de contact est maximale est alors protégée. Les bords du contact subissent eux aussi la corrosion généralisée.

Le volume d'usure du PMMA dépend du pH (Figure 3.35). Pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹, en présence ou non d'albumine, la diminution du pH entraîne une diminution du volume d'usure du PMMA. Le PMMA conserve ses propriétés mécaniques, même à pH acide (Perrin, 1981). L' E_d n'étant pas modifiée par le pH (Figure 3.34), la diminution du volume d'usure du PMMA provient probablement des propriétés différentes du 3^{ème} corps en fonction du pH. L' E_d seule n'est donc pas déterminante pour l'usure. Pour les solutions de NaCl 1 mol.L⁻¹, en présence ou non d'albumine, la diminution du pH entraîne une augmentation du volume d'usure du PMMA.

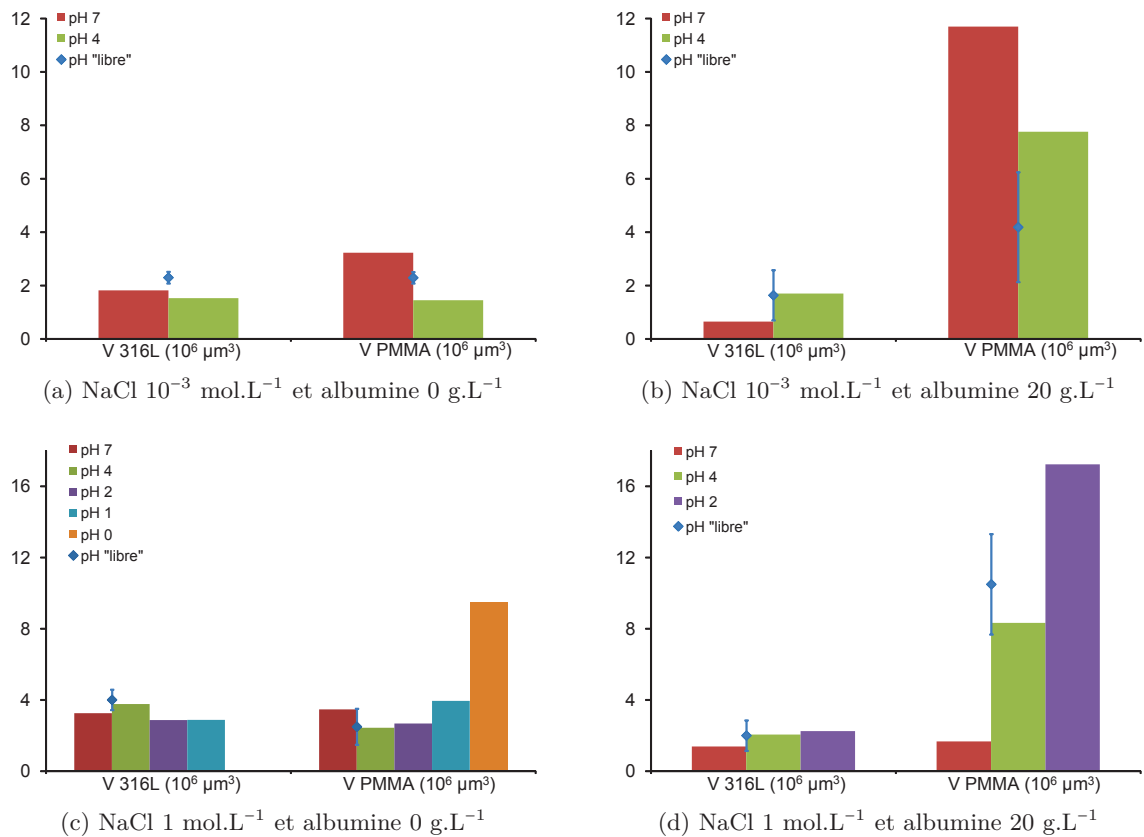


FIGURE 3.35 : Valeur des volumes d'usure du 316L et du PMMA à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge

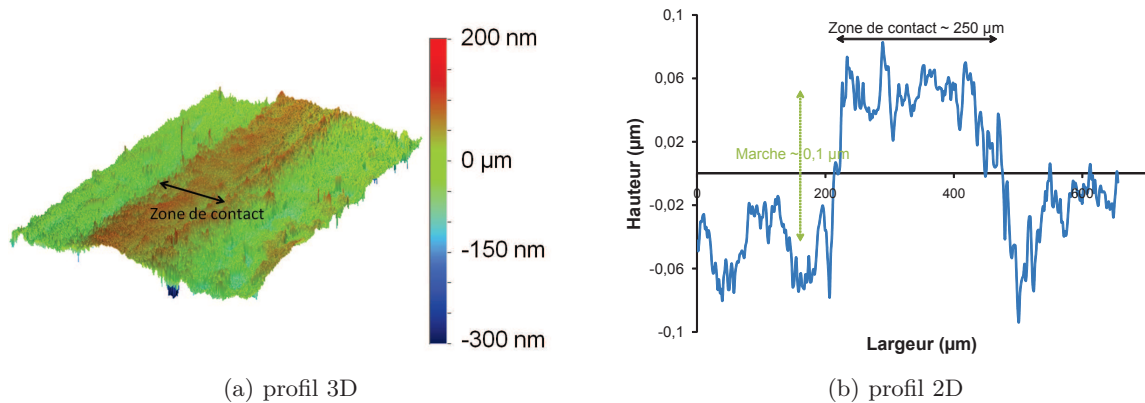


FIGURE 3.36 : Zone de contact du 316L à pH 0, (a) profil 3D et (b) profil 2D

3.3.5 Observations

3.3.5.1 Observations *ex situ* : MEB

Sur la Figure 3.37, on peut voir l'usure du 316L en fonction du pH, en présence ou non d'albumine. Sans albumine (Figure 3.37a), l'usure est toujours abrasive, quel que soit le pH. On peut observer quelques débris nanométriques dans la zone d'usure ainsi que des "plaques" (à pH 2) de PMMA ou d'accumulation de débris.

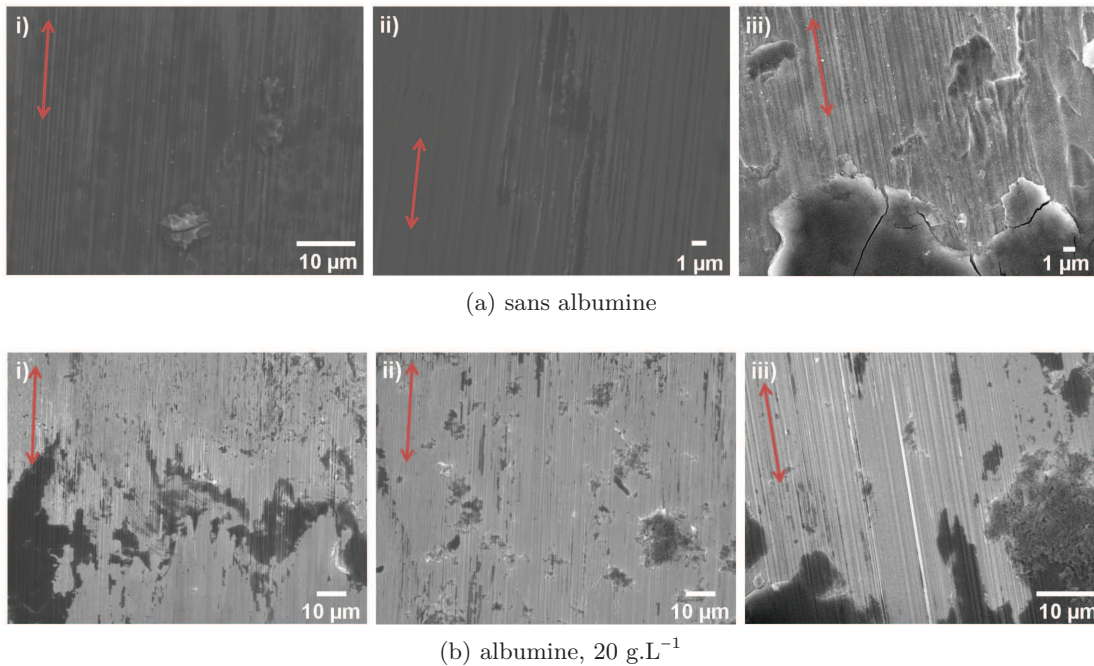


FIGURE 3.37 : Images au MEB-FEG de la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L^{-1} (a) sans albumine et (b) 20 g.L^{-1} d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4 et iii) pH 2, les flèches indiquent le sens de frottement

En présence d'albumine (Figure 3.37b), la zone d'usure est similaire quel que soit le pH mais l'adsorption de l'albumine dans la zone d'usure n'est pas la même. On peut remarquer que plus le pH diminue, plus la quantité d'albumine est importante.

Si on observe la zone d'usure à plus fort grandissement (Figure 3.38), on peut voir l'agglomération de l'albumine et de débris pour les conditions de pH 4 et 2. Dans les deux cas, on peut voir les rayures causées par le frottement. L'albumine ne semble pas s'adsorber directement à la surface du 316L. La dégradation est d'abord mécanique (rayures) puis l'albumine s'adsorberait à la surface, protégeant contre la dissolution métallique. L'agglomération d'albumine semble être un peu plus compacte pour l'essai à pH 2 (Figure 3.38b).

Sur la Figure 3.39, on peut voir la zone d'évacuation des débris en fonction du pH et de la

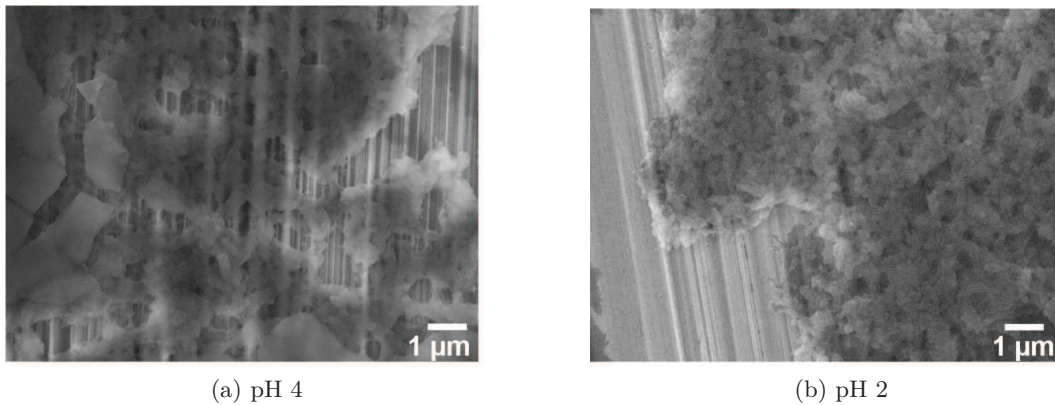


FIGURE 3.38 : Images au MEB-FEG de l'agglomération de protéines dans la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L^{-1} et 20 g.L^{-1} d'albumine, pour a) pH 4 et b) pH 2

présence ou non d'albumine. Sans albumine (Figure 3.39a), on peut observer la présence de débris à environ $100 \mu\text{m}$ de la zone d'usure. On observe d'abord une accumulation de débris par plaques à la limite (ligne pointillée) entre la zone usée et la zone non usée. Ces débris sont encore dans le contact et font partie du 3^{ème} corps. Les débris éjectés sont dans une zone de 100 à $500 \mu\text{m}$ de la zone d'usure. Les débris observés ont un diamètre de l'ordre du micromètre et sont plutôt anguleux. On peut aussi noter une différence en fonction du pH : très peu de débris sont observés à pH 4 et un nombre plus important de débris est observé à pH 2. De plus, à pH 2, la différence de couleurs des débris, *i.e.* la différence de propriétés de conduction, nous montre que les débris sont un mélange de débris d'oxydes (particules grises) et de PMMA (particules blanches).

En présence d'albumine (Figure 3.39b), la quantité de débris observée est très faible mais on peut noter la présence d'albumine adsorbée à la surface. À pH 7, l'albumine n'est pas adsorbée sur toute la surface du 316L. On observe des agglomérations de filaments et de formes compactes. À pH 4 et 2, l'albumine est présente sur une surface plus grande. À pH acide, l'albumine prend en effet une forme étendue, alors qu'elle est plus compacte à pH 7 (Tableau 3.3). La diminution du pH contribuerait donc à l'adsorption de l'albumine sur une surface de 316L plus importante.

Sans albumine, le pH a peu d'influence sur la dégradation du PMMA (Figure 3.40a). Le volume d'usure du PMMA ne varie pas pour les pH 7, 4 et 2, mais augmente pour pH 0. Sur les images MEB, on peut voir qu'à pH 0, les débris sont plus nombreux et le détachement de plaques semble plus important.

3.3 Rôle du pH

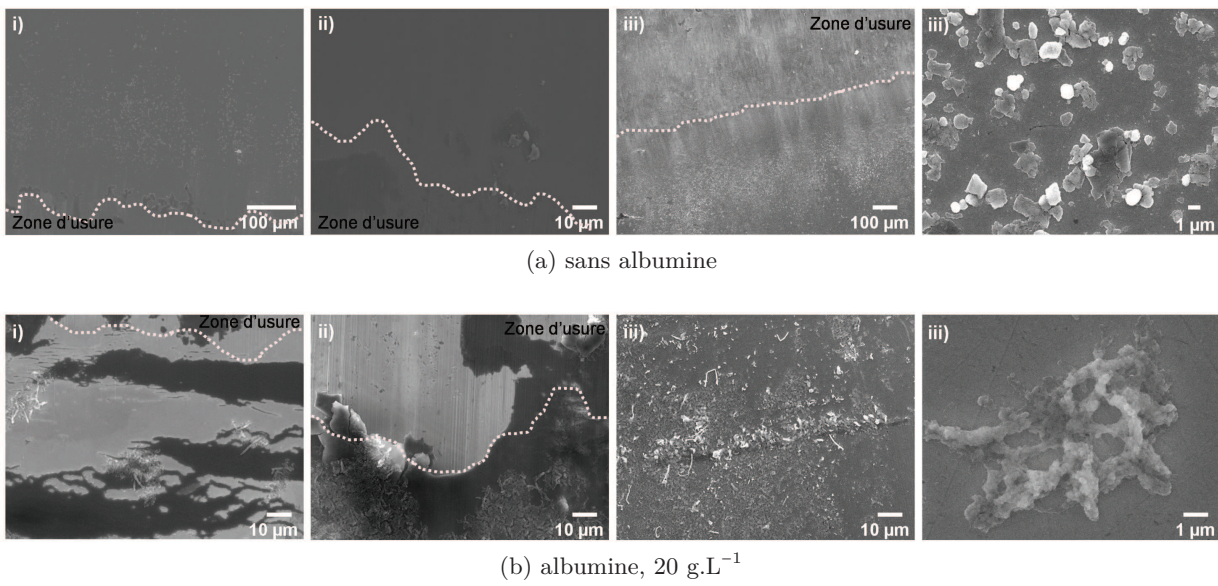


FIGURE 3.39 : Images au MEB-FEG de l'extérieur de la zone d'usure du 316L pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ (a) sans albumine et (b) 20 g.L⁻¹ d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4 et iii) pH 2

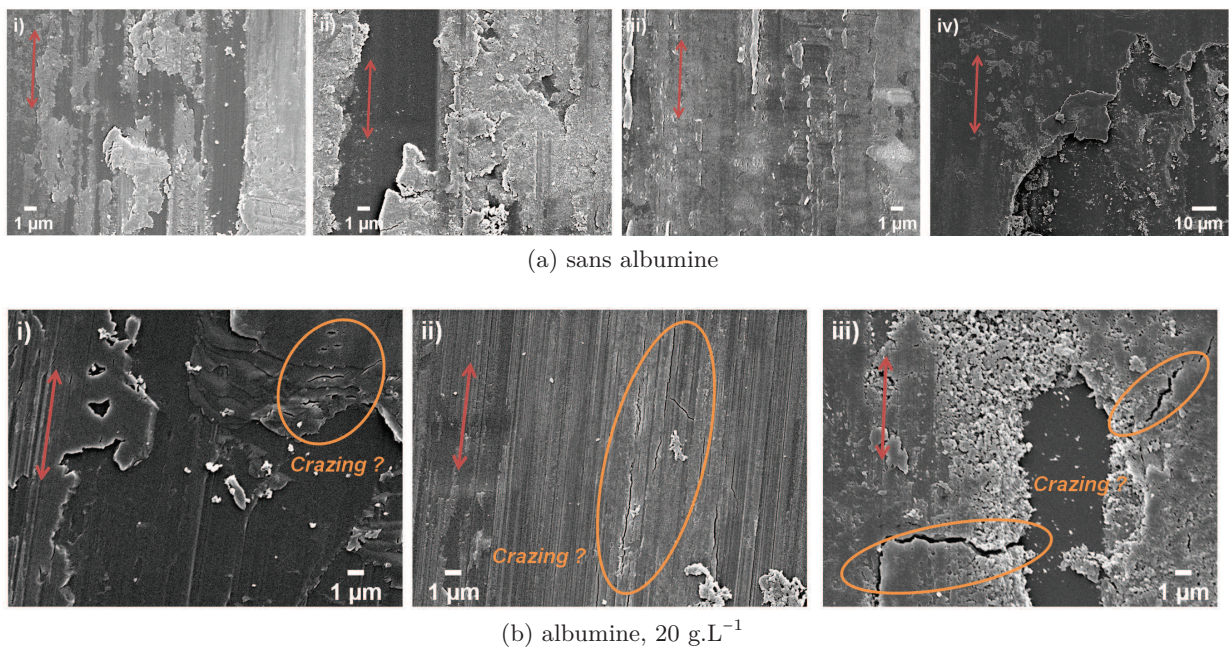


FIGURE 3.40 : Images au MEB-FEG de la zone d'usure du PMMA pour un essai en solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ (a) sans albumine et (b) 20 g.L⁻¹ d'albumine, i) pH 7, ii) pH 4, iii) pH 2 et iv) pH 0, les flèches indiquent le sens de frottement

En présence d'albumine, la dégradation est différente (Figure 3.40b). On observe les rayures dues au frottement, à pH 7 et 4, mais aussi des craquelures, résultat probable du phénomène de crazing. Ce phénomène est caractérisé par l'apparition de multiples craquelures superficielles très fines qui peuvent alors occasionner une baisse sensible de la résistance mécanique du PMMA. La diminution du pH entraîne bien une augmentation du volume d'usure du PMMA. Ce possible phénomène de crazing semble être favorisé en présence d'albumine et fragilise le PMMA lorsque le pH diminue. Contrairement au 316L, l'albumine n'est pas observable sur le PMMA.

3.3.5.2 Observations *in situ* : caméra

Les images *in situ* du contact sont représentées sur la Figure 3.41.

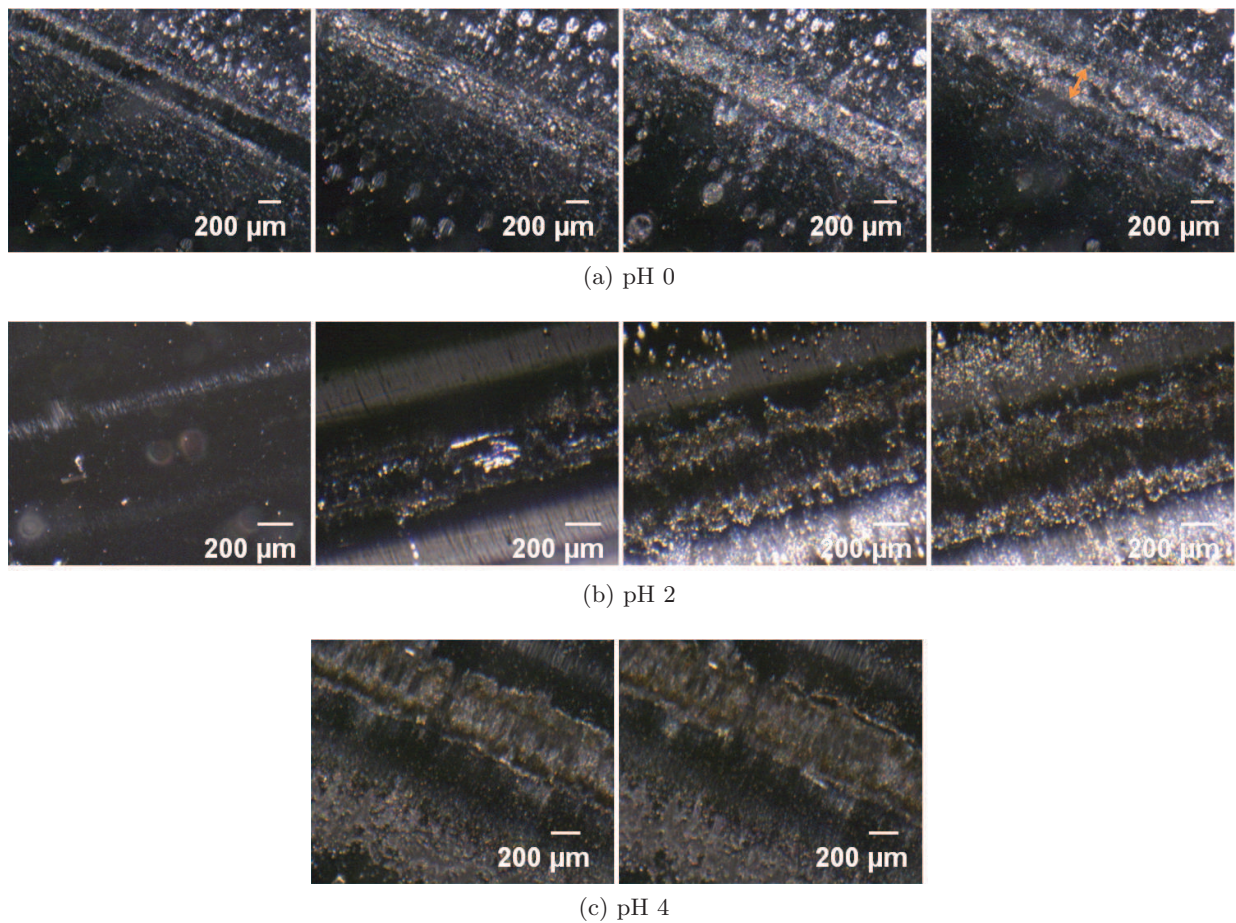


FIGURE 3.41 : Images *in situ* du contact, solution NaCl 1 mol.L⁻¹ (a) à pH 0, pour 0, 1 000, 6 500 et 14 400 cycles, la flèche orange représente la largeur de la marche mesurée sur la Figure 3.36, (b) à pH 2, pour 0, 4 000, 9 500 et 14 400 cycles et (c) à pH 4, pour 11 500 et 13 000 cycles

Sur ces images, on observe l'apparition de bulles, probablement des bulles de dihydrogène.

Ces bulles sont présentes avant le début de l'essai de fretting-corrosion à pH 0, puis la quantité augmente au fur et à mesure de l'essai. Les bulles semblent se former à la limite du contact entre le PMMA et le 316L, puis se regroupent et sont évacuées hors du contact en quelques secondes. Le diamètre des bulles est de l'ordre de 100 - 200 μm . À la fin de l'essai, la quantité de bulles diminue et la largeur de la zone de contact (flèche orange) a bien diminué (Figure 3.36).

À pH 2, les bulles de dihydrogène n'apparaissent qu'à partir de 4 000 cycles, puis la quantité augmente au cours de l'essai. Cela confirme l'acidification progressive de la zone d'usure au cours du frottement. Le diamètre des bulles est inférieur à celui des bulles observées à pH 0 : environ 50 μm .

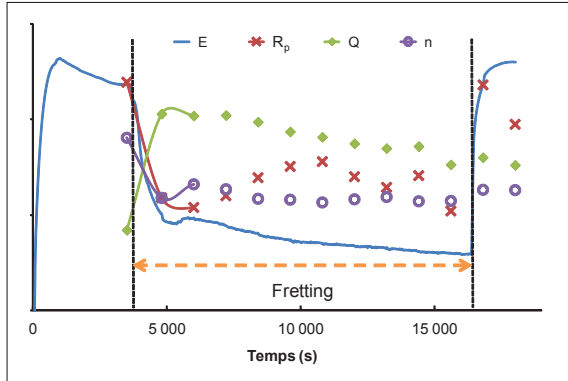
À pH 4, la quantité et la taille des bulles diminuent : leur diamètre est de quelques μm .

En présence d'albumine, aucune bulle de dihydrogène n'est observée. La formation d'un composé blanchâtre, de la même manière qu'à pH "libre" (Figure 3.31) mais plus compact, ne permet de voir si la formation des bulles de dihydrogène se fait ou non.

3.4 Bilan des comportements à OCP

OCP = condition *in vivo*

Actions du fretting-corrosion



Dès le début du fretting :

- Les chutes de l'OCP et de la résistance de polarisation, R_p , traduisent la dégradation du film passif,
- La chute du paramètre n correspond à une hétérogénéité de surface plus importante,
- L'augmentation du paramètre Q traduit une accumulation de débris due au frottement.

Influence de la force ionique

- Corrosion plus importante et reconstruction du film passif de plus en plus difficile,
- Diminution du coefficient de frottement, μ et augmentation de l'énergie dissipée pendant frottement, $E_d \Rightarrow$ augmentation de l'attraction entre les surfaces,
- Usure du 316L en forme de "W" et augmentation du volume d'usure ; volume d'usure du PMMA reste constant,
- Observations *ex situ* et *in situ* : rayures \Rightarrow usure abrasive ; force ionique faible \rightarrow faciès d'usure mécanique et force ionique élevée \rightarrow faciès d'usure corrosive ; apparition de bulles de $H_2 \Rightarrow$ acidification du "W".

Influence de l'albumine

- Augmentation de $R_p \Rightarrow$ protection contre la corrosion, mais aucune influence sur l'OCP,
- Pas d'influence sur μ et l' $E_d \Rightarrow$ l'albumine n'a pas d'effet lubrifiant, au contraire d'un essai de frottement-corrosion,
- Diminution du volume d'usure du 316L et augmentation du volume d'usure du PMMA,
- Observations *ex situ* et *in situ* : usure adhésive du PMMA ; nombreuses particules dans la zone d'usure : 3^{ème} corps protecteur contre la corrosion ; gradient de pH à l'extérieur de la zone d'usure : adsorption et morphologie de l'albumine différentes suivant le pH.

Influence du pH

- Pas d'influence sur l'OCP mais diminution de R_p . En présence d'albumine, R_p reste constante quel que soit le pH \Rightarrow stabilisation du film passif,
- Volume d'usure du 316L constant et augmentation du volume d'usure du PMMA, en particulier en présence d'albumine,
- Observations *ex situ* et *in situ* : adsorption et morphologie de l'albumine différentes suivant le pH ; usure adhésive du PMMA et en présence d'albumine, phénomène de crazing du PMMA ; dégagement d' H_2 augmente avec le pH et à pH fixe, augmentation de la quantité d' H_2 au cours de l'essai \Rightarrow acidification de la zone d'usure.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DU FRETTEING-CORROSION À POTENTIEL IMPOSÉ

Sommaire

4.1	Influence de la force ionique	126
4.1.1	Variations des grandeurs électrochimiques	126
4.1.2	Variations des grandeurs mécaniques	130
4.1.3	Volumes d'usure	131
4.1.4	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	134
4.2	Influence d'une protéine, l'albumine	137
4.2.1	Variations des grandeurs électrochimiques	137
4.2.2	Variations des grandeurs mécaniques	142
4.2.3	Volumes d'usure	143
4.2.4	Observations <i>ex situ</i> : MEB et AFM	146
4.3	Rôle du pH	152
4.3.1	Variations des grandeurs électrochimiques	152
4.3.2	Variations des grandeurs mécaniques	154
4.3.3	Volumes d'usure	155
4.3.4	Observations <i>in situ</i> : caméra	158
4.4	Bilan à potentiel imposé	160

L'étude à potentiel libre (OCP) nous permet d'être proches des conditions *in vivo*. Cependant, aucune information n'est disponible sur le courant de corrosion et donc sur l'usure corrosive induite par le frottement et sur la synergie entre frottement et corrosion. C'est pourquoi des essais à potentiel imposé sont réalisés. En solution de Ringer, le potentiel cathodique $E = -400$ mV(ECS) est un potentiel seuil pour la transition entre courants cathodique et anodique induite par le fretting (Geringer, 2005). De plus, en prenant en compte toutes les forces ioniques, lors des essais à potentiel libre, la moyenne du potentiel libre pendant fretting, E_{mf} , est proche de -400 mV(ECS).

Cette étude à un potentiel imposé $E = -400$ mV(ECS), valeur proche de l'OCP pendant fretting, va nous permettre de mettre en évidence la dépasseivation et repasseivation de la zone d'usure, de déterminer la dissolution supplémentaire due à l'action du fretting et de caractériser la synergie entre usure mécanique et corrosive (Chapitre 5).

À potentiel imposé, un essai de fretting-corrosion se déroule en plusieurs étapes définies dans le Tableau 2.6.

4.1 Influence de la force ionique

4.1.1 Variations des grandeurs électrochimiques

4.1.1.1 Le courant de corrosion, I_{cor}

L'influence du fretting sur le courant de corrosion n'est pas la même suivant la force ionique. On peut en effet voir l'évolution du courant pendant un essai de fretting-corrosion en fonction du temps, pour les deux forces ioniques extrêmes, 10^{-3} et 1 mol.L⁻¹ (Figure 4.1).

Le potentiel imposé est un potentiel cathodique. Pour le 316L, ce potentiel protège le métal contre la corrosion, *i.e.* réduit le courant et la vitesse de corrosion du métal. Suivant la force ionique, cette protection est modifiée par l'action du fretting. Pour la solution de NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹, le fretting n'a pas ou très peu d'influence. On peut le voir au très faible saut de courant à la fin de l'essai : ΔI_{cor} est très faible (Figure 4.1). Par contre, pour la solution de NaCl 1 mol.L⁻¹, le fretting a une grande influence. On peut voir que l'action du fretting entraîne une augmentation importante du courant. Ce dernier devient même positif durant l'essai, *i.e.* le fretting induit une dissolution métallique supplémentaire. Cette augmentation confirme que le fretting interfère avec la passivité et conduit à l'oxydation anodique du métal. Par ailleurs, à l'arrêt du fretting, le saut de courant est important (Figure 4.1).

L'augmentation du courant dès le début de fretting suppose que le fretting conduit à une dépasseivation locale du métal. La reconstruction du film passif nécessite l'oxydation du métal, ce qui se manifeste par un courant anodique supplémentaire. Le saut de courant dû au fretting correspond à un excès de charges (Figure 4.2) qui servent alors à la reconstruction du film passif dégradé dans la zone de contact (Mischler et al., 2009).

Comme on peut le voir sur la Figure 4.3, le saut de courant induit par le fretting ainsi que la moyenne du courant pendant la phase de fretting, dépendent de la force ionique.

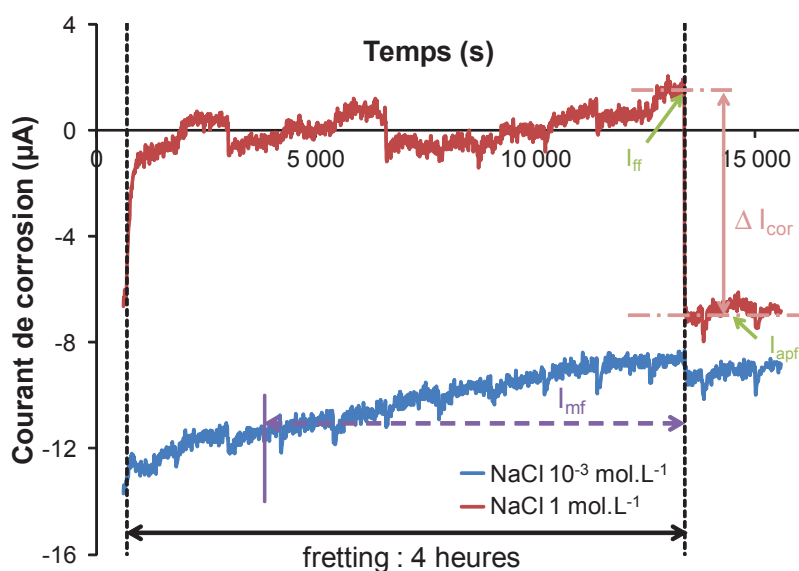


FIGURE 4.1 : Mesure du courant de corrosion pendant un essai de fretting-corrosion, ΔI_{cor} est la différence entre la valeur du courant à la fin du fretting (I_{ff}) et la valeur moyenne du courant après fretting (I_{apf}), I_{mf} est la valeur moyenne du courant durant les trois dernières heures de fretting ; solution de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$

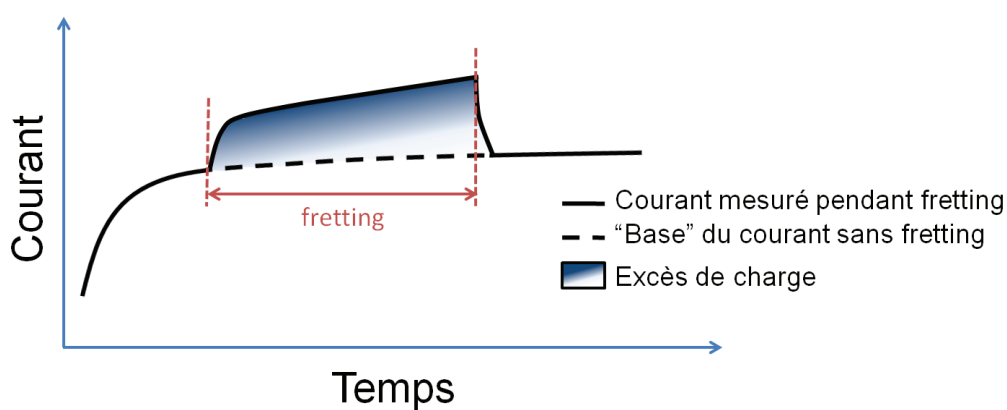


FIGURE 4.2 : Représentation schématique du courant mesuré pendant un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé : l'augmentation de courant pendant le fretting est due aux charges nécessaires à la repassivation

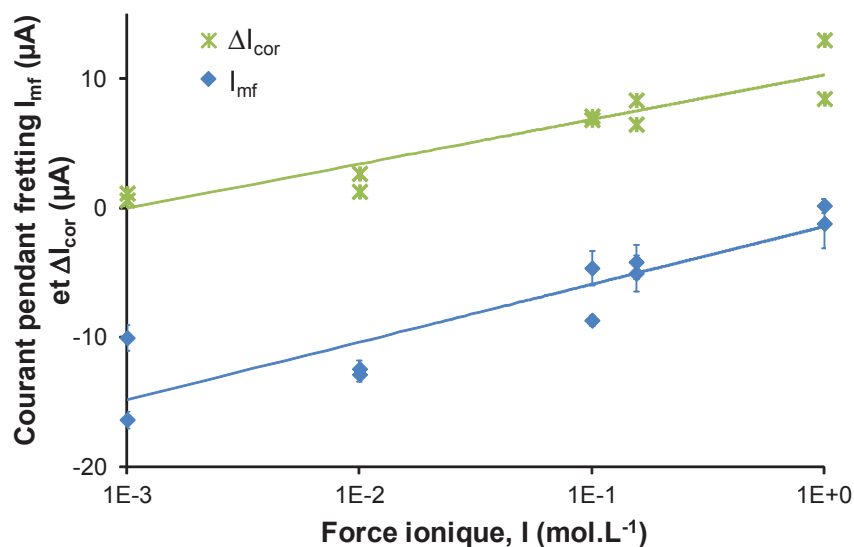


FIGURE 4.3 : Variations de la différence ΔI_{cor} et de la valeur moyenne du courant pendant la phase de fretting, I_{mf} en fonction de la force ionique, I

Pour des concentrations en NaCl faibles, 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹, ΔI_{cor} est négligeable : entre 1 et 2 μA . Cela signifie que l'imposition d'un potentiel cathodique permet une protection durant la phase de fretting et que la dissolution métallique supplémentaire induite par le fretting est minimale. ΔI_{cor} augmente lorsque la concentration en chlorures augmente : pour une concentration en NaCl de 1 mol.L⁻¹, ΔI_{cor} est de l'ordre de 10 μA . Pour une concentration en chlorures élevée, le potentiel imposé n'est plus "assez" cathodique pour permettre une protection efficace de la surface durant la phase de fretting.

Ces conclusions sont confirmées par l'évolution de la valeur moyenne du courant pendant la phase de fretting, I_{mf} en fonction de la force ionique. À potentiel imposé cathodique, le courant est négatif et la réduction du dioxygène prédomine. Ainsi, aucun courant anodique ne peut être déterminé. Cependant, comme cela a été mis en évidence sur la Figure 4.2, le fretting conduit à un excès de charges qui servent alors à la reconstruction du film passif dégradé dans la zone de contact. Or la reconstruction du film passif est de plus en plus difficile lorsque la force ionique augmente (cf. §3.1.2.1). C'est pourquoi, lorsque la force ionique augmente, la reconstruction du film passif nécessite un nombre plus important de charges et donc la valeur moyenne du courant pendant fretting, ainsi que ΔI_{cor} , augmentent avec la concentration en chlorures.

4.1.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

On peut voir sur la Figure 4.4, l'évolution du courant, ainsi que des différents éléments du circuit élémentaire $R_{sol}(CPE//R_p)$.

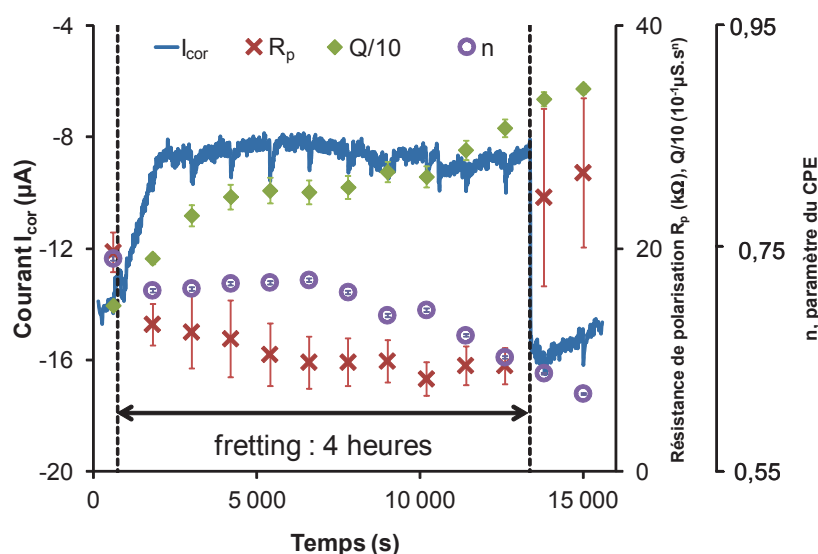


FIGURE 4.4 : Variation du courant I_{cor} , de la résistance de polarisation R_p et des paramètres de l'élément à phase constante (CPE), Q et n , avant, pendant et après la phase de fretting ; solution de $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme à potentiel libre (cf. §3.1.2.2), on observe la chute de la résistance de polarisation et du paramètre n , ainsi que l'augmentation du paramètre Q dès le début du frottement. Pour cette concentration en chlorures ($\text{NaCl } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), la dégradation du film passif et la corrosion sont importantes, *i.e.* le saut de courant dû au fretting est important. La chute de la résistance de polarisation et celle du paramètre n , confirment respectivement la dégradation du film passif et l'augmentation de la rugosité et de l'hétérogénéité de la surface. L'augmentation du paramètre Q traduit l'évolution de la double couche par la diminution de son épaisseur et/ou l'accumulation de débris due au frottement. L'accumulation de débris et l'hétérogénéité de la surface ne sont pas modifiées à l'arrêt du fretting : c'est la raison pour laquelle Q et n ne changent pas à l'arrêt du fretting. Au contraire, le film passif peut se reconstruire à l'arrêt du fretting, c'est pourquoi R_p reprend sa valeur initiale.

Les différences entre les valeurs avant fretting et les valeurs moyennes pendant fretting de la résistance de polarisation R_p , et des paramètres du CPE, Q et n , sont aussi analysées (Figure 4.5). Comme à OCP, les termes ΔR_p et Δn correspondent alors à la chute, due au fretting, de R_p et n et le terme ΔQ correspond à la remontée, due au fretting, de Q . On peut voir que ΔR_p ne varie pas en fonction de la force ionique (test ANOVA, $\alpha = 0,05$) et que la valeur est assez faible, environ 10 kΩ. À potentiel imposé cathodique, la dégradation du film passif induite par le fretting n'est pas influencée par la valeur de la force ionique. Cependant, le saut de courant ΔI_{cor} varie en fonction de la force ionique : pour les faibles concentrations en chlorures, le fretting a peu d'influence sur le courant et pour les fortes concentrations en chlorures, le fretting a une forte influence sur ce dernier (Figure 4.3). La résistance de polarisation ne nous donne donc pas

la même information que le courant de corrosion, la chute de la résistance de polarisation ΔR_p est identique pour $\Delta I_{cor} \sim 10 \mu\text{A}$ et $\Delta I_{cor} \sim 0 \mu\text{A}$. Le fretting peut donc induire une dégradation du film passif ($\Delta R_p \sim 10 \text{ k}\Omega$) mais sans induire un courant anodique supplémentaire (dans le cas de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

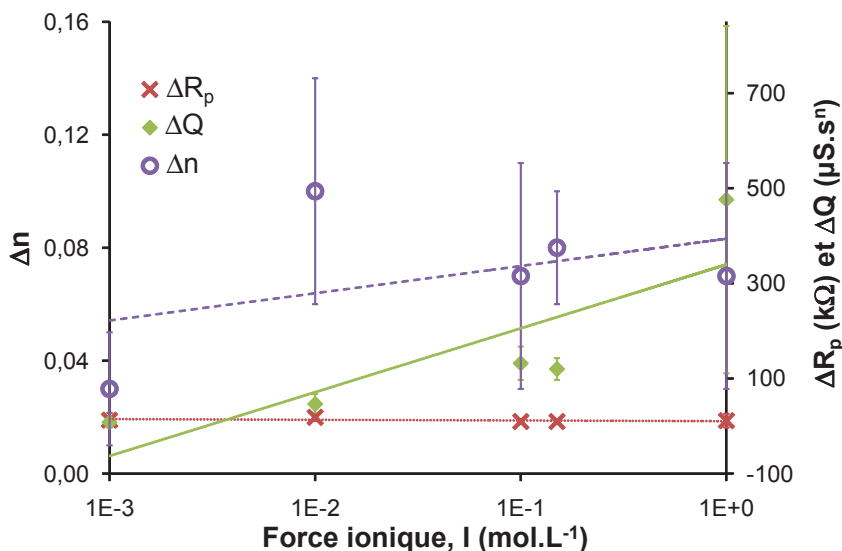


FIGURE 4.5 : Variation de ΔR_p , ΔQ et Δn en fonction de la force ionique, I

Comme à OCP, la remontée du paramètre Q est plus importante lorsque la force ionique augmente. Cela peut traduire une double couche d'une épaisseur plus faible, une constante diélectrique plus importante ou une déshydratation de la double couche ainsi qu'une diminution des forces d'interaction entre les charges.

On observe aussi que le terme Δn a plutôt tendance à augmenter lorsque la concentration en chlorures augmente. Le paramètre n traduit la rugosité et l'hétérogénéité de la surface. Pour les faibles concentrations en chlorures, la surface n'est que légèrement endommagée pendant la phase de fretting, les hétérogénéités à la surface sont donc moins importantes que pour les concentrations plus importantes.

4.1.2 Variations des grandeurs mécaniques

Sur la Figure 4.6, on peut observer l'évolution du coefficient de frottement, μ , et de l'énergie dissipée par cycle, E_d . L'évolution du coefficient de frottement à potentiel imposé est la même qu'à potentiel libre : μ a tendance à diminuer en fonction de la force ionique. Cependant, à potentiel imposé, μ est légèrement plus faible qu'à potentiel libre.

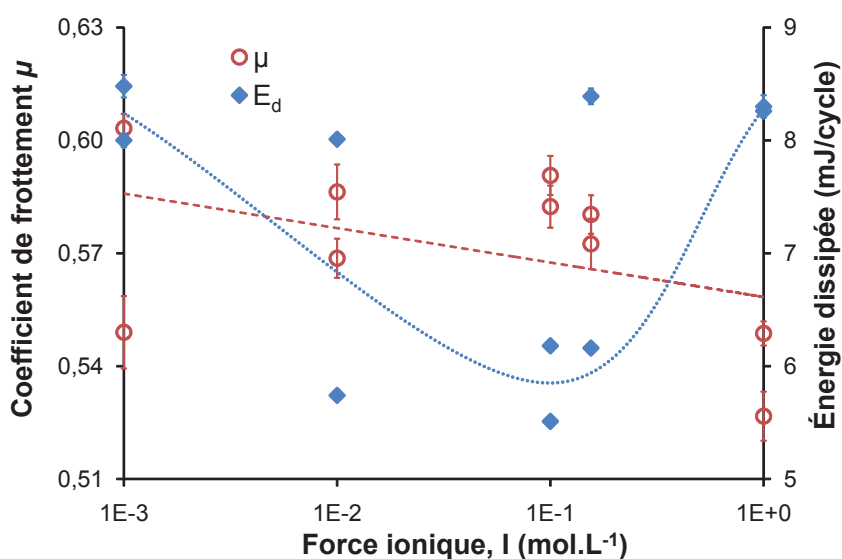


FIGURE 4.6 : Coefficient de frottement, μ et énergie dissipée par cycle, E_d en fonction de la force ionique

L'énergie dissipée ne suit pas une évolution linéaire en fonction de la force ionique. La dispersion des valeurs pour deux essais à force ionique identique est importante, en particulier pour la solution de Ringer et la solution de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹. Néanmoins, la tendance qui se dégage est : E_d est maximale pour les concentrations en chlorures extrêmes, NaCl 10^{-3} et 1 mol.L⁻¹, et E_d est minimale pour NaCl 10^{-1} mol.L⁻¹.

4.1.3 Volumes d'usure

Les volumes d'usure du 316L et du PMMA sont tracés en fonction de la force ionique (Figure 4.7a) et de l'énergie dissipée cumulée (Figure 4.7b).

Tout comme à OCP, le volume d'usure du PMMA ne dépend pas de la force ionique (Figure 4.7a). Les volumes d'usure du PMMA à potentiel imposé et OCP ne sont pas statistiquement différents (test ANOVA, $\alpha = 0,05$), mais on peut néanmoins dire qu'à potentiel imposé, l'usure du PMMA est légèrement plus faible. La diminution du volume d'usure du PMMA à potentiel imposé pourrait correspondre à une attraction entre les surfaces plus faibles. Cependant, l'énergie dissipée ne confirme pas cette hypothèse.

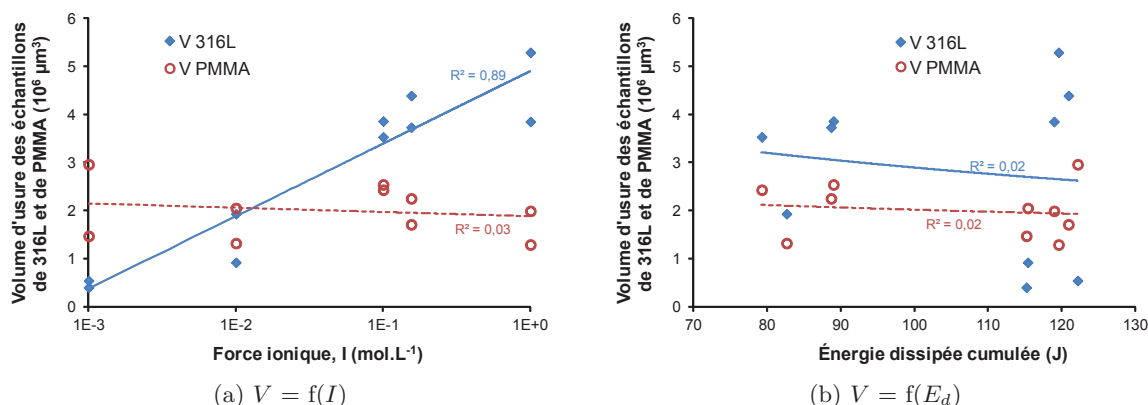


FIGURE 4.7 : Volumes d'usure des échantillons de 316L et de PMMA en fonction de (a) la force ionique et (b) de l'énergie dissipée cumulée

De la même manière qu'à OCP, le volume d'usure du 316L augmente avec la force ionique (Figure 4.7a).

Les volumes d'usure du 316L et du PMMA ne dépendent pas de l'énergie dissipée cumulée (Figure 4.7b). L'énergie dissipée mécaniquement ne serait donc pas le facteur d'endommagement principal du 316L ou du PMMA. Elle participerait à l'endommagement des matériaux mais l'usure du 316L ne pourrait avoir lieu sans le déclenchement de la corrosion. On peut supposer que l'énergie mécanique mise en jeu permet l'endommagement du film passif et qu'ensuite la corrosion permet l'usure du 316L.

La comparaison entre les volumes d'usure du 316L à OCP et potentiel imposé (Figure 4.8a) permet de mettre en valeur une concentration limite, $C_l \sim 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En effet, pour une concentration inférieure à C_l , à potentiel imposé, la surface est protégée. Le volume d'usure à OCP est supérieur à celui obtenu à potentiel imposé. L'imposition du potentiel cathodique permet une protection de la surface métallique. Pour une concentration supérieure à C_l , à potentiel imposé, le volume d'usure du 316L est plus important qu'à OCP. Cela traduit une dissolution métallique supplémentaire due à l'imposition du potentiel. On peut donc supposer une relation entre ΔI_{cor} , qui représente l'excès de charges induit par le fretting et le volume d'usure du 316L. Comme on peut le voir sur la Figure 4.8b, il existe bien une relation linéaire entre le volume d'usure du 316L et le saut de courant, ΔI_{cor} . La dissolution supplémentaire à potentiel imposé est visible pour les solutions de NaCl 10^{-1} et 1 mol.L^{-1} , ainsi qu'en solution de Ringer (Figure 4.8a), ce qui correspond à des valeurs de ΔI_{cor} supérieure à $6 \mu\text{A}$ (Figure 4.8b). La protection cathodique de la surface correspond à des valeurs de ΔI_{cor} de l'ordre du μA , obtenue pour les solutions de NaCl 10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

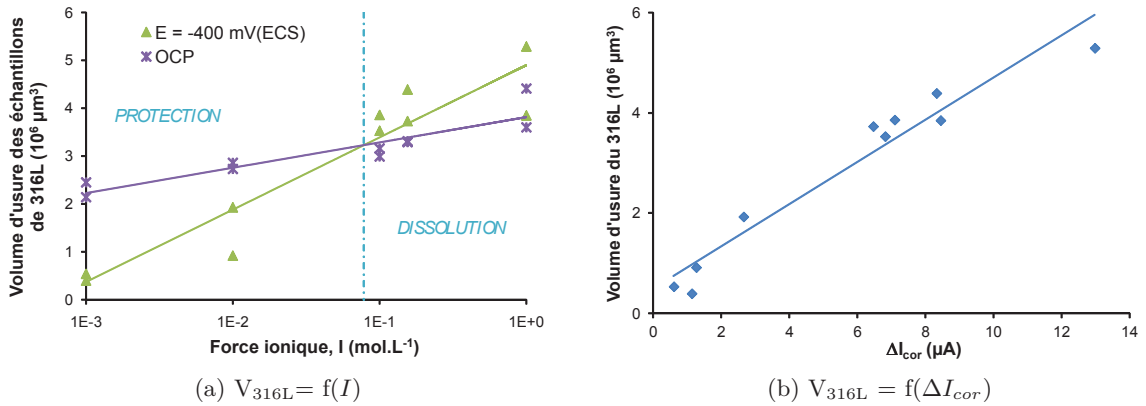


FIGURE 4.8 : Volume d’usure des échantillons de 316L en fonction (a) de la force ionique à potentiel imposé et à potentiel libre, et (b) du saut de courant, ΔI_{cor} , dû au fretting

À potentiel imposé, l’accès au courant nous permet, par l’intermédiaire de la loi de Faraday, d’obtenir le volume de corrosion. Sur la Figure 4.2, l’aire colorée (aire entre le courant mesuré et le courant de “base” qui serait obtenu sans fretting) représente un excès de charges qui correspond à la dissolution anodique supplémentaire induite par le fretting. Le volume de corrosion, V_{corr} peut être calculé à partir de cette aire. Dans notre cas, nous avons choisi comme approximation que :

$$V_{corr} = \sum_{\Delta t} v_{corr} \quad \text{où} \quad v_{corr} = \frac{\delta I_{cor} * \Delta t * M}{n * \mathcal{F} * \rho}$$

où $\Delta t = 0,5 \text{ s}$ est l’intervalle de temps entre chaque point ; $M = 56,4 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire de l’acier inoxydable ; $n = 2$ est le nombre de charges (hypothèse) ; $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ est la constante de Faraday ; $\rho = 7,9 \text{ g.cm}^{-3}$ est la masse volumique de l’acier inoxydable (www.aubertduval.com) ; pour le calcul de δI_{cor} , on fait l’hypothèse que la moyenne du courant après frottement, I_{apf} , est identique au courant “de base” sans fretting (Figure 4.2) et donc $\delta I_{cor} = I_{mesuré} - I_{apf}$.

L’évolution du volume de corrosion, V_{corr} , ainsi que celle du pourcentage d’usure corrosive ($\frac{V_{corr}}{W} * 100$) en fonction de la force ionique sont données Figure 4.9. Le volume d’usure corrosive dépend de la force ionique. Cette dépendance a déjà été observée par Malik et al. (1992). En présence de chlorures, le 316L est sujet à des attaques locales, dues à la rupture aléatoire du film passif. La dégradation du film passif peut être expliquée par le déplacement des ions chlorures adsorbés jusqu’à l’interface métal/oxyde. L’augmentation de la concentration en chlorures augmente alors le nombre de sites d’amorçage de destruction du film passif et donc augmente la vitesse de corrosion.

Sur la Figure 4.9b, on retrouve la concentration limite, $C_l \sim 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, au-dessous de laquelle le pourcentage de corrosion dépend logarithmiquement de la concentration en chlorures et au-dessus de laquelle le pourcentage de corrosion est constant. Pour une concentration en chlorures supérieure à C_l , l’usure corrosive est prédominante et représente environ 80 % du volume

4.1 Influence de la force ionique

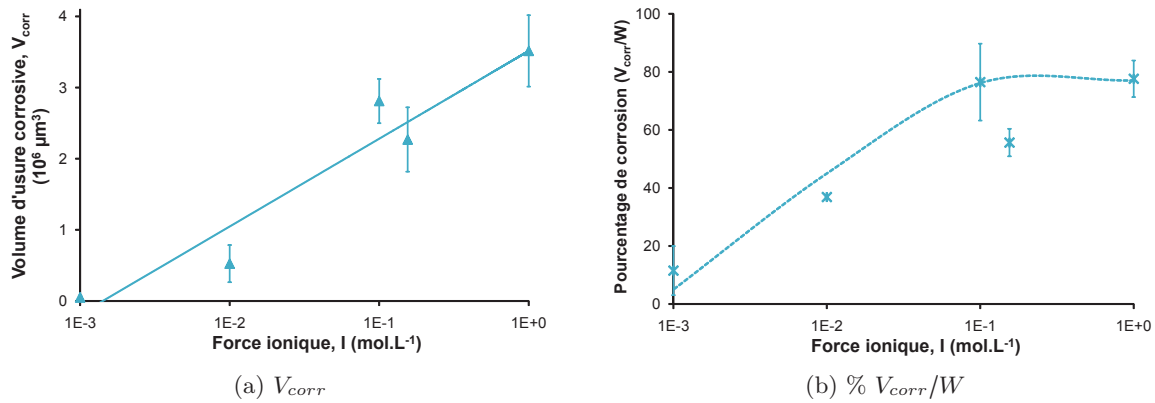


FIGURE 4.9 : Évolution du (a) volume de corrosion, V_{corr} et (b) du pourcentage d'usure corrosive, en fonction de la force ionique

d'usure total. On peut aussi noter que le comportement n'est pas le même en solution de Ringer. En effet, en prenant en compte la force ionique, celle de la solution de Ringer est supérieure à C_l . Cependant, le pourcentage d'usure n'est pas de 80 % mais seulement 50 %. On peut alors supposer que les différents ions entrant dans la composition de la solution de Ringer (ions K^+ , Ca^{2+} , Na^+ et HCO_3^-) contribuent à diminuer le pourcentage d'usure corrosive.

4.1.4 Observations *ex situ* : MEB et AFM

Les observations MEB ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la force ionique (Figure 4.10).

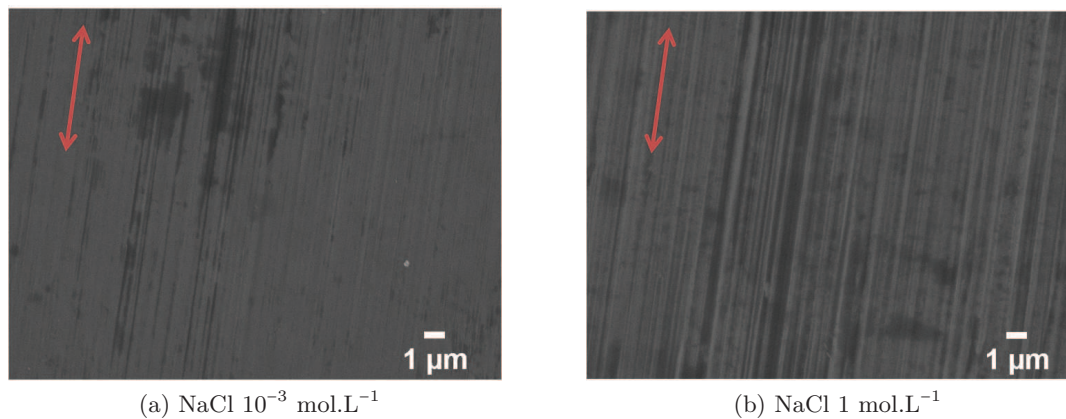


FIGURE 4.10 : Images MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure ; la flèche indique le sens du fretting

Les mesures AFM dans la zone d'usure, *i.e.* i) dans le creux du "W" et ii) au centre de la zone

d'usure, sont reportées sur la Figure 4.11. La dégradation dans la zone d'usure dépend fortement de la force ionique. Pour $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dans le creux du "W" et au centre de la zone d'usure, on observe les rainures dues au frottement alors que pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, les rainures sont peu visibles et on observe plus un arrachement de matière dû à la corrosion.

Le profil 2D et la rugosité sont différents suivant la force ionique, en particulier au centre de la zone d'usure (Figure 4.11c) : pour $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $R_a = 6,2 \text{ nm}$ et pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $R_a = 22 \text{ nm}$. La dégradation due à la corrosion est donc plus importante pour une force ionique plus élevée, ce qui est confirmé par les valeurs d' I_{mf} et des volumes d'usure. Les images AFM confirment que la corrosion intervient dans le phénomène de dégradation du 316L.

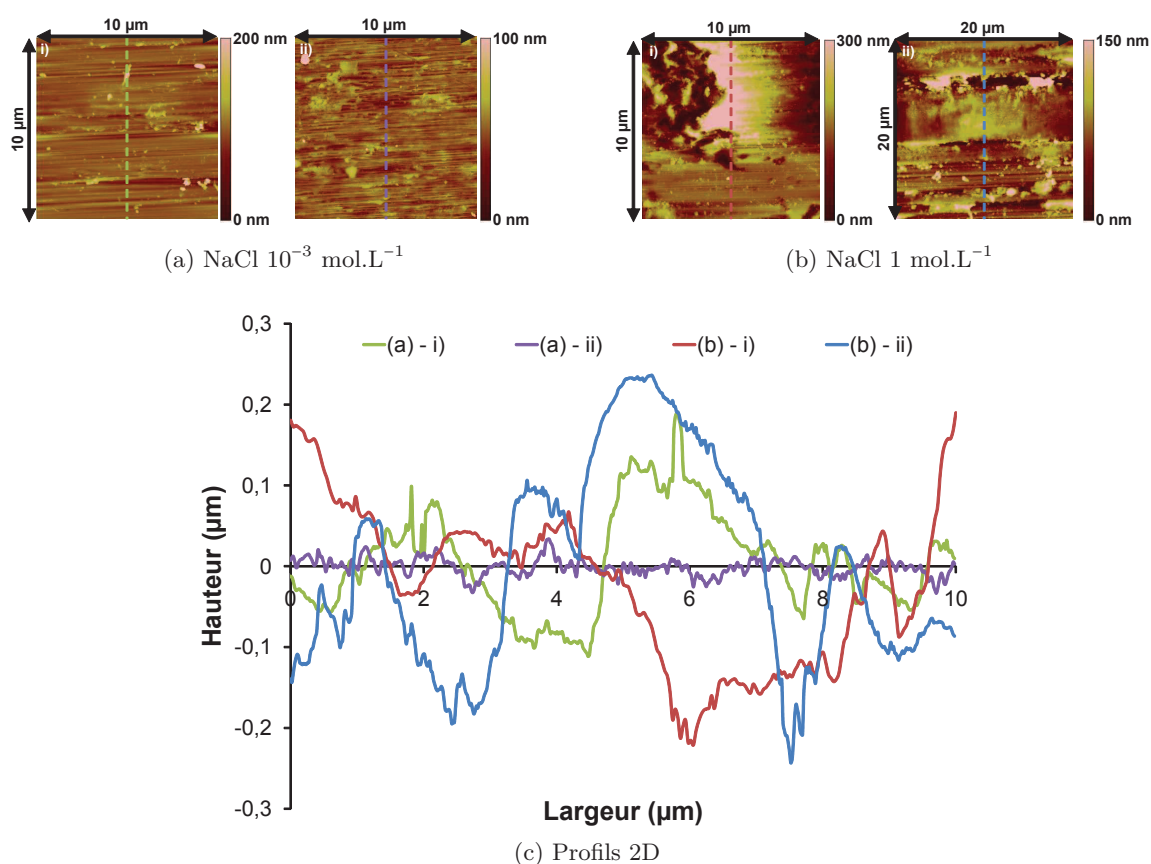


FIGURE 4.11 : Images AFM du 316L i) au creux du "W" et ii) au centre de la zone d'usure pour (a) $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, image $10 \times 10 \mu\text{m}$ et (b) 1 mol.L^{-1} , i) image $10 \times 10 \mu\text{m}$ et ii) $20 \times 20 \mu\text{m}$; (c) profils 2D perpendiculaires au sens de frottement

Hors de la zone d'usure, la répartition des particules en fonction de leur diamètre est analysée pour les deux forces ioniques (Figure 4.12). La répartition des particules est quasiment identique en fonction de la force ionique. Environ 80 % des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm

4.1 Influence de la force ionique

(84 % pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 73 % pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$). À OCP et potentiel imposé, la répartition des particules en fonction de leur diamètre est similaire.

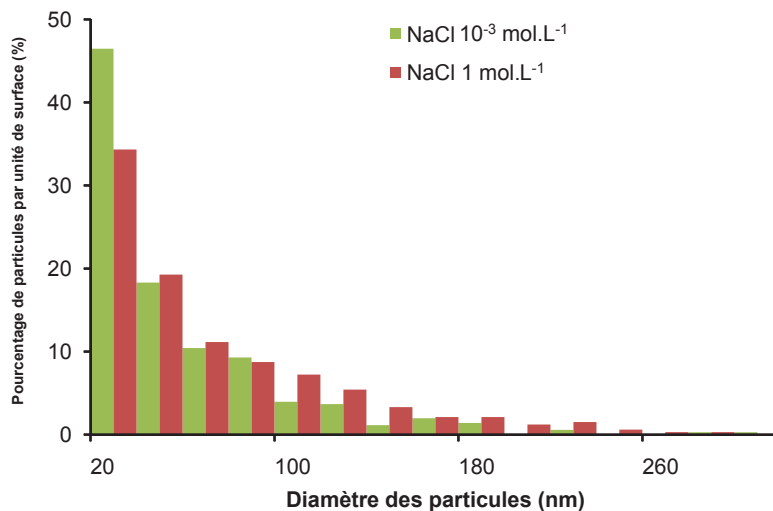


FIGURE 4.12 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre, hors de la zone d'usure

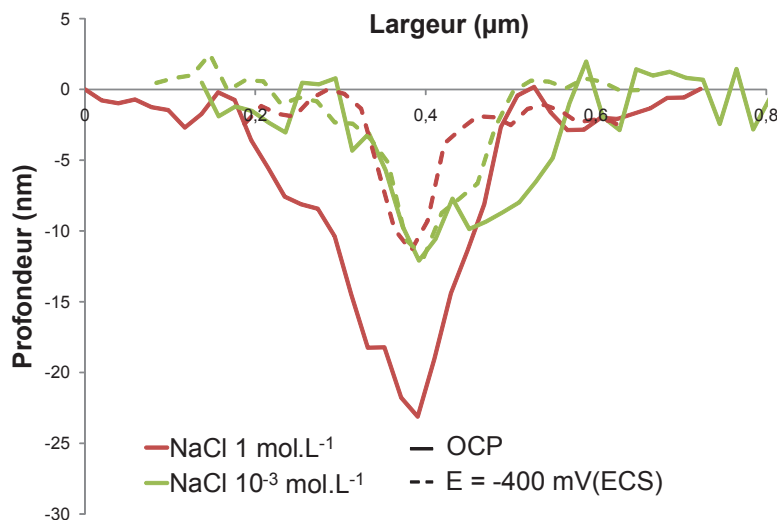


FIGURE 4.13 : Profil de piqûres de corrosion pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et NaCl 1 mol.L $^{-1}$, à OCP (—) et à E = -400 mV(ECS) (- - -)

Le nombre et la profondeur des piqûres sont aussi étudiés. La force ionique ne modifie que légèrement le nombre de piqûres : il passe de 0,03 piqûres/ μm^2 pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ à 0,05 piqûres/ μm^2 pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$. Le nombre de piqûres est plus important à potentiel imposé qu'à OCP. L'imposition du potentiel permet une protection cathodique de la zone usée, en par-

ticulier pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. La zone non usée devient alors plus sensible à la corrosion par piqûres. Cependant, malgré l'augmentation du nombre de piqûres à potentiel imposé, pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$, leur profondeur est plus faible qu'à OCP (Figure 4.13).

4.2 Influence d'une protéine, l'albumine

Comme à OCP, plusieurs concentrations en albumine sont étudiées : 1 g.L $^{-1}$ et 20 g.L $^{-1}$ pour toutes les forces ioniques et 10 g.L $^{-1}$ pour la solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$. La composition de l'électrolyte mais aussi le potentiel appliqué au métal modifient l'adsorption des protéines à la surface du métal. Les interactions électrostatiques entre la surface et les protéines influencent leur adsorption. La charge globale de la protéine ne dépend que du pH alors que celle de la surface dépend du pH et du potentiel appliqué (Lartundo-Rojas, 2007).

La charge de surface, *i.e.* le potentiel appliqué, ainsi que le matériau utilisé sont deux des paramètres qui jouent un rôle important dans l'adsorption des protéines (cf. §3.2.1). La plupart des études ont été faites sur des matériaux nobles (or, platine) ou inerte (carbone). Guo et al. (1996) ont montré que l'adsorption des protéines sur ces matériaux dépendait largement du potentiel imposé. L'adsorption de l'albumine en fonction du potentiel imposé est étudiée en utilisant la voltampérométrie cyclique (de 0 à 0,5 V(Ag/AgCl) à une vitesse de 0,1 V.s $^{-1}$) et une microbalance à quartz. L'adsorption de l'albumine est accélérée pour les potentiels positifs, *i.e.* les interactions électrostatiques entre l'albumine chargée négativement et l'électrode chargée positivement favorisent l'adsorption. Beaglehole et al. (1998) ont étudié l'influence de la charge de surface sur l'adsorption des protéines sur l'acier 304 grâce à des mesures ellipsométriques. L'adsorption de l'albumine sur l'acier 304 n'est pas modifiée en faisant varier le potentiel imposé de -1 V(ECS) à 0,2 V(ECS) à une vitesse de 50 mV.s $^{-1}$.

4.2.1 Variations des grandeurs électrochimiques

4.2.1.1 Le courant de corrosion, I_{cor}

Le rôle de l'albumine est mis en évidence sur la Figure 4.14. Le saut de courant est largement modifié par la présence d'albumine, notamment pour les solutions de NaCl 1 mol.L $^{-1}$. Pour une concentration de 20 g.L $^{-1}$, on peut remarquer que ΔI_{cor} est constant en fonction de la force ionique. L'albumine semble avoir un effet de protection contre la corrosion et donc jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion.

Valero Vidal et Igual Muñoz (2008) ont montré que, pour l'acier inoxydable 316L, l'albumine (0,5 g.L $^{-1}$) ne modifiait pas les valeurs de l'OCP mais agissait comme un inhibiteur anodique alors que pour un alliage CoCrMo, elle agissait comme un inhibiteur cathodique. Pour un alliage de Ti-6Al-4V, Hiromoto et Mischler (2006) ont montré que l'albumine (1 g.L $^{-1}$) agissait comme un inhibiteur cathodique. Dans notre configuration, pour comprendre le rôle de l'albumine, des mesures de polarisation potentiodynamique sans frottement sont réalisées en appliquant un potentiel de -1 V(ECS) à 0,4 V(ECS) à une vitesse de 1,5 mV.min $^{-1}$. Les essais de polarisation

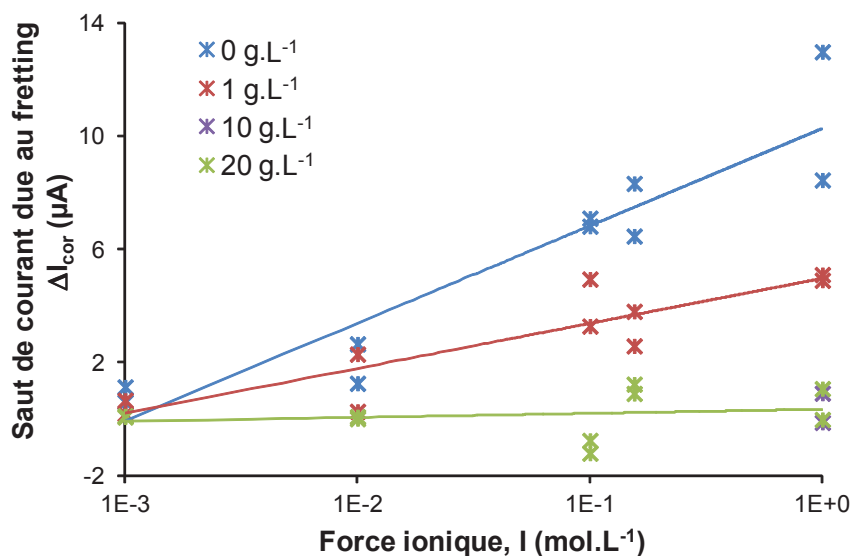


FIGURE 4.14 : Variations de la différence ΔI_{cor} en fonction de la force ionique, I pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

	NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$		NaCl 1 mol.L^{-1}		
Albumine	E_{cor} (mV(ECS))	I_{cor} (μA)	E_{cor} (mV(ECS))	I_{cor} (μA)	E_b (mV(ECS))
0 g.L^{-1}	-208	0,25	-434	3,02	-6
1 g.L^{-1}	-228	0,53	-401	5,75	103
20 g.L^{-1}	-178	0,14	-371	1,38	14

TABLEAU 4.1 : Valeurs de E_{cor} , I_{cor} et E_b extraites des tracés de polarisation potentiodynamique (Figure 4.15) pour les solutions de NaCl 10^{-3} et 1 mol.L^{-1} et des concentrations en albumine de 0, 1 et 20 g.L^{-1}

sont effectués dans les mêmes conditions qu'un essai de fretting-corrosion : l'échantillon de 316L est fixé au support de zircaloy et le PMMA est en contact avec le 316L, mais la polarisation potentiodynamique est réalisée sans frottement.

Les potentiels de corrosion, E_{cor} ainsi que les courants de corrosion, I_{cor} sont déterminés à l'aide du logiciel EC-Lab[®] (Tableau 4.1). L'intersection des droites de Tafel à la valeur de potentiel E_{cor} permet de déterminer I_{cor} . Le potentiel de transpassivation, E_b , indique la fin du palier du courant qui correspond au domaine passif. Pour l'intervalle de mesure choisi, E_b peut seulement être déterminé pour NaCl 1 mol.L^{-1} .

Sur les courbes de la Figure 4.15, on peut déterminer le domaine passif entre -1 et -0,5 V(ECS), pour NaCl 1 mol.L^{-1} et entre -1 et -0,4 V(ECS) pour NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ où le courant correspond à la réduction de l'eau et du dioxygène dissous. Le courant cathodique est identique quelle que soit la concentration en chlorures et en albumine.

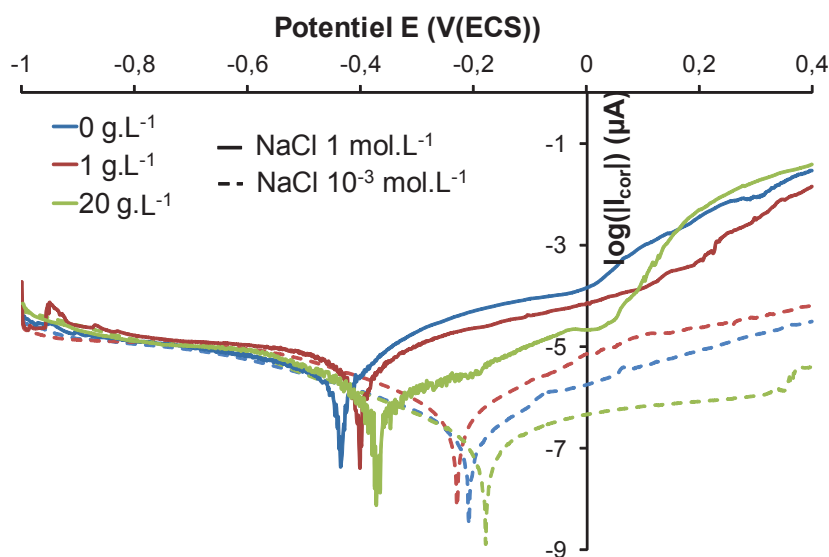


FIGURE 4.15 : Polarisation potentiodynamique de -1 V(ECS) à 0,4 V(ECS) à une vitesse de $1,5 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, échantillon de 316L en contact avec le PMMA sans frottement, pour les solutions de NaCl (- - -) $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et (—) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour les concentrations en albumine de $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le domaine de potentiels compris entre -0,5 et -0,3 V(ECS) pour NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et entre -0,4 et -0,2 V(ECS) pour NaCl $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à la transition entre courants cathodique et anodique au potentiel de corrosion E_{cor} . L'albumine augmente légèrement la valeur de E_{cor} (Tableau 4.1). On peut aussi noter que pour $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en albumine, le courant de corrosion augmente : il est presque doublé par rapport au courant de corrosion obtenu sans albumine. Cependant, pour $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en albumine, le courant de corrosion diminue : il est presque réduit de moitié.

Le troisième domaine compris entre -0,3 et 0 V(ECS) pour NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et entre -0,2 et 0,4 V(ECS) pour NaCl $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond au plateau passif. Pour les solutions de NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on peut aussi observer le potentiel de transpassivation, E_b . L'albumine a tendance à décaler ce potentiel vers des valeurs plus élevées, en particulier pour $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Par ailleurs, l'albumine diminue largement le courant anodique. Omanovic et Roscoe (1999) ont aussi démontré que l'ajout d'albumine dans une solution de PBS ne modifiait pas la branche cathodique de la courbe de polarisation, mais qu'un changement important apparaissait sur la branche anodique. Sans frottement, l'albumine joue donc le rôle d'inhibiteur anodique pour le 316L. Les mesures de polarisation potentiodynamique ne sont pas effectuées pendant le frottement car l'état de la surface (débris, taille de la zone d'usure...) évoluerait pendant la mesure. La mesure dure en effet plus de 15 h : la dégradation induite par le fretting serait alors trop importante pour pouvoir prendre en compte les mesures. De plus, l'action du frottement entraîne des conditions de mesures instables et un état non-stationnaire de la surface, qui pourraient induire des erreurs de mesure et des fluctuations importantes.

Pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur, on peut utiliser le taux d'inhibition, $\tau = \frac{u_0 - u}{u_0} \times$

100 où u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion...) en l'absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur. Le taux d'inhibition est calculé pour $u = I_{cor}$. Bien que pour 1 g.L^{-1} en albumine, le courant anodique diminue, le courant de corrosion I_{cor} augmente (Tableau 4.1). Le taux d'inhibition est donc négatif pour cette concentration. Pour une concentration de 20 g.L^{-1} en albumine, le taux d'inhibition est d'environ 50 % pour les deux concentrations de chlorures.

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P (Fiaud, 1990). L'albumine contient ces éléments en différentes proportions (Vignais, 2001). L'action d'un inhibiteur peut se réaliser principalement de trois manières :

- en milieu acide essentiellement, l'inhibiteur joue le rôle d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface est une étape primordiale ;
- en milieu neutre ou alcalin, l'inhibiteur renforce la barrière préexistante, *i.e.* la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement à la surface du métal. Ce renforcement peut être l'extension de la couche d'oxyde ;
- en milieu neutre ou alcalin, il se forme une barrière entre l'inhibiteur et certaines espèces du milieu corrosif.

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur dépend donc du pH. Or il semble que lors d'un essai de fretting-corrosion, il pourrait exister une variation de pH dans la zone de contact. Le mécanisme d'action de l'albumine ne sera probablement pas le même dans la zone usée, *i.e.* pH très acide, et dans la zone non usée, *i.e.* pH global de la solution (pH ~ 6). Rubio et al. (2002) ont montré d'après des mesures XPS, que sur l'acier inoxydable 304, la composition de la couche passive n'est pas modifiée par l'albumine. Par ailleurs, la couche d'albumine adsorbée à la surface est soit très fine et continue, soit discontinue, laissant des zones "nues". Il est alors possible que, à l'extérieur de la zone d'usure, la couche soit hétérogène, constituée de molécules de différentes orientations. L'albumine a un point isoélectrique, $\text{pHi} = 4,8$ (Peters, 1985). Le pH des solutions est supérieur au pHi , *i.e.* la charge globale de l'albumine est négative. Le point isoélectrique du 316L (Jolivet, 1994) est compris entre 8,5 (oxyde de fer) et 7 (oxyde de chrome). Le pH des solutions est légèrement inférieur, *i.e.* la charge de la surface est positive. Les interactions électrostatiques favoriseraient l'adsorption de l'albumine à la surface du 316L. Rubio et al. (2002) ont aussi montré que la structure de la couche adsorbée, *i.e.* l'orientation des protéines, varie en fonction du temps d'immersion, favorisant l'adsorption sur une plus grande surface. Par ailleurs, l'albumine sera plus facilement attirée par des régions chargées positivement, *i.e.* les zones où sont relargués les cations métalliques. Une compétition entre l'adsorption de l'albumine et des chlorures retarde alors la rupture du film passif, *i.e.* E_b (Tableau 4.1) est décalé vers des valeurs positives pour les solutions contenant de l'albumine (Valero Vidal et Igual Muñoz, 2008).

4.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'albumine joue le rôle d'inhibiteur contre la corrosion : le saut de courant, ΔI_{cor} , est largement diminué en présence d'albumine (Figure 4.14). L'influence de l'albumine sur les différents éléments du circuit électrique, extraits des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique, est reportée sur la Figure 4.16. Les termes ΔR_p et Δn correspondent alors à la chute, due au fretting, de R_p et n ; le terme ΔQ correspond à la remontée, due au fretting, de Q .

Tout d'abord, on peut voir que l'albumine, à une concentration de 1 g.L^{-1} , n'a que très peu d'influence sur les valeurs moyennes pendant fretting et sur les valeurs de Δ . Seule la comparaison entre les essais sans albumine et les essais à 20 g.L^{-1} sera donc effectuée.

Sans albumine, la moyenne du paramètre Q pendant frottement augmente avec la force ionique, alors qu'en présence d'albumine, elle ne dépend plus de la force ionique (Figure 4.16a). En présence d'albumine, la constance du paramètre Q , comparable à une capacité, traduit la stabilité de la constante diélectrique de l'eau adsorbée et/ou de l'épaisseur de la double couche, quelle que soit la force ionique. L'augmentation de la concentration en chlorures ne modifie donc pas la charge de la surface et celle-ci ne dépend alors que de la couche d'albumine adsorbée à la surface du 316L. De plus, en présence d'albumine, le fretting n'a pas d'influence sur la valeur de Q : $\Delta Q \sim 0$ quelle que soit la force ionique (Figure 4.16b). Mathew et al. (2010) ont montré qu'une augmentation du paramètre Q correspondait à une accumulation des débris d'usure et des produits de corrosion. L'invariabilité de Q correspondrait donc à une large diminution des débris d'usure et produits de corrosion en présence d'albumine.

Le paramètre n traduit l'hétérogénéité et la rugosité d'une surface. La moyenne de n pendant le fretting est plus élevée en présence d'albumine (Figure 4.16c). L'augmentation du paramètre est d'environ 20 %. Cette augmentation traduit donc la diminution des hétérogénéités et de la rugosité de surface pendant le fretting. L'adsorption de l'albumine se fait donc de manière plus homogène. L'influence du fretting sur n est assez faible : Δn est proche de 0. L'albumine éviterait donc une dégradation de la surface.

La moyenne de la résistance de polarisation pendant fretting augmente largement en présence d'albumine (Figure 4.16e). La dégradation du film passif est donc nettement moins importante en présence d'albumine. Rubio et al. (2002) ont montré que la composition de la couche passive n'est pas modifiée par l'albumine. La protection se fait donc par la couche d'albumine adsorbée à la surface de la couche passive. R_p diminue en fonction de la force ionique. La couche d'albumine adsorbée à la surface n'est probablement pas assez efficace pour éviter l'interaction des chlorures avec la couche passive. En présence d'albumine, ΔR_p est négatif (Figure 4.16f), *i.e.* le fretting induit une augmentation de la résistance de polarisation. Rubio et al. (2002) ont montré que l'adsorption de l'albumine varie en fonction du temps d'immersion. L'augmentation de la R_p correspondrait alors à la meilleure adsorption de l'albumine durant l'essai et le fretting n'aurait qu'une faible influence sur la dégradation du film passif.

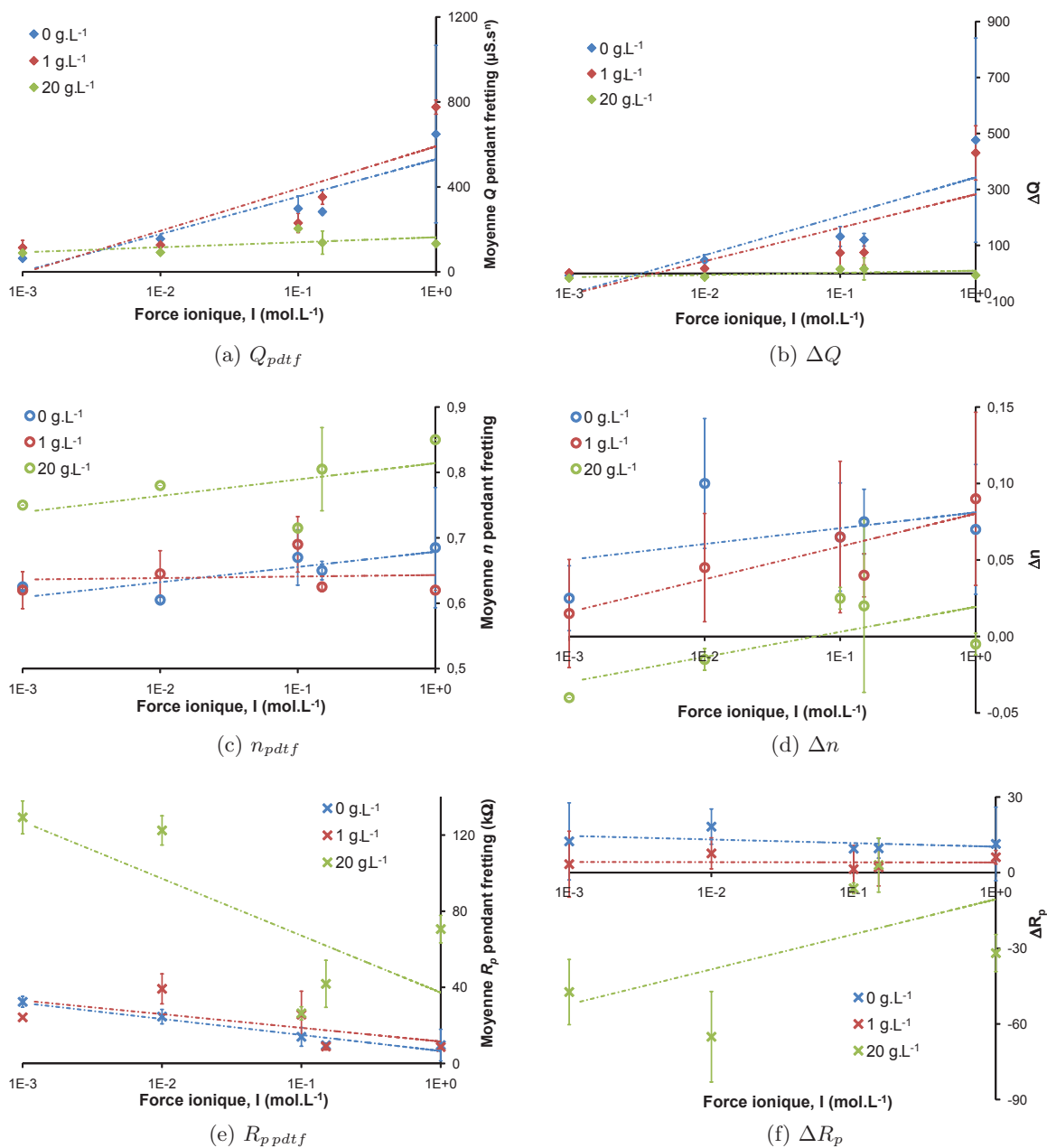


FIGURE 4.16 : Moyenne pendant fretting de (a) Q , (c) n et (e) R_p , ainsi que variation due au fretting (b) ΔQ , (d) Δn et (f) ΔR_p en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L⁻¹, 1 g.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹

4.2.2 Variations des grandeurs mécaniques

Les variations d'énergie dissipée et du coefficient de frottement en fonction de la force ionique et de la concentration en albumine sont représentées sur la Figure 4.17.

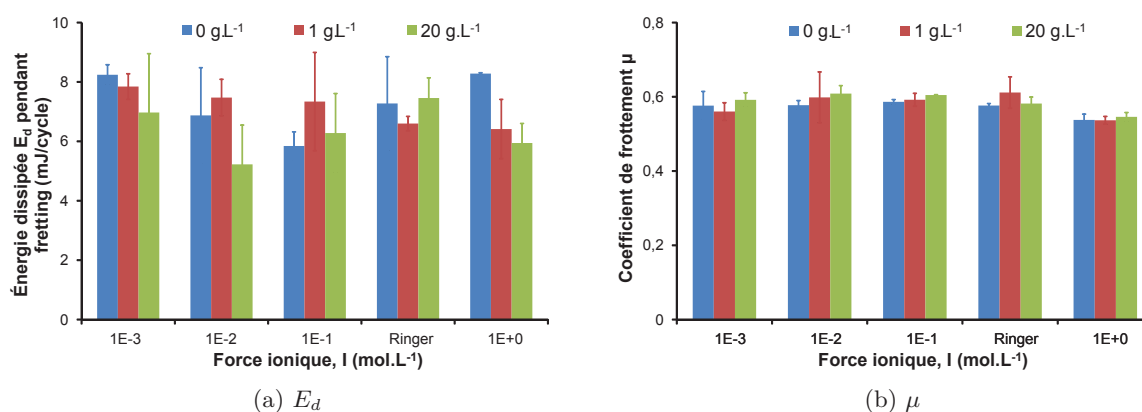


FIGURE 4.17 : Variation de (a) l'énergie dissipée, E_d et (b) du coefficient de frottement, μ en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L⁻¹, 1 g.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹

L' E_d ne varie pas en fonction de la concentration en albumine (test ANOVA, $\alpha = 0,05$). Cependant, comme à OCP, on peut voir que l' E_d est légèrement plus faible lorsque la concentration en albumine est de 20 g.L⁻¹ (Figure 4.17a). Cela correspondrait à une dégradation des matériaux en contact légèrement plus faible lorsque la concentration en albumine augmente. Le coefficient de frottement ne varie pas en fonction de la concentration en albumine (Figure 4.17b). Malgré l'effet lubrifiant des protéines, le coefficient de frottement est identique en présence ou non de protéines.

4.2.3 Volumes d'usure

Les variations des volumes d'usure du 316L et du PMMA en fonction de la force ionique et de la concentration en albumine sont représentées sur la Figure 4.18.

La forte concentration en albumine diminue le volume d'usure du 316L (Figure 4.18a). Cependant, il n'existe pas de dépendance entre le volume d'usure du 316L et l'énergie dissipée. Cela signifierait donc que le volume d'usure du 316L ne dépend pas du frottement mais de la corrosion. De la même manière qu'à OCP, l'albumine augmente le volume d'usure du PMMA (Figure 4.18b). La mise en place d'un régime de lubrification mixte dû à l'albumine entraîne une usure plus importante du PMMA.

4.2 Influence d'une protéine, l'albumine

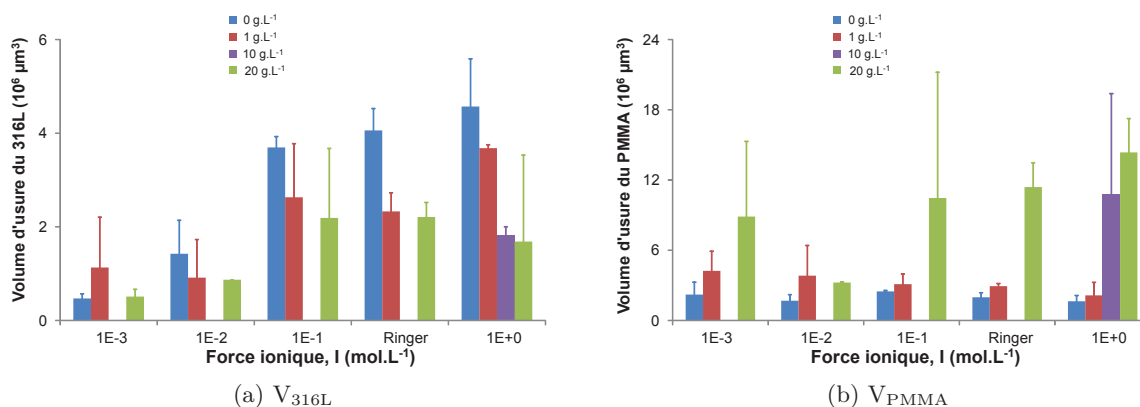


FIGURE 4.18 : Volumes d'usure du (a) 316L et (b) du PMMA en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

Sans albumine, la comparaison entre le volume d'usure du 316L à OCP et potentiel imposé (Figure 4.19a) permet de mettre en valeur une concentration limite, $C_{10} \sim 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration limite détermine la transition entre la protection de la surface métallique par l'imposition du potentiel cathodique et la dissolution métallique supplémentaire. En présence d'albumine, concentration de 20 g.L^{-1} , cette transition est décalée vers une valeur de force ionique plus élevée : $C_{120} \sim 2 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 4.19b). L'albumine a donc bien un effet de protection contre la corrosion. Le potentiel imposé cathodique, $E = -400 \text{ mV(ECS)}$, est efficace uniquement pour 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sans albumine ; alors qu'en présence d'albumine, 20 g.L^{-1} , le potentiel imposé cathodique est protecteur quelle que soit la force ionique (comprise entre 10^{-3} et 1 mol.L^{-1}).

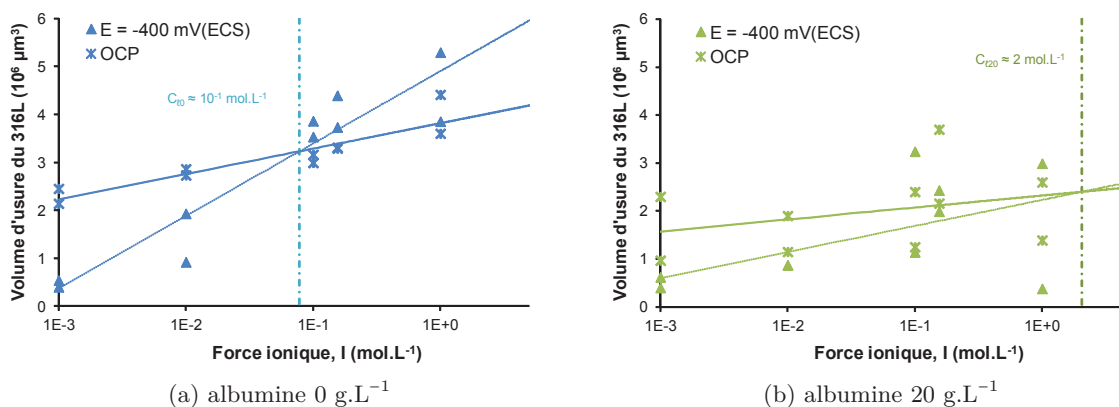


FIGURE 4.19 : Volumes d'usure des échantillons de 316L en fonction de la force ionique pour les concentrations en albumine de (a) 0 g.L^{-1} et (b) 20 g.L^{-1} , à potentiel imposé cathodique (\blacktriangle) et à OCP (\times)

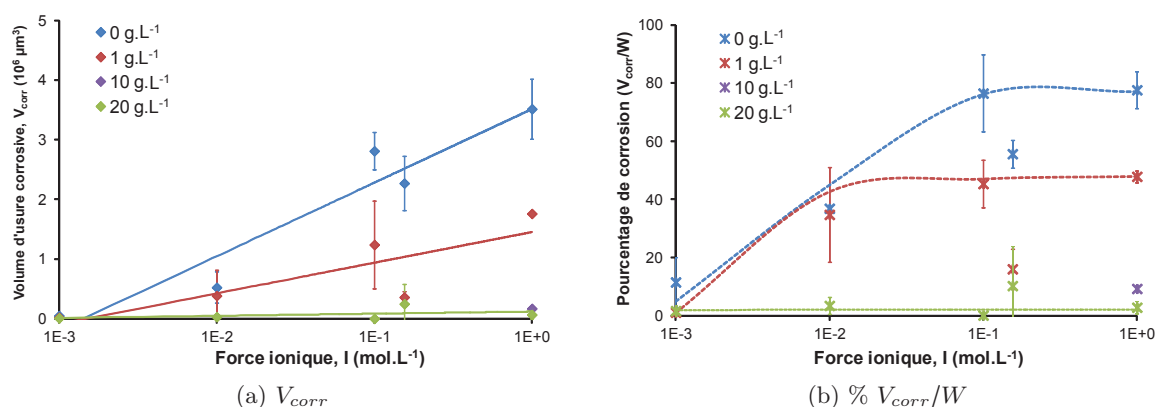


FIGURE 4.20 : Évolution du (a) volume de corrosion, V_{corr} et (b) du pourcentage d'usure corrosive, en fonction de la force ionique et pour les concentrations en albumine de 0 g.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 10 g.L⁻¹ et 20 g.L⁻¹

L'évolution du volume de corrosion, V_{corr} , ainsi que le pourcentage d'usure corrosive ($\frac{V_{corr}}{W} * 100$) en fonction de la force ionique sont donnés Figure 4.20. On peut voir que le volume d'usure corrosive dépend de la concentration en albumine (Figure 4.20a). De plus, quelle que soit la force ionique, le volume d'usure corrosive est identique (test ANOVA, $\alpha = 0,05$) lorsque la concentration en albumine est de 20 g.L⁻¹. Cela confirme qu'à 20 g.L⁻¹ en albumine, le potentiel imposé cathodique est bien protecteur durant la période de fretting, quelle que soit la force ionique. La Figure 4.20b corrobore ces résultats. Sans albumine, un palier correspondant à 80 % d'usure corrosive est atteint pour une concentration d'environ 10⁻¹ mol.L⁻¹. Pour une concentration en albumine de 1 g.L⁻¹, le palier est largement diminué et correspond à 50 % d'usure corrosive. Il est atteint pour une concentration d'environ 10⁻² mol.L⁻¹. Pour une concentration en albumine de 20 g.L⁻¹, le palier est valable pour toutes les forces ioniques et correspond à 2 % d'usure corrosive. L'albumine diminue donc le pourcentage d'usure corrosive et cela correspond à son rôle d'inhibiteur de corrosion, mis en évidence précédemment (§ 4.2.1.1).

On peut aussi remarquer sur la Figure 4.20b, que le comportement du 316L par rapport à la corrosion n'est pas le même pour la solution de Ringer : le pourcentage d'usure corrosive est plus faible en solution de Ringer ($I = 0,15$ mol.L⁻¹) qu'en solution de NaCl 10⁻¹ ou 1 mol.L⁻¹. En effet, la nature des sels joue aussi un rôle sur l'adsorption des protéines. Poleunis et al. (2002) ont étudié la quantité d'albumine adsorbée sur le 316L pour plusieurs solutions : NaCl, NaCl + MgCl₂, NaCl + CaCl₂. Le rôle de CaCl₂ semble être défavorable alors que celui de MgCl₂ est favorable à l'adsorption de l'albumine. La solution de Ringer contient plusieurs sels : NaCl, KCl, CaCl₂ et NaOH₃. L'adsorption d'albumine et donc son rôle d'inhibiteur contre la corrosion sont modifiés en solution de Ringer.

La Figure 4.21 permet de mettre en évidence la prédominance ou non de l'usure par corrosion. La droite orange en pointillé représente le cas hypothétique où l'usure du 316L est à 100 % due à la corrosion. Si on définit la prédominance de la corrosion à 50 % du volume d'usure total,

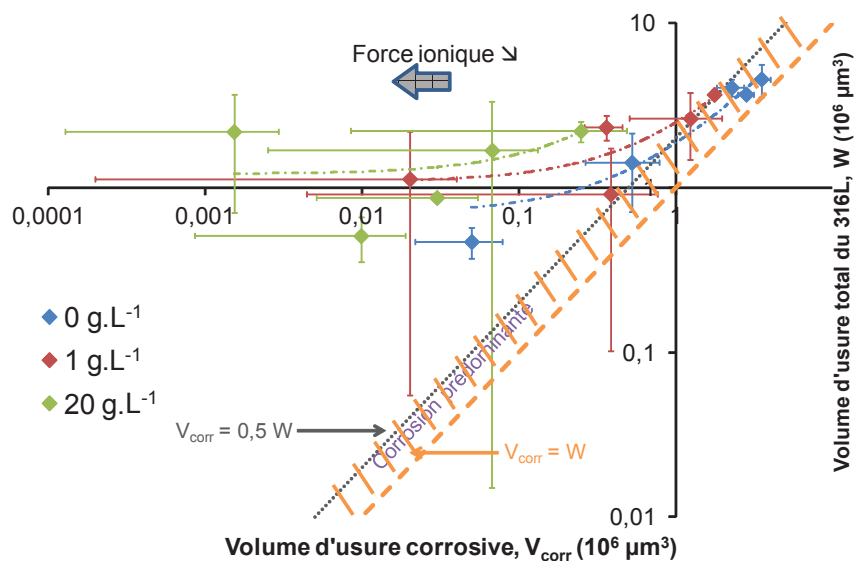


FIGURE 4.21 : Volume d'usure total du 316L, W , en fonction du volume d'usure corrosive, V_{corr} , en échelle logarithme pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1} . La droite en pointillé représente le cas où l'usure est uniquement due à la corrosion : $V_{corr} = W$

cela correspond à la zone hachurée. Les points expérimentaux dans cette zone indiquent donc la prédominance de l'usure corrosive. En présence d'albumine, et particulièrement à 20 g.L^{-1} , les points sont assez éloignés de cette zone, *i.e.* l'usure prédominante n'est pas l'usure corrosive mais l'usure mécanique. Sur cette figure, on peut aussi voir que, particulièrement pour les faibles forces ioniques et en présence d'albumine, les écarts-types des valeurs sont importants. Le phénomène d'usure prédominant étant alors l'usure mécanique, les valeurs d'usures corrosive et totale sont plus faibles. L'erreur de mesure sur ces valeurs, et donc les écarts-types, sont alors plus importants.

4.2.4 Observations *ex situ* : MEB et AFM

4.2.4.1 Observations

En présence d'albumine, les observations MEB ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la force ionique (Figure 4.22). Les rainures ne sont que légèrement visibles. On observe une accumulation de particules dans la zone d'usure, qui correspond à la déposition d'albumine dans la zone d'usure ou à l'accumulation de débris et d'albumine.

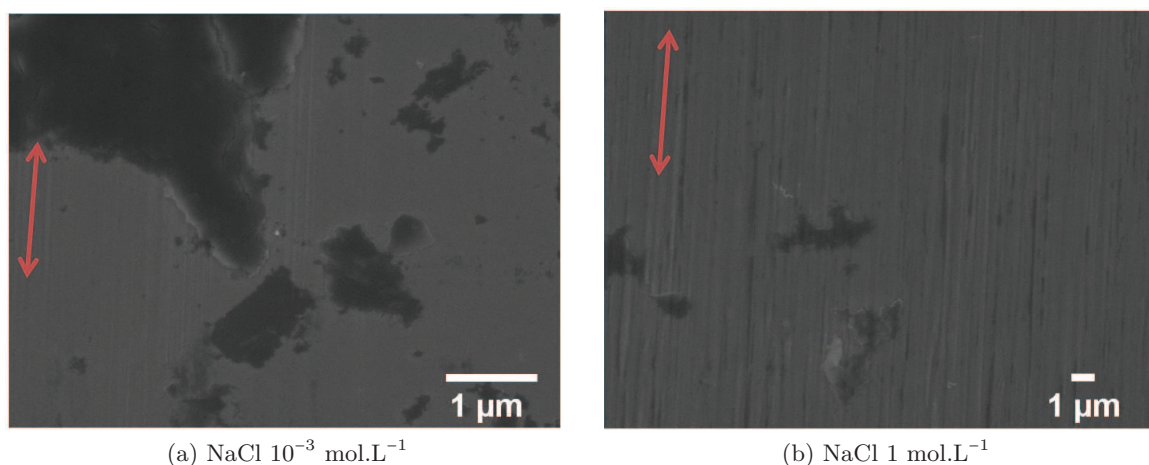


FIGURE 4.22 : Images MEB-FEG du 316L au centre de la zone d'usure (a) NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et (b) NaCl 1 mol.L $^{-1}$; la flèche indique le sens du fretting

Les images AFM de la zone d'usure (Figure 4.23) permettent de mettre en évidence le rôle de l'albumine. Sans albumine, les rainures dues au frottement ainsi qu'un arrachement de métal dû à la corrosion sont visibles (Figure 4.11). De la même manière qu'à OCP, en présence d'albumine, la dégradation du 316L est moins importante. Des particules, probablement formées à partir des débris d'usure et de l'albumine, sont largement présentes dans la zone d'usure : elles sont en effet en nombre plus important et ont aussi un diamètre plus élevé. Ce 3^{ème} corps jouerait alors le rôle d'une couche protectrice contre l'usure corrosive et mécanique. Deux phénomènes sont observés. Pour NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, des "plaques" d'albumine se forment au centre de la zone d'usure (Figure 4.23a). Elles pourraient alors recouvrir la zone d'usure par adhésion mécanique et protéger la surface de la corrosion. L'épaisseur de la plaque est de $0,5 \mu\text{m}$. Au creux du "W", l'usure est plus importante. La couche d'albumine adsorbée à la surface du 316L n'est alors pas assez résistante : les "plaques" se dégradent et on observe des débris. Pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$ (Figure 4.23b), des particules sont observées au centre de la zone d'usure et dans le creux du "W". Ces particules, vraisemblablement constituées d'albumine et de débris, PMMA et oxydes, formeraient alors un 3^{ème} corps protecteur contre la corrosion. À potentiel imposé, les particules ont un diamètre plus important qu'à OCP : le diamètre des particules est d'environ $1 \mu\text{m}$ à potentiel imposé et d'environ $0,2 \mu\text{m}$ à OCP. Le potentiel change en effet la distribution de charges à la surface du 316L et le comportement de l'albumine est alors modifié (Peters, 1985).

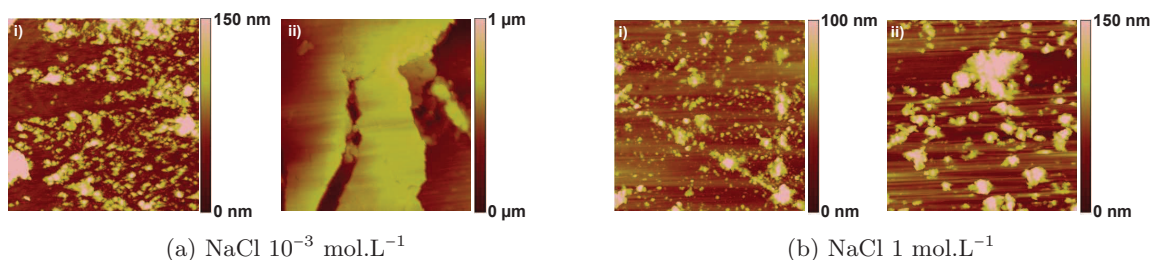


FIGURE 4.23 : Images AFM du 316L 10 x 10 μm i) au creux du “W” et ii) au centre de la zone d’usure, 20 g.L^{-1} d’albumine et pour (a) $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et (b) $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$

L’albumine diminue le volume d’usure du 316L (Figure 4.18a) mais augmente celui du PMMA (Figure 4.18b et Figure 4.24). La dégradation du PMMA, plus importante en présence d’albumine, devrait entraîner un nombre de particules plus important.

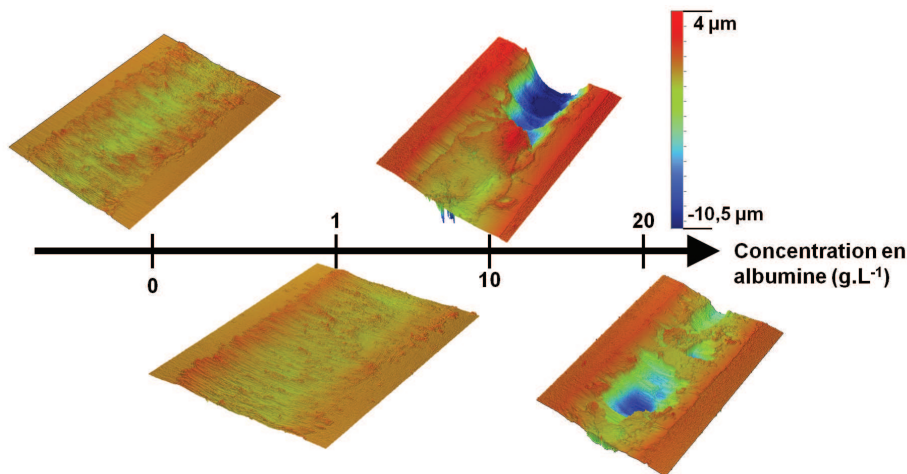


FIGURE 4.24 : Image 3D des traces d’usure du PMMA en fonction de la concentration en albumine, $E = -400 \text{ mV(ECS)}$ et $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, image = 0,7 mm x 1 mm

Comme à OCP, dans la zone d’usure, le nombre de particules augmente en présence d’albumine. Hors du contact, cette observation n’est pas vérifiée. La répartition en taille des particules n’est que légèrement modifiée en présence d’albumine (Figure 4.25) : en présence ou non d’albumine, environ 80 % des particules ont une taille inférieure à 100 nm.

De la même manière qu’à OCP, la forme des particules est modifiée en présence d’albumine (Figure 4.26) : sans albumine, le contour des particules est régulier alors qu’en présence d’albumine, les particules semblent être l’agglomération de plusieurs petites particules.

On peut aussi noter que l’albumine augmente légèrement le nombre de piqûres à l’extérieur

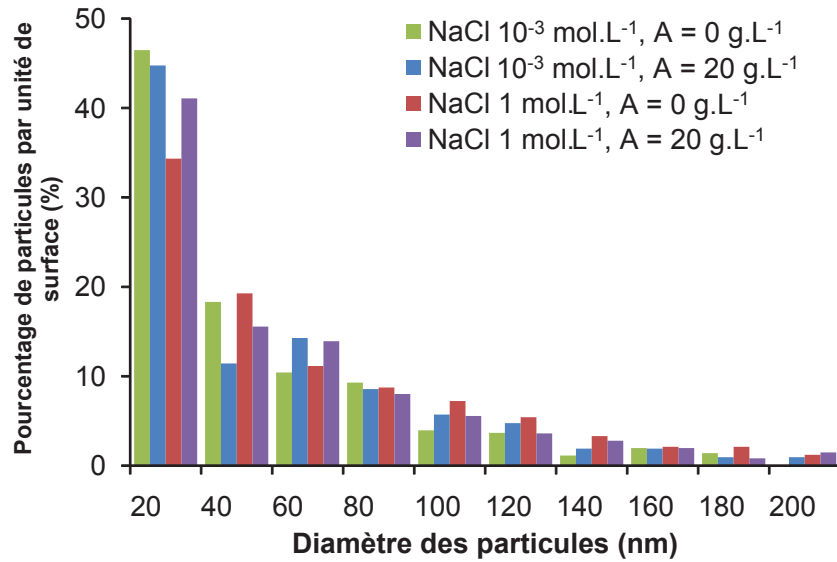


FIGURE 4.25 : Répartition des particules en fonction de leur diamètre en présence ou non d'albumine, hors de la zone d'usure

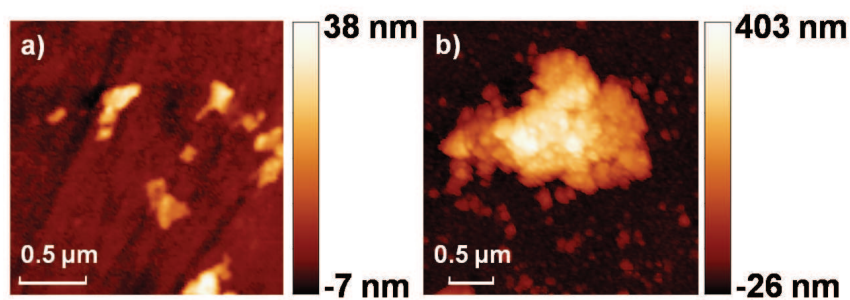


FIGURE 4.26 : Images AFM, zoom des particules hors de la zone de contact pour a) NaCl 1 mol.L $^{-1}$ sans albumine et b) NaCl 1 mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$ d'albumine

de la zone d'usure : pour $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, il passe de $0,03 \text{ piqûres}/\mu\text{m}^2$ sans albumine à $0,13 \text{ piqûres}/\mu\text{m}^2$ en présence d'albumine et pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, il passe de $0,05 \text{ piqûres}/\mu\text{m}^2$ sans albumine à $0,06 \text{ piqûres}/\mu\text{m}^2$ en présence d'albumine. L'albumine augmente aussi la largeur et la profondeur des piqûres (Figure 4.27). Cette figure montre seulement deux profils par conditions d'essai mais cela correspond aux profondeurs et largeurs moyennes pour chaque condition. De la même manière qu'à OCP, l'albumine réduit l'usure du 316L mais la quantité d'albumine n'est probablement pas suffisante pour protéger la surface totale. Certains sites non protégés peuvent être attaqués par les chlorures, provoquant ainsi des piqûres de corrosion (Valero Vidal et Igual Muñoz, 2008).

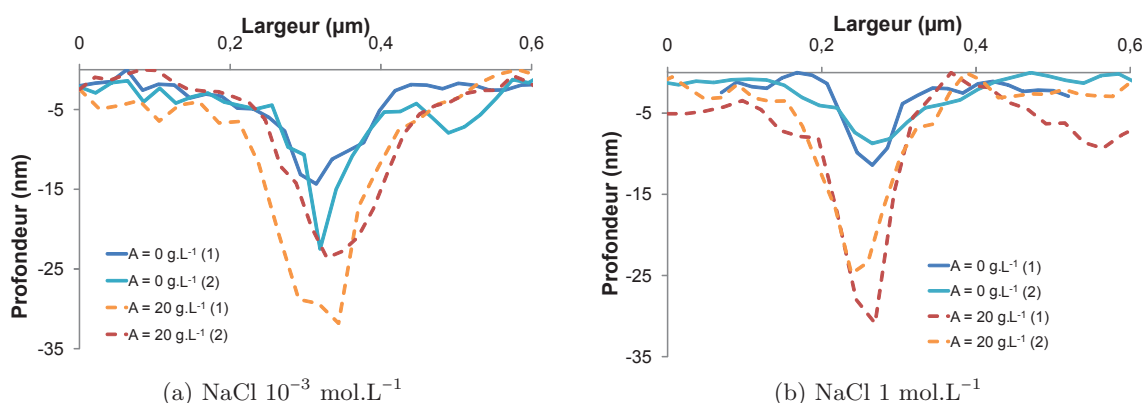


FIGURE 4.27 : Profil de piqûres de corrosion en présence ou non d'albumine

4.2.4.2 Discussion sur les débris d'usure

L'ostéolyse est l'une des principales causes de descellement des prothèses et est principalement due aux particules de polyéthylène. Cependant, ces particules doivent avoir une "taille critique" pour que les macrophages produisent les médiateurs de l'ostéolyse (Green et al., 1998). Campbell et al. (1995) ont montré que les particules de polyéthylène submicroniques étaient les plus néfastes.

Pour les prothèses cimentées, la dégradation par frottement et par fretting entraîne la détérioration du ciment chirurgical et conduit à la formation de particules. Les particules de ciment, *i.e.* de PMMA, peuvent ainsi conduire au descellement de la prothèse. Jasty et al. (1992) ont observé que, comme pour les métaux (Cohen, 1959), les macrophages répondent aux particules de ciment et de PMMA mais non au ciment et au PMMA dans leur volume. Ils ont démontré que pour des souris, les particules de PMMA entraînent la production de PGE2 et de collagène, molécules jouant un rôle majeur dans la résorption osseuse. Horowitz et al. (1993) ont aussi démontré qu'*in vitro*, uniquement les particules dont le diamètre est inférieur à $12 \mu\text{m}$ sont phagocytées.

In vivo, des particules de PMMA et de 316L avec des diamètres compris entre 100 nm et 1 mm ont déjà été observées (Charnley, 1970 ; DiCarlo et Bullough, 1992 ; Savio III et al., 1994), mais aucune particule plus petite n'a pu être observée *in vivo* ou lors de tests *in vitro* (Savio III et al.,

1994). Pour les prothèses cimentées, de nombreuses particules métalliques ou de polyéthylène et seulement quelques particules de ciment ont été identifiées pour le couple métal-métal ou le couple métal-polyéthylène (Howie, 1990). Les particules métalliques et de polyéthylène sont les particules les plus importantes et sont donc les plus étudiées. Lapcikova et al. (2009) ont montré que les particules de polyéthylène générées *in vivo* ont un diamètre moyen de 20 nm et que 80 % des débris ont un diamètre compris entre 15 et 30 nm.

Comme on a pu le voir sur les Figures 3.28 et 4.25, la répartition des particules est similaire quelles que soient les conditions (force ionique, albumine, potentiel) : $\sim 50\%$ des particules ont un diamètre inférieur à 40 nm et $\sim 80\%$ des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm.

D'après la Figure 4.28, on ne peut pas déterminer une corrélation entre le nombre, la taille des particules et les concentrations en chlorures et en albumine. On peut néanmoins voir que le nombre de particules éjectées par unité de surface est quasiment 10 fois plus important à OCP qu'à potentiel imposé.

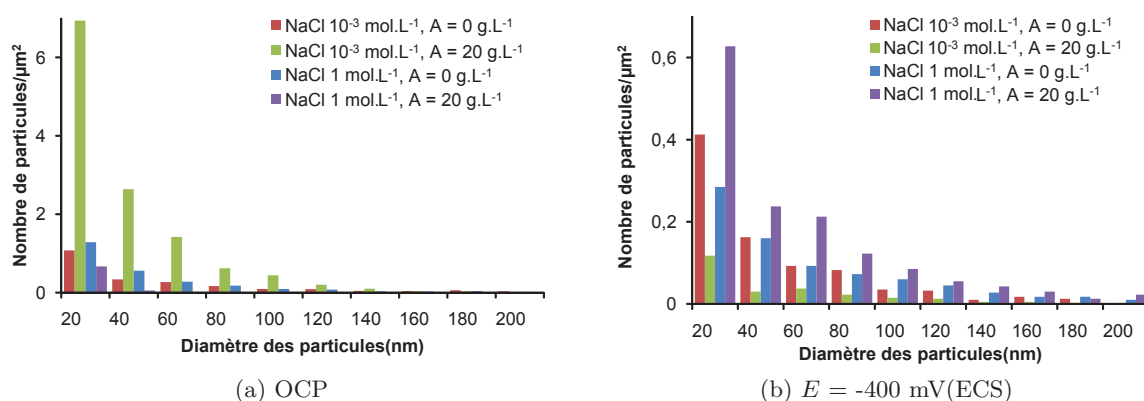


FIGURE 4.28 : Répartition du nombre de particules par unité de surface, hors de la zone d'usure, pour NaCl 10^{-3} et 1 mol.L^{-1} , en présence ou non d'albumine (a) à OCP et (b) à $E = -400 \text{ mV(ECS)}$

Grâce aux mesures AFM, les particules d'usure inférieures à 100 nm ont pu être observées. Cette taille de particules est en effet une "taille critique" qui peut conduire plus rapidement à l'ostéolyse (Green et al., 1998). Cependant, les particules d'usure ont été obtenues pour un test *in vitro* et avec un contact "modèle". *In vivo*, la taille des particules de PMMA observées est de 1 à $5 \mu\text{m}$ (Savio III et al., 1994). Les particules nanométriques n'étaient cependant pas observables jusqu'à peu de temps (~ 2005). Mitchell et al. (2003) ont montré que les particules de ciment doivent avoir un diamètre compris entre 0,1 et $10 \mu\text{m}$ pour être biologiquement actives. De plus, les particules irrégulières semblent être plus actives biologiquement que les particules régulières (Fang et al., 2006).

Selon notre protocole, *i.e.* sans filtrage des solutions, seuls les débris adsorbés à la surface du 316L peuvent être observés. Cependant, une partie des débris d'usure est probablement éjectée

dans la solution durant l'essai. Gladkis et al. (2009) ont développé une nouvelle approche pour pouvoir analyser les particules éjectées en solution tout en évitant la filtration de la solution. La solution est agitée pour permettre une répartition homogène des particules. Une petite quantité de solution est alors prélevée et déposée sur un substrat de silicium. Le substrat sèche ensuite durant 24 h sous une lampe et seules les particules restent sur le substrat. Cette méthode permet alors d'obtenir une meilleure répartition des tailles des particules. Les particules alors observées ont un diamètre compris entre 0,04 et 2,5 μm .

L'AFM a permis une nouvelle approche pour observer et déterminer la répartition des particules de PMMA. En effet, la réaction des tissus dépend de la taille des particules d'usure générées pendant le frottement. Il a été montré que les particules de PMMA dont le diamètre est inférieur à 10 μm entraînent une réponse des tissus. Dans notre cas, *in vitro*, nous avons montré que 80 % des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm. Il est alors possible que des particules d'un diamètre équivalent soient générées *in vivo*.

4.3 Rôle du pH

De la même manière qu'à potentiel libre, le rôle du pH sur le comportement du contact est étudié. Les solutions utilisées sont les mêmes qu'à potentiel libre (Tableau 3.2).

4.3.1 Variations des grandeurs électrochimiques

Sur la Figure 4.29, on peut voir l'évolution de la moyenne du courant, I_{mf} , et de R_p pendant fretting pour les solutions de NaCl 1 et 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et avec ou sans albumine.

Sans albumine et pour une concentration en NaCl de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ (Figure 4.29a), le pH (pH 7 et 4) n'a pas d'influence sur le courant et la résistance de polarisation. À cette concentration en chlorures, le film passif est en effet plus solide et la variation du pH global ne permet pas une destruction plus importante du film passif. En présence d'albumine (Figure 4.29b), la valeur du courant cathodique augmente légèrement, *i.e.* le courant cathodique est négatif et sa valeur absolue augmente, en particulier à pH 7 et la résistance de polarisation augmente : l'albumine joue toujours son rôle de protection contre la corrosion, en particulier à pH 4 où R_p est deux fois plus élevée qu'à pH 7.

Pour une solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et sans albumine (Figure 4.29c), le pH a une influence sur le courant et la résistance de polarisation. Le courant cathodique pendant fretting est minimal (en valeur absolue) à pH 2 et devient largement cathodique à pH 1 et 0. Pendant l'essai de fretting-corrosion à pH acides, la réaction cathodique devient prédominante. Le courant moyen à pH "libre" est très proche du courant moyen à pH 2. On peut alors supposer qu'à pH "libre", le pH de la zone cathodique, proche de la zone d'usure, diminue jusqu'à un pH proche de 2, lors du frottement. On observe aussi que la résistance de polarisation diminue en fonction du pH, *i.e.* la dégradation du film passif devient plus importante lorsque le pH diminue. En présence d'albumine (Figure 4.29d), le courant est identique quel que soit le pH et la résistance de polarisation, plus

élevée que sans albumine, est maximale à pH 4.

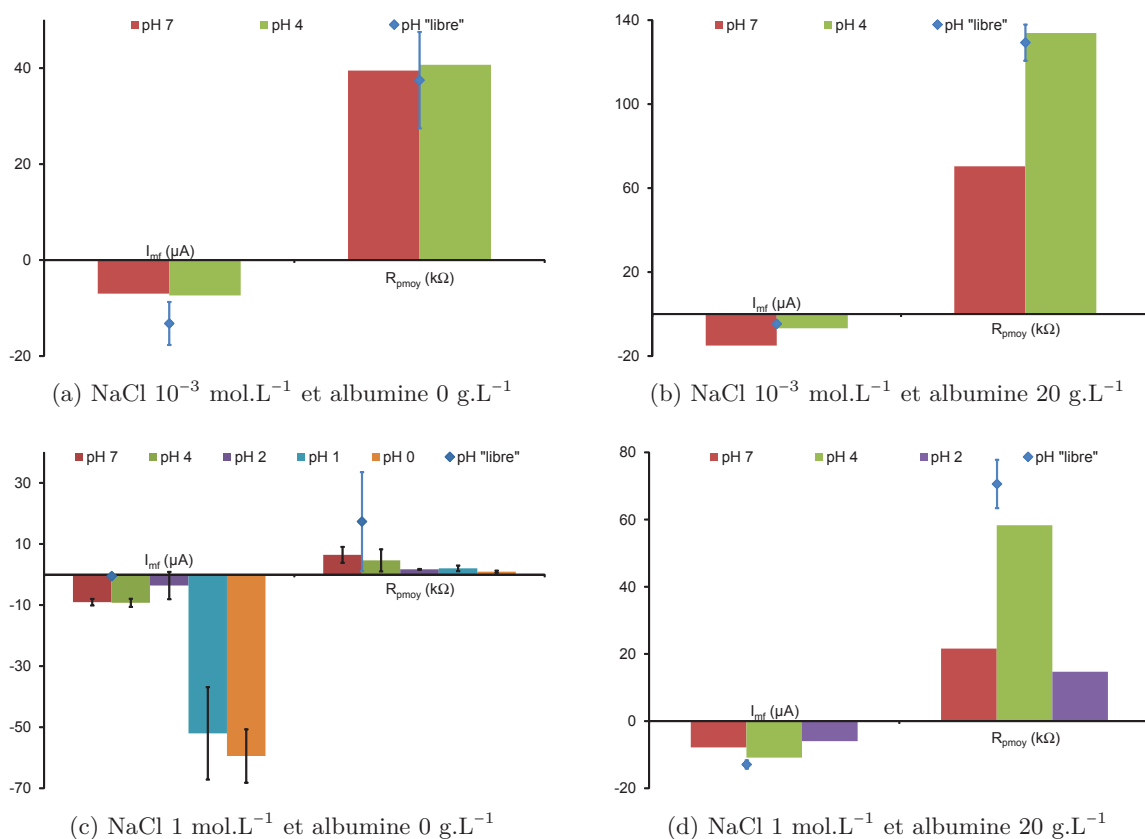


FIGURE 4.29 : Valeur de la moyenne du courant et de R_p pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge

Le rôle du pH est aussi analysé sans frottement grâce à des polarisations potentiodynamiques (Figure 4.30). Pour la branche cathodique, on peut voir que la diminution du pH entraîne l'augmentation, en valeur absolue, du courant cathodique. Cette conclusion a déjà été observée par Stern (1955) pour du fer, dans des solutions désaérées 4 % NaCl à différents pH. Cela montre que lorsque le pH diminue, la réaction cathodique prédominante est bien la réduction du proton, $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ et non la réduction directe de l'eau, $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$, qui prédomine à pH plus élevé (Stansbury et Buchanan, 2000). Le courant anodique n'est que légèrement modifié par le pH. À pH 7 et 2, le courant anodique est identique : la dissolution métallique ne dépend pas du pH. À pH 0, la dissolution métallique est la plus importante.

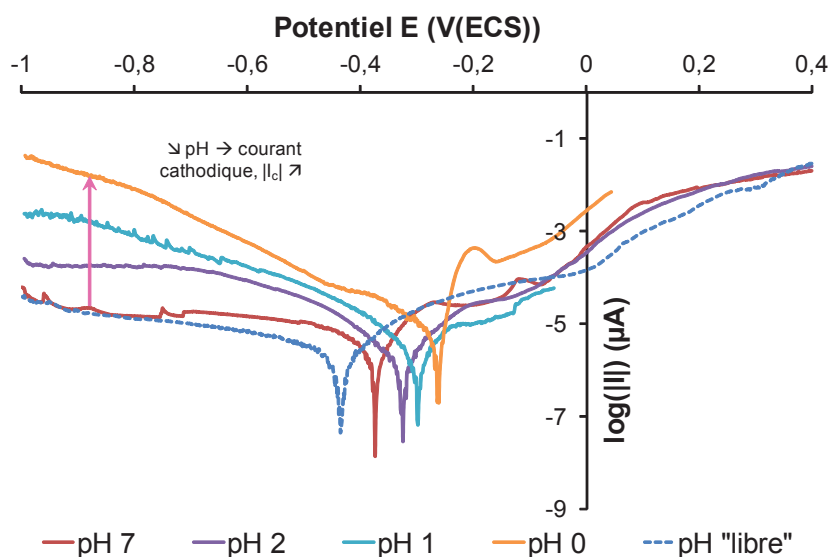


FIGURE 4.30 : Polarisation potentiodynamique à une vitesse de $1,5 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ de -1 V(ECS) à $0,4 \text{ V(ECS)}$ pour les pH 7, 2 et "libre", de -1 V(ECS) à $-0,06 \text{ V(ECS)}$ pour le pH 1 et de -1 V(ECS) à $0,04 \text{ V(ECS)}$ pour le pH 0, échantillon de 316L en contact avec le PMMA sans frottement, pour les solutions de NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sans albumine

4.3.2 Variations des grandeurs mécaniques

L'effet du pH, en présence ou non d'albumine, est aussi étudié pour l'énergie dissipée pendant fretting, E_d , et pour le coefficient de frottement, μ (Figure 4.31).

Quelles que soient les conditions, le coefficient de frottement n'est pas modifié. L' E_d varie en fonction du pH. En effet, le pH, l'imposition du potentiel et la présence ou non d'albumine modifient les charges de surface des matériaux en contact. L'attraction entre les surfaces et donc l' E_d pendant fretting, sont donc modifiées. Sans albumine et pour une concentration en NaCl de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l' E_d à pH "libre" et à pH 2 sont proches. Les charges de surfaces et l'attraction entre les surfaces semblent être identiques pour les deux conditions de pH. Cela pourrait confirmer l'hypothèse formulée précédemment : à pH "libre", le pH dans la zone cathodique, proche de la zone d'usure, semble diminuer jusqu'à un pH proche de 2.

En présence d'albumine, le comportement des surfaces et la charge de surface sont modifiés : le pH n'a pas d'influence sur l' E_d .

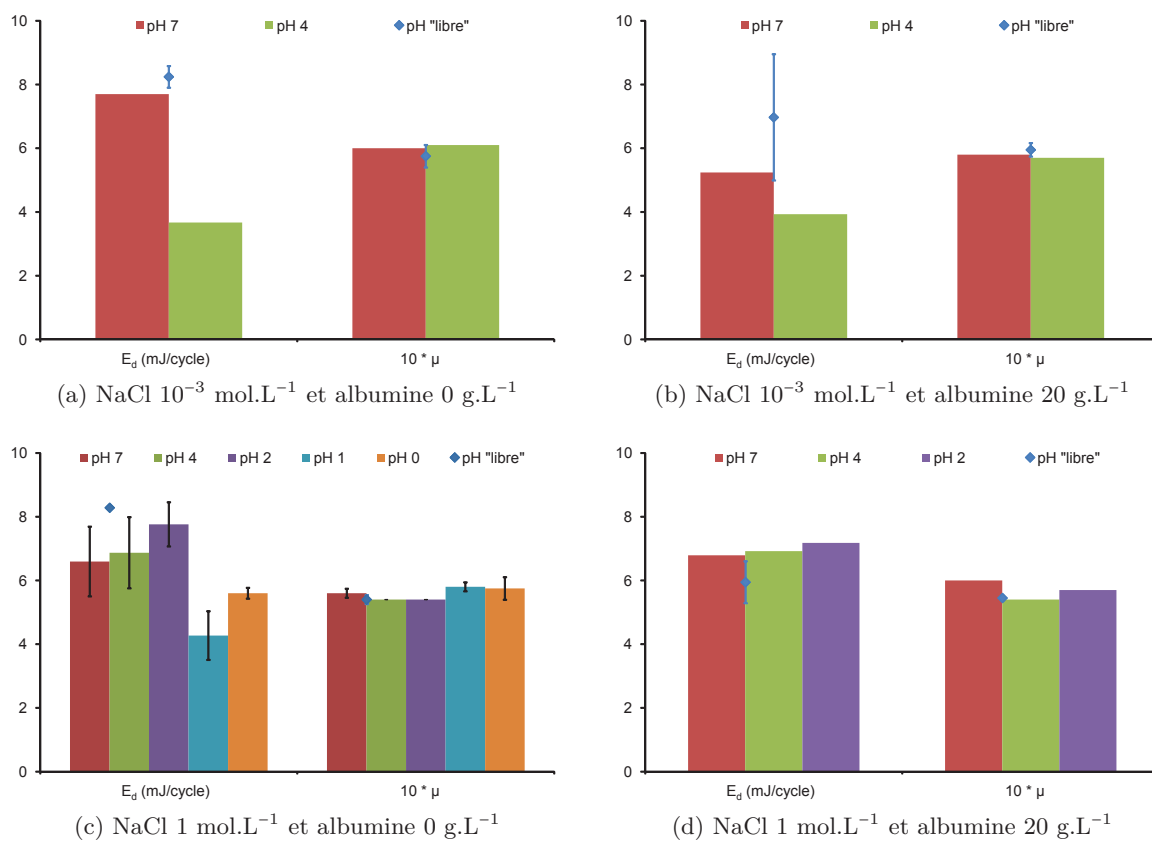


FIGURE 4.31 : Valeur de l'énergie dissipée, E_d et du coefficient de frottement, μ pendant fretting à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge

4.3.3 Volumes d'usure

L'effet du pH, en présence ou non d'albumine, est aussi observé pour les volumes d'usure du 316L, les volumes de corrosion V_{corr} (Figure 4.32) et du PMMA (Figure 4.33).

Pour une solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, la diminution du pH entraîne une légère augmentation du volume d'usure du 316L (Figure 4.32a et b), en présence ou non d'albumine. Les volumes d'usure à pH global fixé sont plus importants que les volumes d'usure à pH "libre".

Pour une solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$, le volume d'usure du 316L augmente, en présence ou non d'albumine, jusqu'au pH 2. Pour les pH plus acides, le volume d'usure du 316L est plus faible. On peut le voir sur les images 3D (Figure 4.32e) : la forme en "W" est prononcée pour les pH 7, 4 et 2 ; aux pH 1 et 0, la forme en "W" est moins prononcée, voire inexistante. Le gradient de pH entre la zone d'usure et la zone cathodique est donc largement diminué et le phénomène de corrosion cavernueuse est donc réduit. À pH 0, la forme en "W" n'existe pas. Il n'y a donc pas de gradient de pH entre la zone d'usure et la zone cathodique. Cela pourrait signifier que le pH dans la zone d'usure est proche de 0.

4.3 Rôle du pH

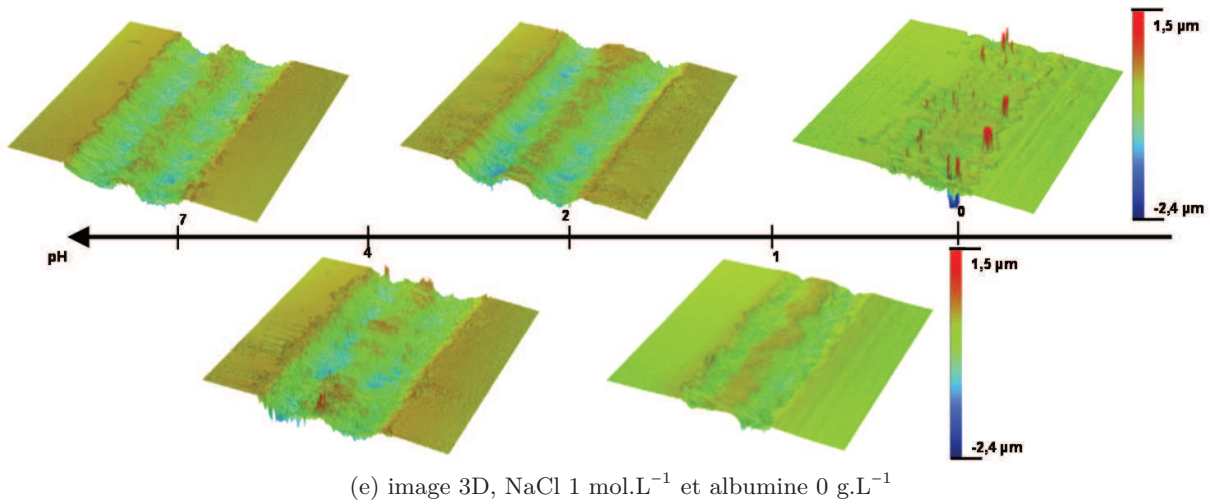
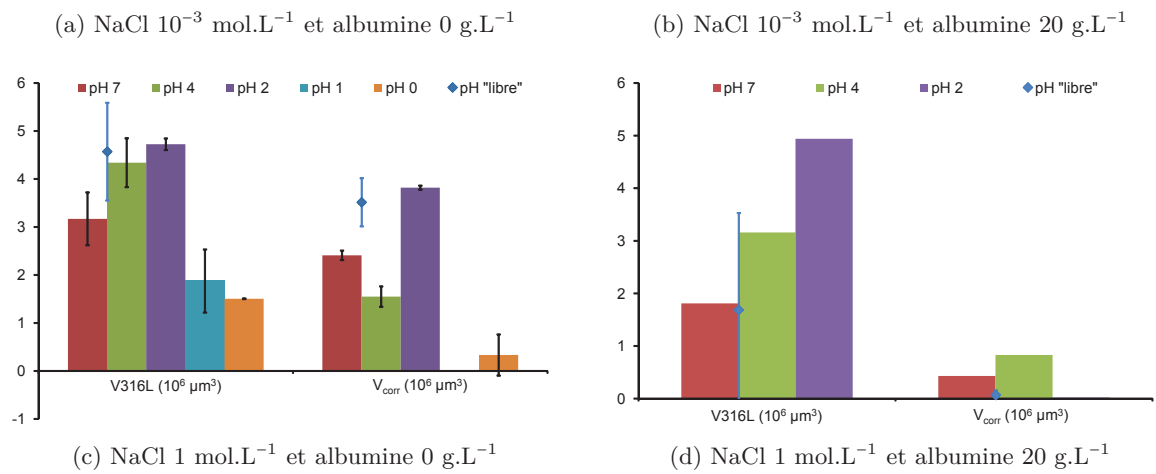
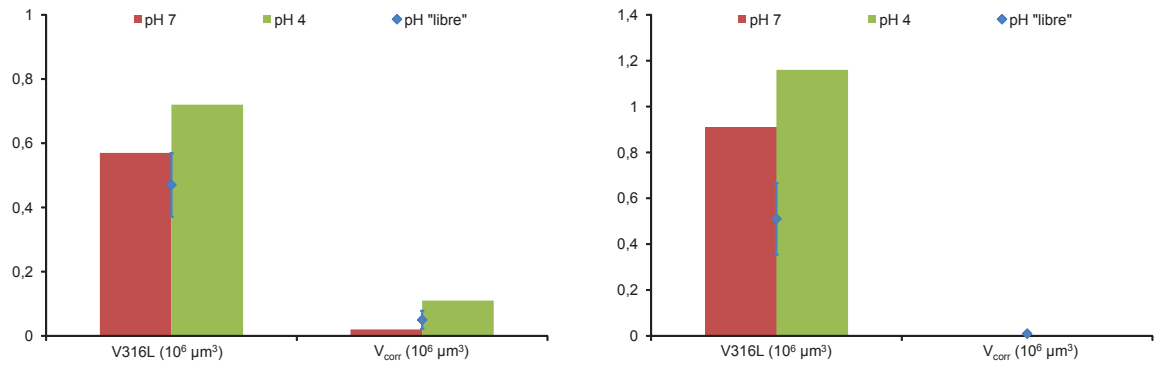


FIGURE 4.32 : (a), (b), (c), (d) Valeur du volume d'usure du 316L et du volume de corrosion à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \blacklozenge et (e) image 3D des traces d'usure en fonction du pH, image = 1 mm x 1 mm

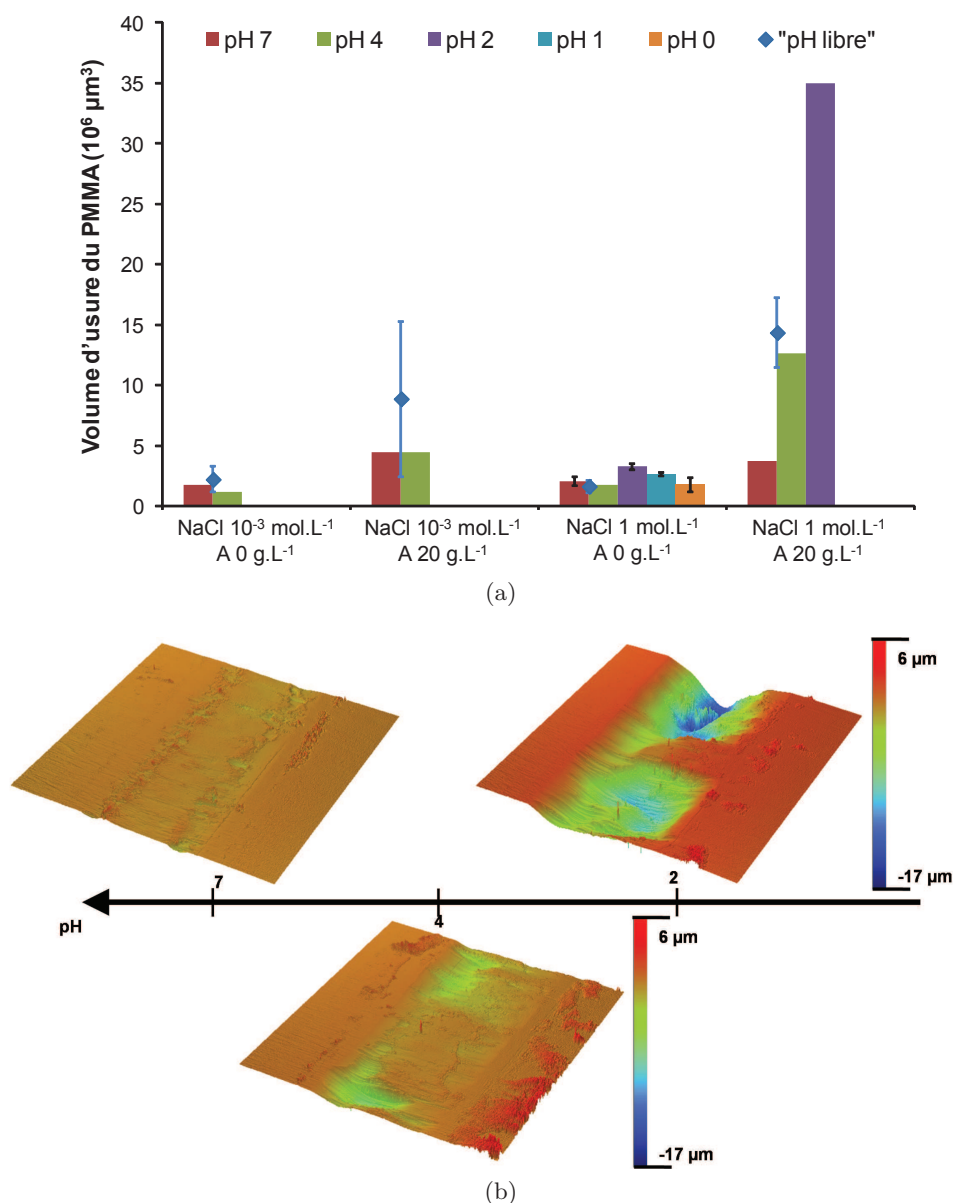


FIGURE 4.33 : (a) Volume d'usure du PMMA à pH 7, pH 4, pH 2, pH 1 et pH 0, l'essai à pH "libre" est représenté par un \diamond , pour les solutions de NaCl 1 et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence ou non d'albumine et (b) images 3D des volumes d'usure en fonction du pH pour NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et albumine 20 g.L $^{-1}$, image = 1 mm x 1 mm

Les volumes de corrosion dépendent aussi du pH. Pour une solution de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et sans albumine, le volume de corrosion est maximal à pH 2. De plus, le volume d'usure total du 316L et le volume de corrosion à pH 2 sont très proches des volumes d'usure total et de corrosion obtenus à pH "libre". Cela peut nous permettre d'établir une hypothèse sur les valeurs de pH à l'intérieur

4.3 Rôle du pH

de la zone d'usure et dans la zone cathodique, proche de la zone d'usure : le pH dans la zone d'usure est proche de 0 et le pH de la zone cathodique, proche de la zone d'usure, est proche de 2.

Le volume d'usure du PMMA dépend du pH dans certaines conditions (Figure 4.33a). Pour les solutions de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, en présence ou non d'albumine, le volume d'usure du PMMA reste constant quel que soit le pH. Le PMMA conserve ses propriétés mécaniques, même à pH acide (Perrin, 1981). De la même manière qu'à OCP, pour les solutions de NaCl 1 mol.L $^{-1}$ et en présence d'albumine, la diminution du pH entraîne une augmentation du volume d'usure du PMMA. Celui-ci est même multiplié par 7 entre un pH de 7 et un pH de 2 (Figure 4.33b).

4.3.4 Observations *in situ* : caméra

Les images *in situ* du contact sont représentées sur la Figure 4.34.

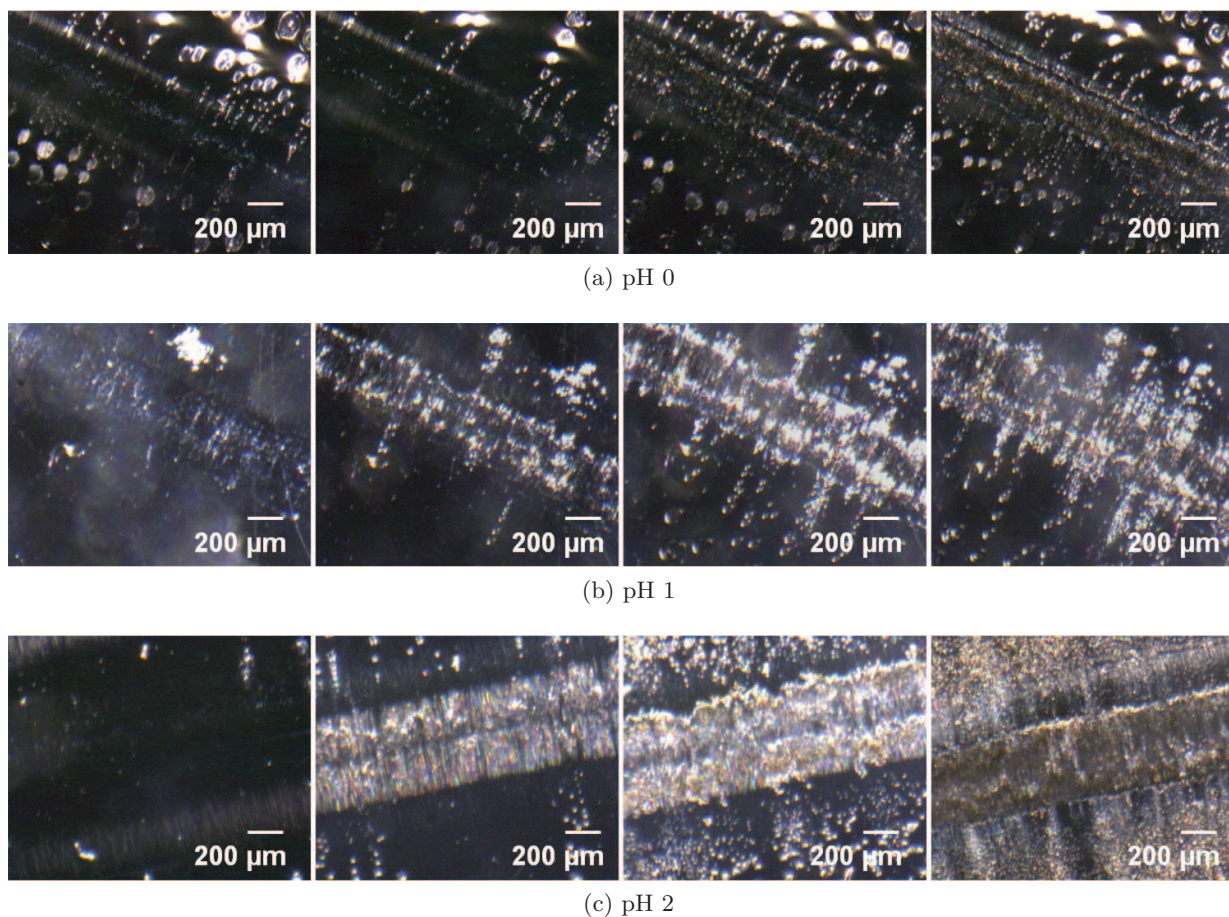


FIGURE 4.34 : Images *in situ* du contact, solution NaCl 1 mol.L $^{-1}$, 0 g.L $^{-1}$ en albumine (a) à pH 0, pour 0, 1000, 6500 et 14400 cycles, (b) à pH 1, pour 0, 7000, 11000 et 14400 cycles et (c) à pH 2, pour 0, 4000, 7500 et 14400 cycles

Sur ces images, on observe l'apparition de bulles de gaz, probablement des bulles de dihydrogène. Tout comme à OCP, les bulles sont présentes avant le début de l'essai de fretting-corrosion à pH 0. Durant l'essai de fretting-corrosion, la quantité de bulles diminue légèrement, pour augmenter après environ 1 000 cycles. Lors de leur formation, les bulles ont un diamètre de l'ordre de 10 μm , puis lors de leur évacuation, elles atteignent un diamètre de l'ordre de 100 - 200 μm .

À pH plus élevé, le diamètre et la quantité de bulles diminuent. Elles apparaissent plus tard, au cours de l'essai : entre 4 000 et 7 000 cycles. Cela confirme l'acidification de la zone d'usure au cours du frottement et que celle-ci est induite par le fretting.

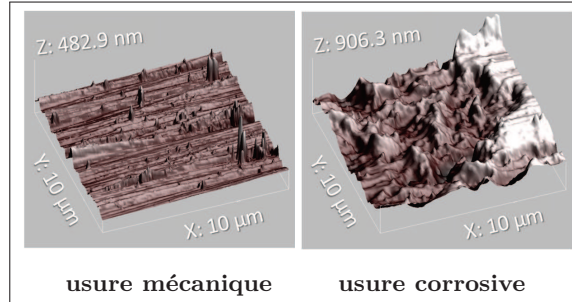
Tout comme à OCP, en présence d'albumine, la formation d'un composé blanchâtre ne permet pas d'observer les bulles de dihydrogène.

4.4 Bilan à potentiel imposé

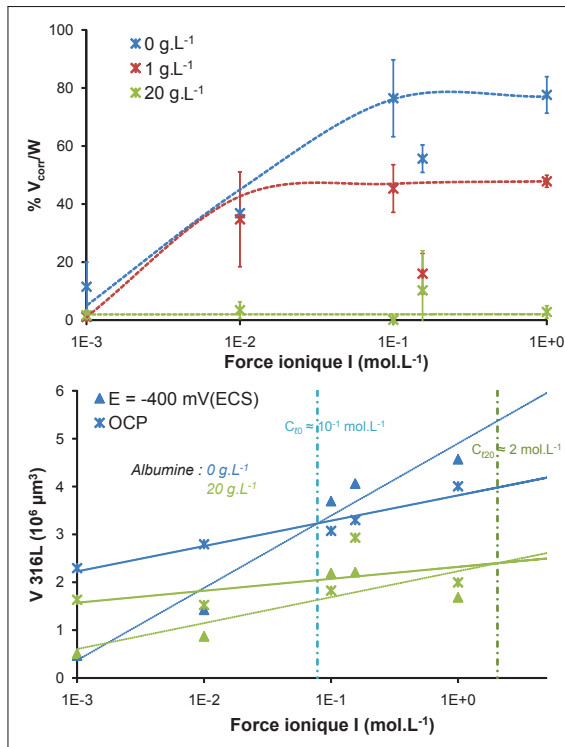
$E = -400 \text{ mV(ECS)}$: proche de E_{mf} + information sur le courant de corrosion

Influence de la force ionique

- Augmentation de la chute de courant à la fin du fretting, ΔI_{cor} , et du courant moyen pendant fretting, $I_{mf} \Rightarrow$ reconstruction du film passif de plus en plus difficile,
- Augmentation V_{316L} et V_{316L} varie linéairement avec ΔI_{cor} ; V_{PMMA} constant,
- Observations *ex situ* : force ionique faible \rightarrow faciès d'usure mécanique et force ionique élevée \rightarrow faciès d'usure corrosive.



Influence de l'albumine



- ΔI_{cor} constant quelle que soit la force ionique à 20 g.L^{-1} d'albumine ; augmentation $R_p \Rightarrow$ protection contre la corrosion ; albumine = inhibiteur anodique de corrosion,
- Calcul du pourcentage d'usure corrosive, % V_{corr} : sans albumine \rightarrow palier correspondant à 80 % d'usure corrosive à partir de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; albumine $20 \text{ g.L}^{-1} \rightarrow$ palier, $\sim 2 \%$, constant quelle que soit la force ionique \Rightarrow albumine est un inhibiteur de corrosion,
- Diminution V_{316L} et augmentation V_{PMMA} ; diminution de V_{corr} ; pour 20 g.L^{-1} d'albumine, V_{corr} constant quelle que soit la force ionique,
- Détermination d'une concentration limite, C_ℓ : au-dessous \Rightarrow protection de la surface, au-dessus \Rightarrow dissolution métallique supplémentaire ; $C_{\ell 20} > C_{\ell 0}$,

- Observations *ex situ* : nombreuses particules dans la zone d'usure : 3^{ème} corps protecteur contre la corrosion ; débris à l'extérieur de la zone d'usure $\Rightarrow \sim 80 \%$ des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm, *i.e.* "taille critique", conduisant à l'ostéolyse ?

Influence du pH

- Diminution V_{316L} et augmentation V_{PMMA} , en particulier en présence d'albumine,
- Observations *ex situ* et *in situ* : hypothèse \Rightarrow gradient de pH entraîne l'usure du 316L en "W", pH dans la zone d'usure ~ 0 et pH de la zone cathodique proche de la zone d'usure ~ 2 .

CHAPITRE 5

SYNERGIE ENTRE USURES CORROSIVE ET MÉCANIQUE

Sommaire

5.1 Synergie corrosion-mécanique	161
5.2 Détermination des différents termes d'usure	162
5.2.1 L'usure corrosive sans frottement, W_c	162
5.2.2 L'usure mécanique sans corrosion, W_m	163
5.2.3 Synergie entre corrosion et frottement, ΔW	165
5.3 Influence de la force ionique, de l'albumine et du pH sur les termes de synergie	165
5.3.1 Influence de la force ionique	165
5.3.2 Influence de l'albumine	167
5.3.3 Influence du pH	168

5.1 Synergie corrosion-mécanique

Les interactions entre usure mécanique (érosion, frottement, fretting) et usure corrosive sont largement étudiées dans la littérature (Watson et al., 1995 ; Jiang et al., 2002 ; Stack et Chi, 2003 ; Jiang et Stack, 2006 ; Iwabuchi et al., 2007 ; Diomidis et al., 2010). Usures mécanique et corrosive impliquent des processus mécaniques et chimiques, et l'action combinée de ces différents processus entraîne une augmentation significative de l'usure des matériaux. Cependant ces mécanismes d'interaction, conduisant à un terme de synergie, ne sont généralement pas bien compris et difficiles à quantifier expérimentalement.

Les aciers inoxydables, du fait de la formation d'un film passif protecteur à leur surface, sont en effet hautement résistants à la corrosion en milieu biologique sans frottement. Quand ils subissent une dégradation mécanique, ce film protecteur est facilement détérioré et la corrosion est alors activée. Pour comprendre l'action conjuguée de l'usure corrosive et de l'usure mécanique, il faut chercher à comprendre les phénomènes de dégradation du film passif par usure mécanique, la capacité de repassivation de la surface ainsi que la résistance de la surface repassivée à la corrosion et à l'usure mécanique.

Lors d'un essai de fretting-corrosion, le volume d'usure total du 316L, W , n'est pas la somme de l'usure due à la corrosion, W_c , et de l'usure due au frottement, W_m . La combinaison de la corrosion et du frottement entraîne un effet de synergie entre usure corrosive et usure mécanique, ΔW (Watson et al., 1995 ; Jiang et Stack, 2006) :

$$W \neq W_c + W_m \text{ mais } W = W_c + W_m + \Delta W$$

Le terme de synergie correspond alors à une augmentation de l'usure corrosive, due au frottement, ΔW_{mc} et à une augmentation de l'usure mécanique, due à la corrosion, ΔW_{cm} :

$$W = W_c + W_m + \Delta W_{mc} + \Delta W_{cm} \quad (5.1)$$

L'usure corrosive correspond alors à $W_c + \Delta W_{mc}$ et l'usure mécanique correspond à $W_m + \Delta W_{cm}$ (Jiang et al., 2002 ; Stack et Chi, 2003).

Les termes W , W_c , W_m et ΔW_{mc} de l'équation 5.1 peuvent être déterminés à partir de mesures électrochimiques ou profilométriques. La détermination de chaque terme est détaillée dans le paragraphe 5.2. L'influence et le rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur les différents termes de synergie seront analysés dans le paragraphe 5.3. Le point clé est en effet de comprendre l'impact de chaque paramètre sur l'usure mécanique et l'usure corrosive.

5.2 Détermination des différents termes d'usure

Le volume d'usure total du 316L, W , est mesuré par profilométrie optique à la fin de chaque essai.

5.2.1 L'usure corrosive sans frottement, W_c

L'usure corrosive sans frottement, W_c , correspond à l'usure du 316L par le milieu corrosif uniquement. L'acier inoxydable 316L est hautement résistant à la corrosion, ce terme devrait donc être négligeable.

Ce volume d'usure corrosive est calculé à partir de la loi de Faraday :

$$W_c = \frac{M}{n\mathcal{F}} * I_{cor} * A * \frac{t}{\rho}$$

où $M = 56,4 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'acier inoxydable ; $n = 2$ est le nombre de charges

(hypothèse) ; $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ est la constante de Faraday ; I_{cor} est le courant de corrosion obtenu par polarisation potentiodynamique ; $t = 14\,400 \text{ s}$ est le temps de corrosion ; A est l'aire de la trace d'usure, $A \sim 0,6 \text{ cm}^2$; $\rho = 7,9 \text{ g.cm}^{-3}$ est la masse volumique de l'acier inoxydable (Iwabuchi et al., 2007).

Selon les conditions d'essai, le courant de corrosion est compris entre $0,2$ et $2 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. On obtient alors le volume d'usure corrosive W_c compris entre 500 et $5\,000 \mu\text{m}^3$ selon les conditions. Ce volume représente alors entre $0,01$ et $0,1 \%$ du volume d'usure total. Iwabuchi et al. (2007) ont trouvé un ratio similaire pour des essais de fretting-corrosion d'une sphère d'alumine contre un plan d'acier inoxydable type 304, d'alliage de titane et d'alliage CoCrMo dans une solution d'Hank.

Le volume d'usure corrosive peut donc être négligé et le volume d'usure total s'exprime donc :

$$W = W_m + \Delta W_{mc} + \Delta W_{cm} \quad (5.2)$$

5.2.2 L'usure mécanique sans corrosion, W_m

Pour pouvoir mesurer le volume d'usure mécanique en l'absence de corrosion, W_m , il est nécessaire de négliger l'usure corrosive. Pour cela, deux techniques sont utilisées dans la bibliographie : les tests de fretting sont effectués dans l'eau pure (Khan et al., 1999 ; Iwabuchi et al., 2007) ou dans une condition de potentiel imposé "très" cathodique (Hong et Pyun, 1991 ; Zhang et al., 1996). L'application d'un potentiel suffisamment négatif permet de supprimer la corrosion du 316L et on fait l'hypothèse que l'application du potentiel n'influence pas les caractéristiques du contact. Les volumes d'usure sont ensuite mesurés par perte de masse ou profilométrie.

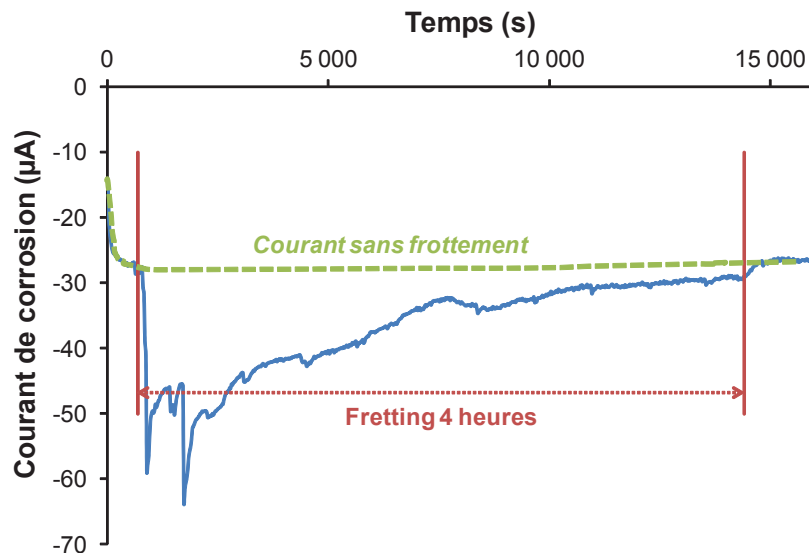


FIGURE 5.1 : Mesure du courant de corrosion pendant un essai de fretting-corrosion à potentiel imposé, $E = -800 \text{ mV(ECS)}$

Pour ce travail, nous avons choisi de travailler à potentiel imposé “très” cathodique : $E = -800$ mV(ECS). Le volume d'usure mécanique, W_m , est ensuite mesuré par profilométrie optique.

On peut voir sur la Figure 5.1, la variation du courant de corrosion pour un essai à potentiel imposé cathodique, $E = -800$ mV(ECS), pendant un essai de fretting-corrosion pour une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹. Au contraire des essais à $E = -400$ mV(ECS), le fretting a pour conséquence une chute de courant et non une augmentation. Le courant pendant fretting est donc inférieur à celui mesuré sans fretting (avant et après fretting). La dégradation mesurée sera la dégradation mécanique uniquement.

Le volume d'usure à $E = -800$ mV(ECS) est donc mesuré pour plusieurs conditions de force ionique et en présence ou non d'albumine (Tableau 5.1). La trace d'usure est montrée sur la Figure 5.2.

W_m ($10^6 \mu\text{m}^3$)	A = 0 g.L ⁻¹	A = 1 g.L ⁻¹	A = 10 g.L ⁻¹	A = 20 g.L ⁻¹
NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	0,25 ± 0,08	0,19 ± 0,04		
NaCl 1 mol.L ⁻¹	0,38 ± 0,14	0,36 ± 0,08	0,37 ± 0,05	0,57 ± 0,47

TABLEAU 5.1 : Mesure du volume d'usure mécanique sans corrosion, W_m (moyenne ± écart-type), pour différentes conditions de force ionique et de concentration en albumine

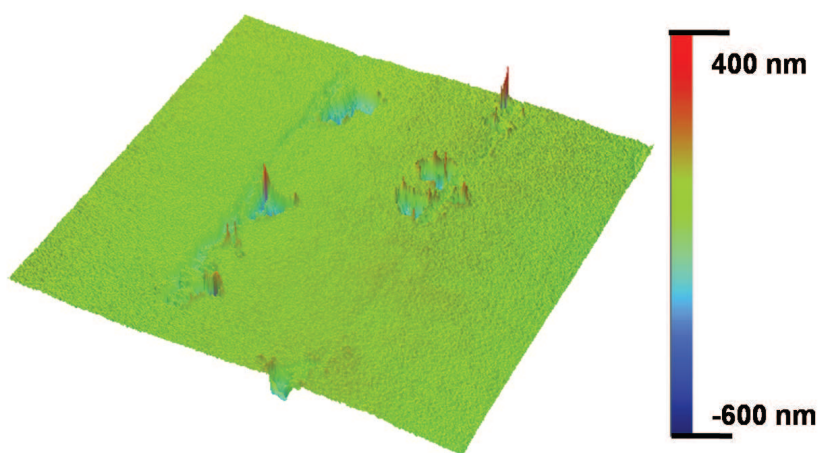


FIGURE 5.2 : Trace d'usure du 316L à $E = -800$ mV(ECS)

Le volume d'usure mécanique en l'absence de corrosion, W_m , ne dépend donc pas de la force ionique, ni de la concentration en albumine (test ANOVA, $\alpha = 0,05$). On fait alors l'hypothèse que quelle que soient les conditions d'essai, $W_m = 0,3 \pm 0,1 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$.

Le volume d'usure purement mécanique est aussi mesuré pour différentes valeurs de pH : 0, 1 et 2 (Tableau 5.2). Le volume d'usure purement mécanique semble donc être influencé par le pH de

la solution. Cependant, un seul essai pour chaque pH a été réalisé donc aucune analyse statistique sur l'influence du pH ne peut être réalisée. Pour déterminer l'influence du pH sur les différents termes de l'équation 5.2, les valeurs de W_m pour chaque pH seront celles du Tableau 5.2, sauf pour les pH 4 et 7, proches des pH "libres", où on fera l'hypothèse que $W_m = 0,3 \pm 0,1 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$.

pH	0	1	2
W_m ($10^6 \mu\text{m}^3$)	0,99	0,45	0,13

TABLEAU 5.2 : Mesure du volume d'usure mécanique sans corrosion, W_m pour différents pH

5.2.3 Synergie entre corrosion et frottement, ΔW

Le terme de synergie ΔW est composé de deux termes. Il n'est décomposable que pour les essais à potentiel imposé car à OCP, aucune information sur le courant de corrosion n'est disponible. À OCP, nous avons donc comme information : $W = W_m + \Delta W$.

À potentiel imposé, le volume de corrosion, V_{corr} (cf. § 4.1.3) correspond à la somme de l'usure corrosive sans frottement, W_c , et du terme de synergie, l'augmentation de l'usure corrosive, due au frottement, ΔW_{mc} : $V_{corr} = W_c + \Delta W_{mc}$. Or le terme W_c est négligeable, donc $\Delta W_{mc} = V_{corr}$.

Le deuxième terme de synergie, l'augmentation de l'usure mécanique, due à la corrosion, ΔW_{cm} , se déduit alors de l'équation 5.2.

5.3 Influence de la force ionique, de l'albumine et du pH sur les termes de synergie

5.3.1 Influence de la force ionique

Sur la Figure 5.3, on peut voir l'influence de la force ionique sur les termes de l'équation 5.2, pour $E = -400$ mV(ECS).

On peut remarquer que l'usure mécanique prédomine pour une force ionique de 10^{-3} mol.L⁻¹, $W_m + \Delta W_{cm} \sim 90$ % et que l'usure corrosive prédomine pour une force ionique de 1 mol.L⁻¹, $\Delta W_{mc} \sim 80$ %. Cela confirme les résultats obtenus à partir des observations AFM (cf. § 4.1.4). On peut aussi noter que l'usure purement mécanique, $W_m \sim 60$ %, prédomine sur la synergie, $\Delta W_{mc} + \Delta W_{cm}$ pour NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹. Le terme de synergie augmente avec la force ionique, pour atteindre un palier à partir de NaCl 10^{-1} mol.L⁻¹, où la synergie représente environ 95 % de l'usure totale.

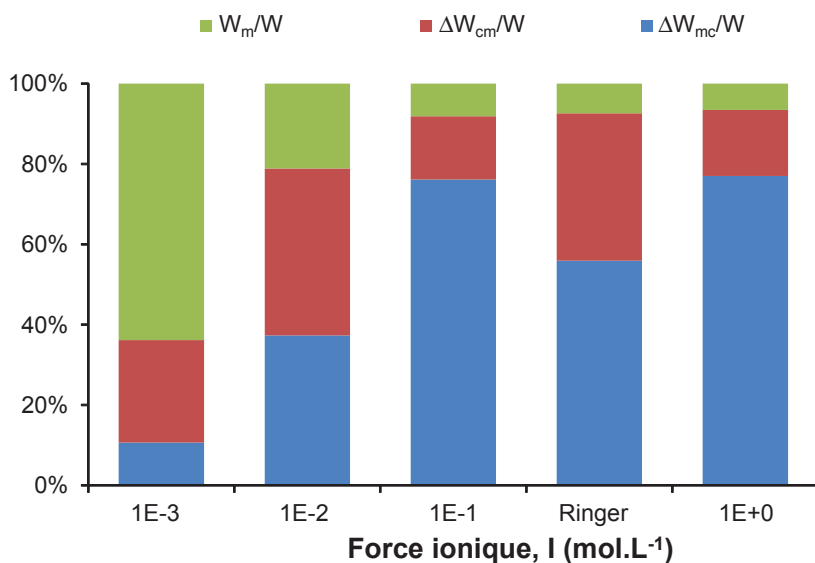


FIGURE 5.3 : Influence de la force ionique sur les pourcentages de W_m , ΔW_{cm} et ΔW_{mc} par rapport au volume d'usure total, W , au potentiel $E = -400$ mV(ECS)

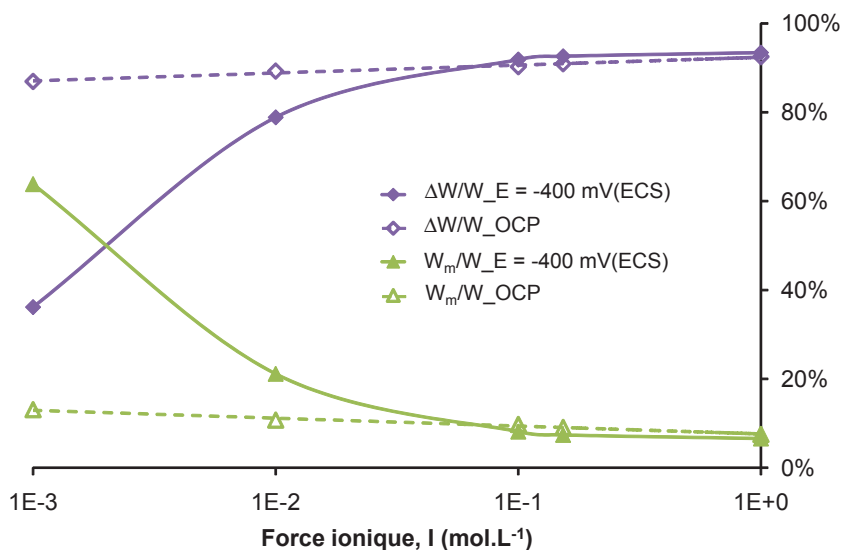


FIGURE 5.4 : Influence de la force ionique sur les pourcentages de W_m et ΔW par rapport au volume d'usure total, à potentiel imposé, $E = -400$ mV(ECS) (—) et à OCP (- - -)

Sur la Figure 5.4, on peut voir l'influence de la force ionique sur le terme de synergie ΔW et l'usure purement mécanique, W_m , pour les deux conditions électrochimiques, OCP et $E = -400$ mV(ECS). On peut noter deux comportements en fonction de la force ionique : au-dessus de 10^{-1} mol.L⁻¹, le pourcentage d'usure purement mécanique et le pourcentage d'usure dû au

terme de synergie sont identiques quelle que soit la condition électrochimique. Au-dessous de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, le pourcentage d'usure purement mécanique est plus faible et par conséquent, le pourcentage d'usure dû à la synergie est plus important à OCP qu'à $E = -400 \text{ mV(ECS)}$. Pour les forces ioniques faibles, on a pu montrer que le fretting n'avait pas d'influence sur le courant de corrosion à potentiel imposé cathodique et que donc pour des concentrations inférieures à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, le potentiel cathodique permet une protection de la surface contre la corrosion (Figure 4.8a) : l'usure purement mécanique est donc favorisée à potentiel imposé plutôt qu'à OCP.

5.3.2 Influence de l'albumine

L'influence de l'albumine est aussi étudiée (Figure 5.5) pour $E = -400 \text{ mV(ECS)}$. On a déjà pu remarquer que l'albumine diminuait le volume d'usure : Figure 3.22a et Figure 4.18a. Sur ce graphique, on peut voir que l'albumine diminue fortement le terme de synergie correspondant à l'usure corrosive, ΔW_{mc} . En présence d'albumine, l'usure mécanique, $W_m + \Delta W_{cm}$, prédomine quelle que soit la force ionique : elle représente plus de 95 % pour toutes les concentrations en chlorures et $\sim 90 \%$ pour la solution de Ringer.

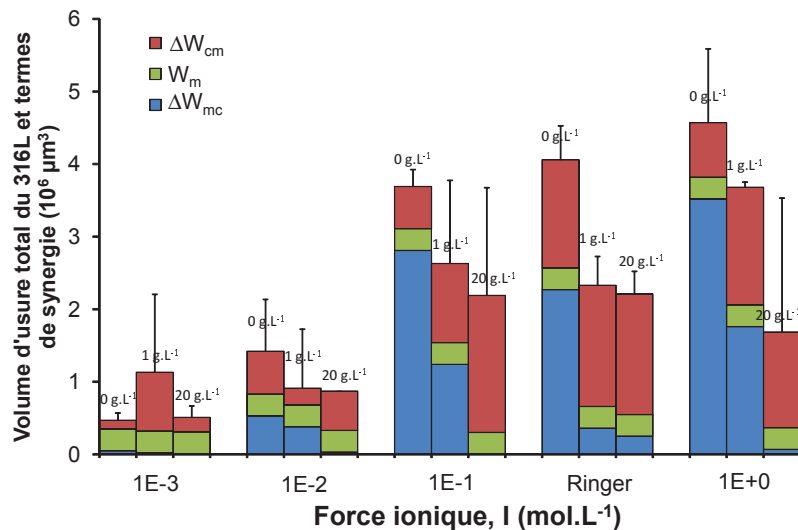


FIGURE 5.5 : Volume d'usure total du 316L et les différents termes de l'équation 5.2 (ΔW_{cm} , W_m et ΔW_{mc}) en fonction de la force ionique et pour des concentrations en albumine de 0, 1 et 20 g.L^{-1}

À OCP, l'influence de l'albumine est difficile à mettre en évidence. L'usure par synergie représente 80 à 93 % du volume d'usure total (Figure 5.6) et le rôle de l'albumine dépend de sa concentration. À 1 g.L^{-1} , le terme de synergie diminue alors qu'à 20 g.L^{-1} , le terme de synergie représente le même pourcentage que sans albumine. Tout comme à potentiel imposé, l'albumine joue probablement un rôle sur l'usure corrosive. Cependant, à OCP, le terme de synergie ne peut

pas être décomposé et aucune information n'est disponible sur le rôle de l'albumine à OCP sur les termes de synergie.

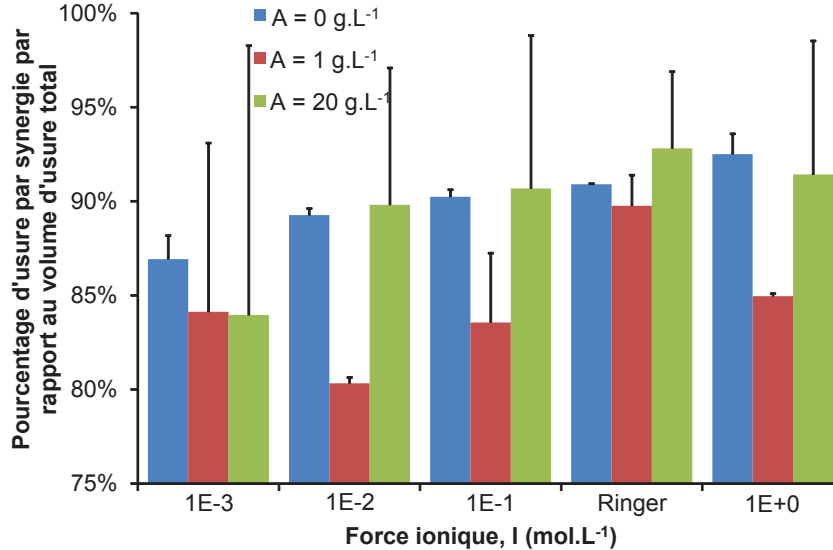


FIGURE 5.6 : Pourcentage d'usure par synergie, ΔW , par rapport au volume d'usure total en fonction de la force ionique I , pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} , 1 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1} , à OCP

5.3.3 Influence du pH

L'influence du pH est aussi étudiée sur les différents termes de l'équation 5.2 pour $E = -400 \text{ mV(ECS)}$ (Figure 5.7).

On peut voir que pour les solutions de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence ou non d'albumine, le pH n'a pas ou très peu d'influence sur les pourcentages des différents termes de l'équation 5.2 (Figure 5.7a et b). Sans albumine (Figure 5.7a) la diminution du pH entraîne la légère augmentation du terme ΔW_{mc} , qui correspond à l'usure corrosive, et une légère diminution du terme W_m . La diminution du pH conduit à une part plus importante de l'usure corrosive, ainsi qu'à une usure par synergie plus importante, *i.e.* en milieu acide, le terme correspondant à l'augmentation de l'usure corrosive due au frottement, ΔW_{mc} , est favorisé. L'albumine supprime l'usure corrosive, $\Delta W_{mc} < 0,1 \%$, quel que soit le pH (Figure 5.7b). L'usure est donc mécanique, *i.e.* $\sim 30 \%$ purement mécanique (W_m) et $\sim 70 \%$ due à la synergie.

Pour les solutions de $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, le pH a un rôle plus important sur les différents termes de l'équation 5.2. Sans albumine (Figure 5.7c), à pH 7, 4 et 2, le terme de synergie représente plus de 90 %, puis diminue à $\sim 70 \%$ pour pH 1 et $\sim 30 \%$ pour pH 0. La part d'usure purement mécanique, W_m , augmente donc lorsque le pH diminue. Les pourcentages des différents termes à pH "libre" sont proches de ceux obtenus à pH 7 et à pH 2. Cela pourrait confirmer ce qui a

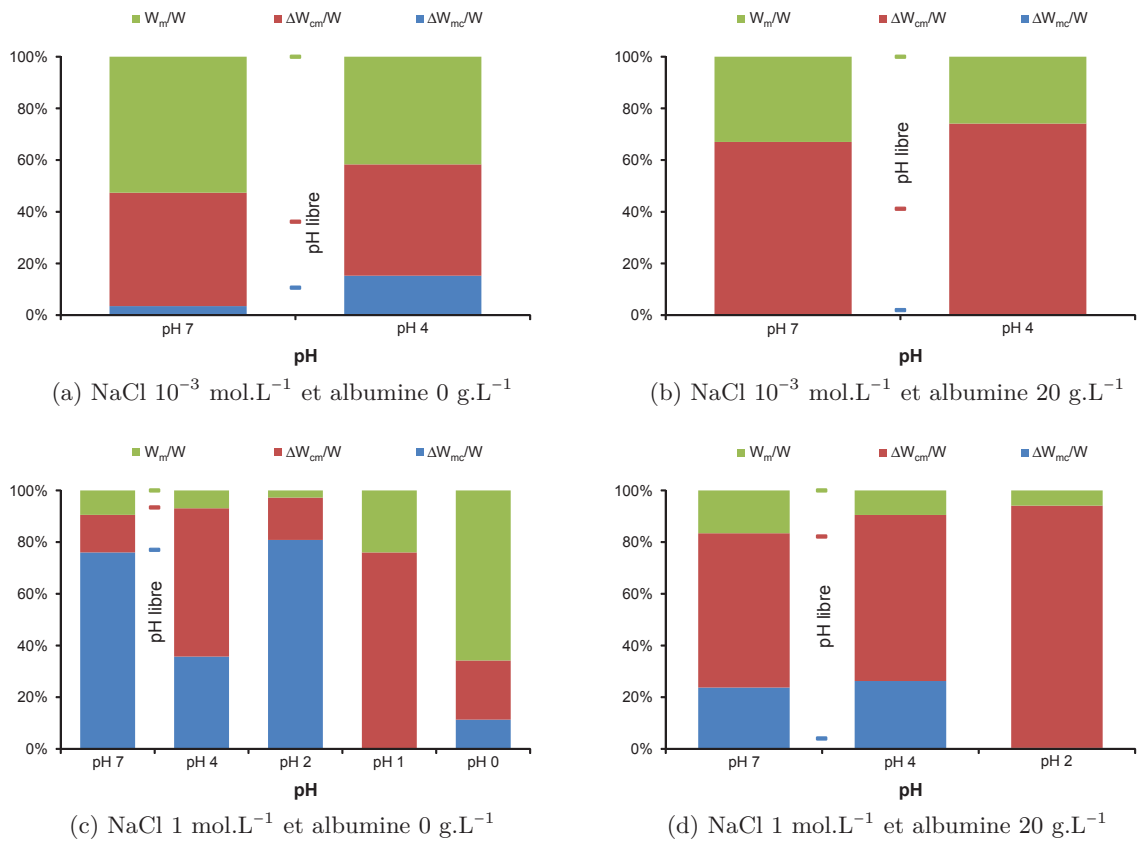


FIGURE 5.7 : Influence du pH sur les pourcentages de W_m , ΔW_{cm} et ΔW_{mc} par rapport au volume d'usure total pour les solutions de NaCl 1 et 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et pour 0 et 20 g.L $^{-1}$ en albumine

été observé au Chapitre 4 : le pH de la zone cathodique, proche de la zone d'usure, est proche de 2. En présence d'albumine (Figure 5.7d), l'usure corrosive, ΔW_{mc} , est plus faible que sans albumine, mais la proportion d'usure due à la synergie, et donc la proportion d'usure purement mécanique, ne sont pas modifiées en présence d'albumine. L'albumine diminue le terme correspondant à l'augmentation de l'usure corrosive due au frottement, ΔW_{mc} , mais augmente le terme correspondant à l'augmentation de l'usure mécanique due à la corrosion, ΔW_{cm} .

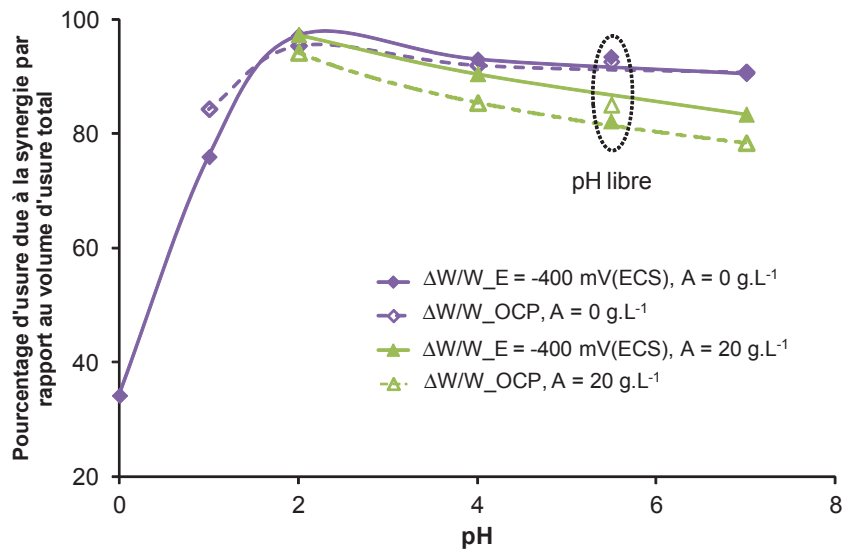


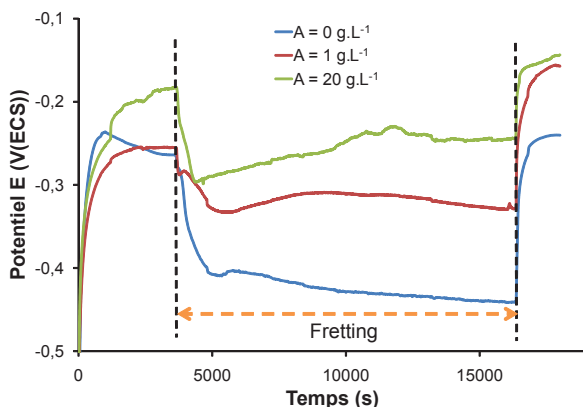
FIGURE 5.8 : Influence du pH sur les pourcentages de ΔW par rapport au volume d'usure total, pour une solution de NaCl 1 mol.L^{-1} , à potentiel imposé, $E = -400 \text{ mV(ECS)}$ (—) et à OCP (- - -), pour les concentrations en albumine de 0 g.L^{-1} et 20 g.L^{-1}

Sur la Figure 5.8, on peut voir l'influence du pH sur le terme de synergie pour les deux conditions électrochimiques : OCP et $E = -400 \text{ mV(ECS)}$. On peut remarquer que la condition électrochimique n'influence pas la proportion d'usure par synergie, en particulier en l'absence d'albumine et quel que soit le pH. L'usure due à la synergie est maximale à pH 2.

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

OCP¹

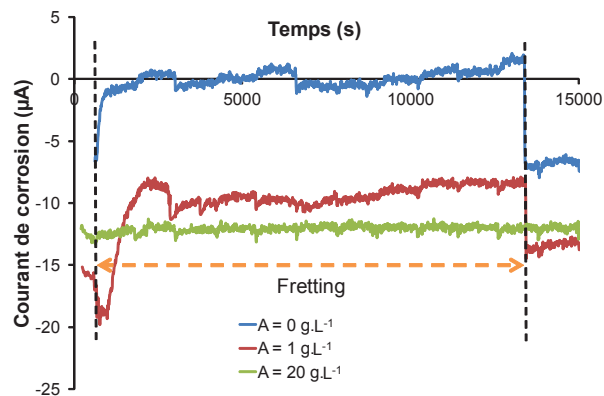
- Proche des conditions *in vivo* mais pas d'information sur le courant de corrosion
- Évolution de l'OCP durant un essai de fretting-corrosion pour une solution de NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹ et pour différentes concentrations en albumine : chute de l'OCP dès le début du fretting → dégradation du film passif
- Effet de l'albumine : augmentation de l'OCP pendant fretting, n'est pas reproductible pour toutes les forces ioniques



1. Open Circuit Potential = potentiel libre

$E = -400$ mV(ECS)

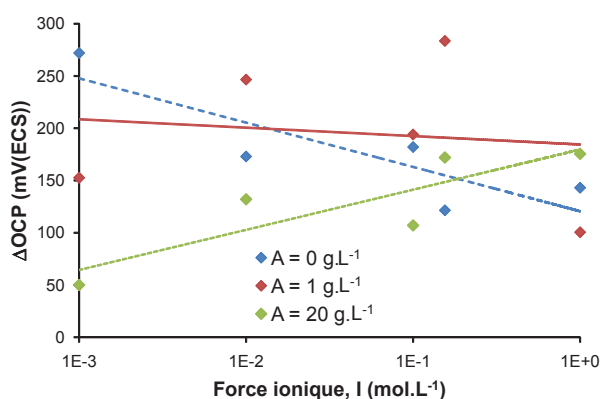
- Proche de l'OCP pendant fretting et information sur le courant de corrosion
- Évolution du courant de corrosion durant un essai de fretting-corrosion pour une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ et pour différentes concentrations en albumine : augmentation du courant dès le début du fretting → dissolution métallique supplémentaire
- Effet de l'albumine : diminution du courant pendant fretting, est observable quelle que soit la force ionique



OCP

Chute de l'OCP au début du fretting

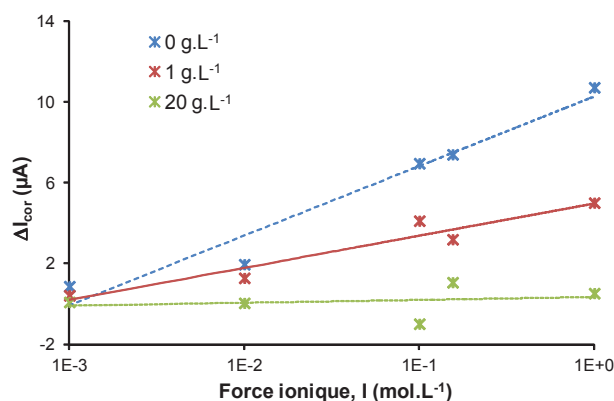
- Sans albumine : ΔOCP diminue en fonction de la force ionique \rightarrow la reconstruction du film passif est de plus en plus difficile
- Le rôle de l'albumine est difficile à mettre en évidence sur les valeurs de l'OCP (ΔOCP , $E_{mf}...$) : écarts-types importants



E = -400 mV(ECS)

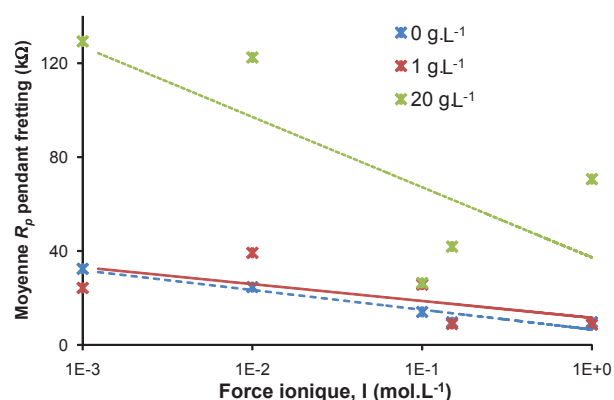
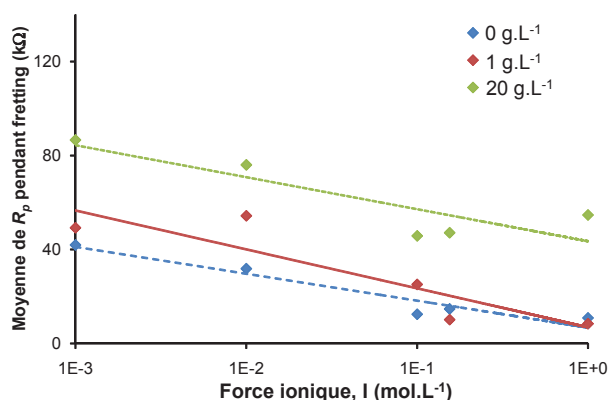
Chute de courant à l'arrêt du fretting

- Augmentation de la chute de courant à la fin du fretting, ΔI_{cor} \rightarrow la dissolution anodique est de plus en plus importante
- ΔI_{cor} constant quelle que soit la force ionique à 20 g.L⁻¹ d'albumine \rightarrow albumine = protection contre la corrosion



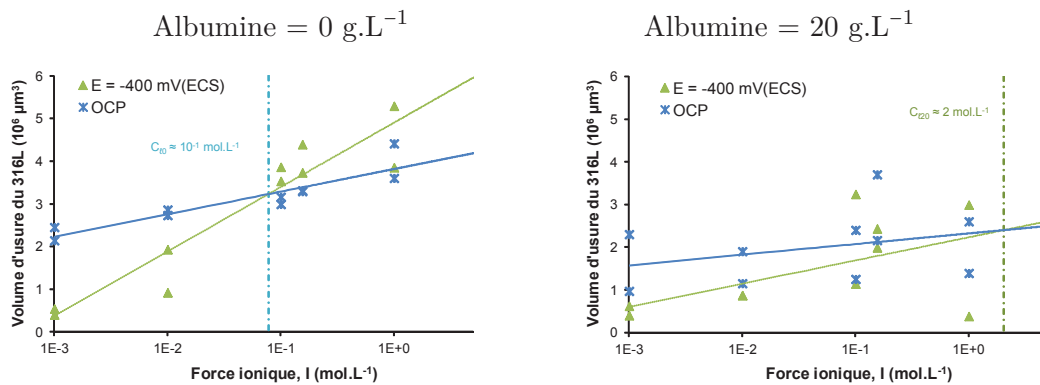
Moyenne de la résistance de polarisation R_p pendant fretting

- La moyenne de R_p pendant fretting diminue en fonction de la force ionique : film passif moins protecteur lorsque la concentration en chlorures augmente ; 20 g.L⁻¹ en albumine \rightarrow augmentation de la moyenne de R_p pendant fretting \rightarrow protection contre la corrosion



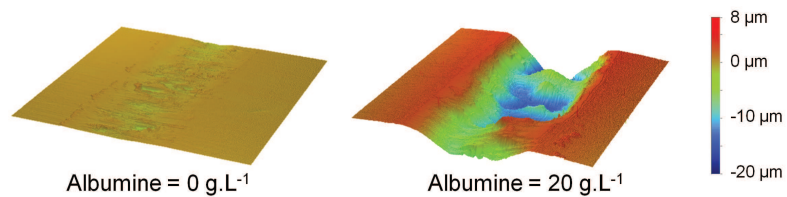
Volume d'usure du 316L

- Le volume d'usure du 316L augmente en fonction de la force ionique mais diminue en fonction de la concentration en albumine
- Détermination d'une concentration limite, C_ℓ : au-dessous \Rightarrow protection de la surface, au-dessus \Rightarrow dissolution métallique supplémentaire ; l'albumine déplace la valeur de la concentration limite : $C_{\ell 20} > C_{\ell 0}$



Volume d'usure du PMMA

- Le volume d'usure du PMMA reste constant en fonction de la force ionique
- Le volume d'usure du PMMA augmente en présence d'albumine : régime de lubrification mixte (aspérités en contact, efficacité du lubrifiant diminuée) \rightarrow usure adhésive

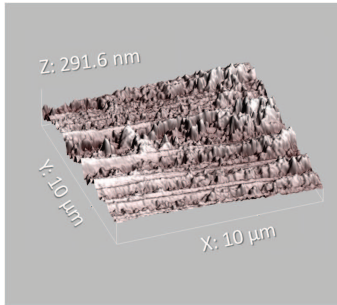


OCP

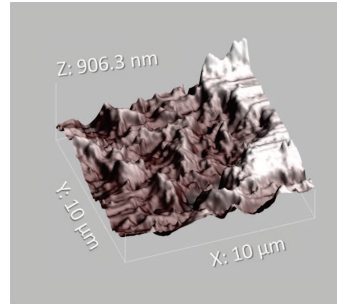
$E = -400 \text{ mV(ECS)}$

Images AFM pour $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le creux du "W"

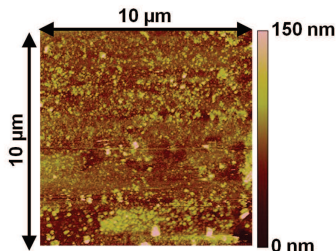
– Sans albumine \Rightarrow rayures visibles : usure mécanique et usure corrosive



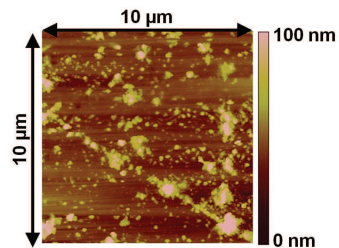
– Sans albumine \Rightarrow rayures non visibles, creux dans le 316L : usure corrosive qui prédomine



– En présence d'albumine : nombreux débris, diamètre moyen 200 nm



– En présence d'albumine : nombreux débris, diamètre moyen 500 nm



Effet du pH

– Le volume d'usure du PMMA augmente lorsque le pH diminue, en particulier en présence d'albumine \rightarrow possible phénomène de crazing ?

– Dégagement probable d' H_2 et augmentation du dégagement lorsque le pH diminue \rightarrow acidification de la zone d'usure

– Hypothèse \Rightarrow gradient de pH entraîne l'usure du 316L en "W", pH dans la zone d'usure ~ 0 et le pH de la zone cathodique proche de la zone d'usure ~ 2

OCP

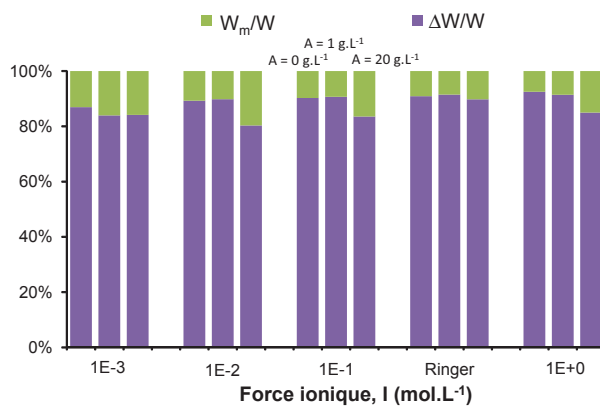
$E = -400 \text{ mV(ECS)}$

Synergie entre usure corrosive et usure mécanique

Usure corrosive sans frottement est négligeable, $\sim 0,01$ à $0,1 \%$ du volume d'usure total

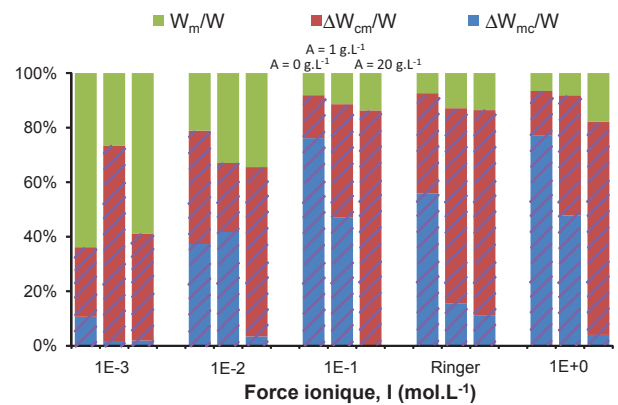
$$W = W_m + \Delta W$$

- Pas d'information sur le courant \rightarrow le terme de synergie n'est pas décomposable
- Quelles que soient les conditions d'essai, le pourcentage d'usure dû à la synergie est le même $\sim 90 \%$



$$W = W_m + \Delta W_{mc} + \Delta W_{cm}$$

- La mesure du courant permet de décomposer le terme de synergie en un terme d'usure mécanique, ΔW_{cm} et un terme d'usure corrosive, ΔW_{mc}
- Prédominance de l'usure purement mécanique pour NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, importante diminution du terme d'usure corrosive en présence d'albumine \rightarrow l'albumine est un inhibiteur de corrosion



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

La chute de l'OCP dès le début du fretting et la chute de courant à l'arrêt du fretting sont à mettre en relation avec la chute de la résistance de polarisation, R_p , mais aussi du paramètre n du CPE, ainsi qu'avec l'augmentation du paramètre Q du CPE. Ces variations traduisent en effet une détérioration du film passif (ΔOCP , ΔR_p), une dissolution métallique de plus en plus importante (ΔI_{cor}), et une augmentation des débris et produits de corrosion (ΔQ) dues au fretting. Ces variations dépendent :

- de la force ionique : les chlorures entraînent une reconstruction du film passif de plus en plus difficile. La cinétique de formation du complexe instable MCl_n , à partir des cations métalliques M^{n+} et de nCl^- dépend de la quantité de chlorures, *i.e.* $v = k [Cl^-]^n$ (Hoar et Jacob, 1967). L'augmentation de la force ionique entraîne donc une chute plus importante de l'OCP, ΔOCP , et de la résistance de polarisation, ΔR_p , ainsi qu'un excès de charges nécessaires à la reconstruction du film passif, ΔI_{cor} , plus important (Mischler et al., 2009) ;
- de la concentration en albumine : le rôle de l'albumine dépend des matériaux et des solutions, et peut avoir un effet positif, neutre ou négatif sur la corrosion des matériaux (Clark et Williams, 1982 ; Williams et al., 1988). Le rôle de l'albumine, 20 g.L^{-1} , est difficile à mettre en évidence avec les valeurs d'OCP mais l'augmentation de la résistance de polarisation et le fait que $\Delta I_{cor} \sim 0 \text{ } \mu\text{A}$, quelle que soit la force ionique, montrent que l'albumine joue le rôle d'inhibiteur de corrosion. L'adsorption de l'albumine à la surface du 316L semble favoriser la stabilisation du film passif (Karimi et al., 2011). Omanovic et Roscoe (1999) ont montré que l'albumine accélère la dissolution du fer et du chrome. Pour le 316L, le molybdène présent semble conduire au changement des interactions entre l'albumine et le film passif (Omanovic et Roscoe, 1999).

Pour des essais à sec, le volume d'usure dépend de l'énergie dissipée cumulée (Fouvry et Kapsa, 2001 ; Geringer, 2005). En solution, cette dépendance peut être vérifiée (Tritschler et al., 1999) ou non (Diomidis et al., 2011). Dans notre cas, le volume d'usure du 316L dépend de la force ionique (coefficient de corrélation $R^2 = 0,84$ à OCP et $R^2 = 0,89$ à potentiel imposé) et ne dépend pas de l'énergie dissipée cumulée ($R^2 = 0,31$ à OCP et $R^2 = 0,02$ à potentiel imposé). L'usure du 316L semble plutôt être pilotée par la corrosion que par le frottement. En effet, cela est confirmé par les observations MEB et AFM : la morphologie de la trace d'usure à faible force ionique, *i.e.* des rayures, indique que l'usure est mécanique et corrosive alors que la morphologie de la trace d'usure à forte force ionique, *i.e.* des "creux", indique que l'usure est principalement due à la corrosion. À l'inverse, le volume d'usure du PMMA est constant en fonction de la force ionique. L'usure du PMMA n'est en effet pas une usure corrosive. Cependant, elle ne dépend pas non plus de l'énergie dissipée cumulée : il est possible que seule une partie de l' E_{dc} serve à user le PMMA et que l'autre, fonction de la force ionique, joue un rôle dans l'usure du 316L.

En présence d'albumine, le volume d'usure total du 316L ainsi que le volume d'usure corrosive sont largement diminués. Cela confirme le rôle d'inhibiteur de corrosion de l'albumine. À l'inverse, le volume d'usure du PMMA augmente en présence d'albumine : la mise en place d'un régime de lubrification mixte, *i.e.* l'albumine adsorbée à la surface provoque un contact entre les aspérités, entraîne une usure adhésive avec un détachement de grosses particules de PMMA (Gispert et al., 2007).

L'usure des matériaux entraîne la formation de débris. Pour pouvoir estimer la quantité exacte de débris produits lors d'un essai de fretting-corrosion, il serait indispensable de filtrer la solution. Dans le cadre d'une première approche sur les particules produites lors d'un essai de fretting-corrosion, l'AFM a été utilisé pour analyser les débris à la surface du 316L. Cette étude est essentielle car les particules de ciment, *i.e.* de PMMA, peuvent ainsi entraîner une réaction des tissus osseux, réponse qui dépend de la taille des particules d'usure générées pendant le frottement, et conduire au descellement de la prothèse. Il a été montré que les particules de PMMA dont le diamètre est inférieur à $12 \mu\text{m}$ entraînent une réponse des tissus (Horowitz et al., 1993). Dans notre cas, *in vitro*, nous avons montré que 80 % des particules ont un diamètre inférieur à 100 nm. Il est alors possible que des particules d'un diamètre équivalent soient générées *in vivo*.

La forme de la trace d'usure en "W", morphologie de corrosion proche de celle de la corrosion caverneuse, et la formation de bulles de gaz, probablement du dihydrogène, au cours de l'essai, peuvent laisser supposer une diminution du pH dans la trace d'usure et plus particulièrement au creux du "W", ainsi que la mise en place d'un gradient de pH entre la zone d'usure et la zone extérieure au contact. Cependant, la mesure du pH local, dans la zone d'usure, est difficile à mettre en place. C'est pourquoi le pH global de la solution est fixé. Les mesures de courant, d'énergie dissipée et de volume d'usure ont permis de mettre en place une hypothèse : le pH de la zone cathodique proche de la zone d'usure est proche de 2 et le pH dans le creux du "W" est proche de 0.

L'usure totale du 316L est principalement due au phénomène de synergie entre usure corrosive et usure mécanique. En effet, le volume d'usure total du 316L n'est pas la somme du volume d'usure dû à la corrosion seule et du volume d'usure dû au frottement seul : il y a un terme de synergie. Ce terme, ΔW , signifie que lors du fretting en milieu corrosif, la corrosion induit une usure supplémentaire due au frottement et le frottement induit une usure supplémentaire due à la corrosion. Ce terme de synergie représente entre 80 et 90 % lors des essais à potentiel libre, quelles que soient les conditions de concentration en chlorures et en albumine. La dégradation par fretting-corrosion est donc principalement due à ce terme de synergie.

Lors des essais à potentiel imposé, $E = -400$ mV(ECS), ce terme de synergie, ΔW , est décomposable en deux termes : l'augmentation de l'usure corrosive, due au frottement, ΔW_{mc} et l'augmentation de l'usure mécanique, due à la corrosion, ΔW_{cm} . On a alors pu montrer que le terme d'usure corrosive, ΔW_{mc} , dépendait de la force ionique : il représente respectivement 10 % et 40 % à $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis atteint un palier de 80 % pour les forces ioniques plus élevées. On confirme alors le rôle des chlorures sur la dégradation du 316L par corrosion. En présence d'albumine, ce terme ΔW_{mc} est très faible (~ 2 %) et constant quelle que soit la force ionique. Le rôle d'inhibiteur de corrosion de l'albumine est ainsi mis en évidence. De plus, la forme de la trace d'usure en "W" n'existe plus en présence d'albumine. Il est possible que l'albumine empêche la mise en place du gradient de pH ou le diminue, réduisant ainsi le phénomène de corrosion caverneuse.

Les interactions entre usure mécanique (érosion, frottement, fretting) et usure corrosive entraînent une augmentation de l'usure des matériaux. Dans le cas des aciers inoxydables, la dégradation mécanique du film passif par un corps antagoniste (lit de particules ou corps solide) conduit à l'accélération de l'usure due à la corrosion (Jiang et al., 2002). Par ailleurs, Watson et al. (1995) ont montré que le terme de synergie entre usure corrosive et usure mécanique dépendait de la solution, des matériaux ainsi que des conditions tribologiques. Dans le Tableau 1, on peut voir les proportions des différents termes d'usure par rapport au volume d'usure total pour les phénomènes d'érosion-corrosion (Dong et al., 2006), de frottement-corrosion (Iwabuchi et al., 2007) et de fretting-corrosion (Iwabuchi et al., 2007). Ces résultats sont comparés à nos résultats obtenus en solution de Ringer (solution la plus proche de la solution de Hank).

Dans la configuration étudiée par Dong et al. (2006), la part d'usure due à la synergie est très faible pour le phénomène d'érosion-corrosion. On peut aussi remarquer que pour les mêmes couples de frottement, l'effet de synergie bien plus important en fretting-corrosion qu'en frottement-corrosion (Iwabuchi et al., 2007). Ceci est dû au faible ratio des surfaces anodique et cathodique : $\frac{A_a}{A_c} = -\frac{I_c}{I_a}$ où A_a et A_c sont respectivement les surfaces anodique et cathodique et I_a et I_c sont respectivement les courants anodique et cathodique. Les proportions des différents termes d'usure en fretting-corrosion (Iwabuchi et al. (2007) et nos résultats) sont du même ordre de grandeur, les différences viennent, comme indiqué par Watson et al. (1995), des matériaux, de la géométrie du contact et des solutions utilisées.

	W_m/W (%)	$\Delta W/W$ (%)	$(W_m + \Delta W_{cm})/W$ (%)	$\Delta W_{mc}/W$ (%)
Érosion-corrosion 316L, NaCl 0,6 mol.L ⁻¹ (Dong et al., 2006)	93	2		
Frottement-corrosion 304, solution de Hank (Iwabuchi et al., 2007)	76	24	70	30
Fretting-corrosion 304, solution de Hank (Iwabuchi et al., 2007)	21	79	32	68
Fretting-corrosion 316L, solution de Ringer	7	93	44	56

TABLEAU 1 : Comparaison des proportions des différents termes d'usure par rapport au volume d'usure total

Perspectives

Ce travail a mis en évidence de nombreux points clés. Il reste cependant certains aspects à éclaircir ou à traiter. Les principales perspectives mises en avant sont les suivantes :

- Après un essai de fretting-corrosion, on peut observer une auréole autour de la zone d'usure. Elle correspond à la précipitation d'oxydes. La précipitation des oxydes dépend des conditions d'essai (concentrations en chlorures et en albumine, valeur du pH). La constitution des oxydes (de chrome ou de fer) dépend du pH : la connaissance de la composition exacte de ces oxydes nous permettrait donc de confirmer l'existence du gradient de pH et de connaître les valeurs approximatives de pH à l'extérieur de la zone d'usure, en fonction de la distance à la zone d'usure et en fonction des concentrations en chlorures et en albumine.
- Il est important de pouvoir connaître les valeurs de pH à l'intérieur de la zone d'usure. La mise au point d'une méthode de mesure locale de pH sans modifier les propriétés du contact est difficile à mettre en place. C'est pourquoi, l'introduction locale, au niveau de la zone d'usure, d'une solution acide (pH $\sim 1 - 0$), dès le début du frottement et sur une courte durée, *i.e.* avant la formation du "W", est une alternative. En effet, le temps de formation du "W", qui dépend des conditions de concentrations en chlorures et en albumine, est de l'ordre d'environ 5 000 cycles pour une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹ sans albumine. Si l'introduction de la solution acide se fait entre 0 et 5 000 cycles et que la forme en "W" est observable proche de cette zone d'introduction, on pourra alors confirmer que la formation de la trace d'usure en "W" est due à une diminution du pH dans la zone d'usure.
- Dès l'arrêt du fretting, le film passif, partiellement détruit, se reconstruit. En effet, on observe une remontée de l'OCP et de la résistance de polarisation, R_p , dès l'arrêt du fretting. Le film passif n'a alors probablement pas les mêmes caractéristiques qu'au début de l'essai. Sa reconstruction, différente suivant les conditions d'essai, dépend aussi de la zone, *i.e.* la reconstruction sera différente dans la zone d'usure et dans la zone cathodique, proche de la

- zone d'usure. L'épaisseur du film passif sera donc différente. La mesure de son épaisseur par ellipsométrie pourrait nous donner quelques informations.
- Le Point Defect Model (PDM) permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxydes et la valeur de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué, du pH et de la concentration en chlorures (Macdonald, 1999, 2011). Ce modèle est alors appliqué à la dégradation par fretting-corrosion. Il est ainsi possible de modéliser le profil de la trace d'usure. Nous avons vu que la trace d'usure était modifiée en fonction de la force ionique, de la concentration en albumine, du pH et des conditions de potentiel. Grâce aux résultats expérimentaux obtenus, il devrait être possible d'intégrer ces paramètres dans la modélisation de l'usure par fretting-corrosion.
 - Le courant anodique lors du fretting-corrosion dépend de la vitesse de frottement (Berradja et al., 2006 ; Alonso Gil et Igual Muñoz, 2011) : le courant augmente lorsque la vitesse augmente. Cela correspond au phénomène de dépassivation-repassivation : le film passif, continuellement arraché lors du fretting, crée une zone où peut avoir lieu la dégradation par corrosion. Celle-ci devient alors plus rapide lorsque la vitesse de frottement augmente (Ponthiaux et al., 2004b). Pour nos essais, la vitesse est sinusoïdale (courbe bleue sur la Figure 1). Le mouvement d'aller-retour du fretting ne permet pas d'avoir une vitesse constante tout au long de l'essai. Des essais de fretting-corrosion à vitesse "quasi-constante", *i.e.* avec des paliers (courbe rouge sur la Figure 1), permettraient d'avoir une dégradation et une reconstruction du film passif homogène dans le temps. Des essais de fretting-corrosion "intermittents", *i.e.* une phase de frottement et une phase d'arrêt, pourraient permettre d'avoir des informations sur les phases de destruction et reconstruction du film passif, ainsi que sur les termes de synergie entre usure corrosive et usure mécanique (Diomidis et al., 2010). Des essais à des fréquences plus élevées, pour se rapprocher des conditions *in vivo* lors d'une marche rapide ou d'une course, donneraient des informations sur la dégradation, plus rapide ou non, des matériaux.
 - D'autres couples de matériaux, comme un alliage de cobalt-chrome/PMMA ou l'acier inoxydable dopé à l'azote, 316LN/PMMA, pourraient aussi être étudiés. Le comportement en frottement, mais aussi celui de la couche passive, pourrait être modifié. La résistance d'un revêtement lors d'un essai de fretting-corrosion pourrait aussi être testée.
 - Le contact ciment/tige fémorale est ici modélisé par un contact cylindre/plan. Un test sur un simulateur de marche pour une tige fémorale cimentée serait réalisable. Cela permettrait de définir les zones où ont lieu, *in vitro*, la dégradation par fretting-corrosion. Les débris générés et l'usure de la tige et du ciment seraient quantifiés pour une durée proche de celle de la durée de vie d'une prothèse (~ 5 millions de cycles).
 - Le liquide synovial, en contact avec la prothèse, contient plusieurs types d'ions et de protéines. Nous nous sommes concentrés ici sur le rôle des chlorures, qui sont les ions les plus agressifs et les plus importants dans le liquide synovial. L'influence d'autres ions a pu être observée grâce à la solution de Ringer. Celle-ci ne contient cependant pas tous les ions présents dans le liquide synovial. Nous nous sommes aussi concentrés sur le rôle de l'albumine, protéine

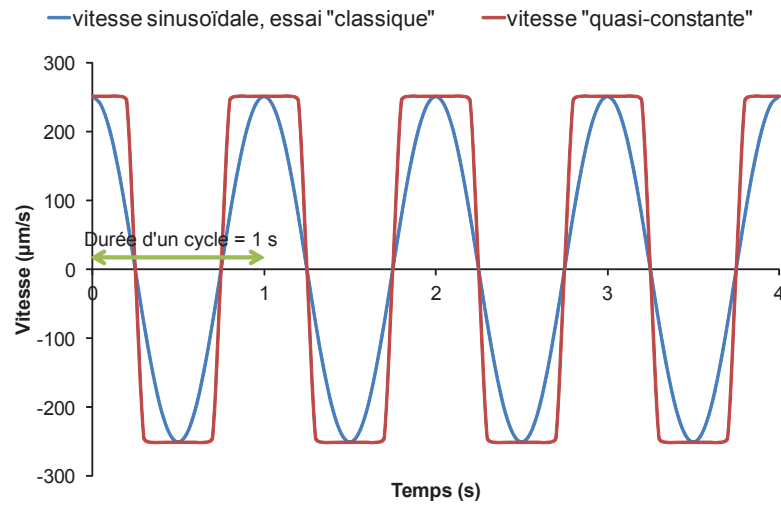


FIGURE 1 : Vitesse de déplacement lors d'un essai de fretting-corrosion, **essai "classique"** et **essai à vitesse "quasi-constante"**

principale dans le liquide synovial. Les autres protéines présentes pourraient aussi jouer un rôle dans la dégradation du 316L et du PMMA. Un essai avec un liquide synovial modèle, proche du liquide synovial humain, pourrait être réalisé pour savoir si les conditions de frottement et de corrosion sont améliorées ou non.

- Des essais à durées plus longues pourraient être réalisés pour pouvoir observer l'évolution de la trace d'usure mais aussi celle des différents termes de synergie en fonction du temps d'essai. Par ailleurs, un essai de longue durée permettra l'obtention d'un nombre plus important de débris. On pourra alors effectuer un filtrage de la solution et observer les débris grâce à l'AFM, afin d'obtenir une répartition de la taille des débris plus proche de la réalité (Gladkis et al., 2009). Une analyse chimique de la solution, *i.e.* présence d'ions métalliques, protéines..., pourra aussi être effectuée et comparée à la solution utilisée avant l'essai.

BIBLIOGRAPHIE

- ASME. Surface texture, surface roughness, waviness and lay. ASME B46.1, 2002, 110 p.
- Norme ISO 14242-1. Implants chirurgicaux - Usure des prothèses totales de l'articulation de la hanche - Partie 1 : paramètres de charge et de déplacement pour machines d'essai d'usure et conditions environnementales correspondantes d'essai, 2002, 8 p.
- Norme ISO 5832-1. Implants chirurgicaux - Matériaux métalliques - Partie 1 : acier inoxydable corroyé, 2007, 6 p.
- M.L.C.A. Afonso, R.F.V. Villamil Jaimes, E.P.G. Arêas, M.R. Capri, E. Oliveira, S.M.L. Agostinho. The influence of albumin on the anodic dissolution of chromium present in UNS S31254 stainless steel in chloride environment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317:760–763, 2008.
- R. Alonso Gil, A. Igual Muñoz. Influence of the sliding velocity and the applied potential on the corrosion and wear behavior of HC CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Article in Press, 2011.
- M. Amaral, C.S. Abreu, F.J. Oliveira, J.R. Gomes, R.F. Silva. Biotribological performance of NCD coated Si₃N₄-bioglass composites. *Diamond and Related Materials*, 16:790–795, 2007.
- G. Amontons. *De la résistance causée par les machines*. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, 1699.
- J.F. Archard. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24:981–988, 1953.
- S. Barril, N. Debaud, S. Mischler, D. Landolt. A tribo-electrochemical apparatus for *in vitro* investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials. *Wear*, 252:744–754, 2002.

- D. Beaglehole, B. Webster, S. Werner. Ellipsometry study of the adsorption of molecules at electrolyte interfaces with gold and stainless steel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202:541–550, 1998.
- G. Bergmann, G. Deuretzbacher, M. Heller, F. Graichen, A. Rohlmann, J. Strauss, G.N. Duda. Hip contact forces and gait patterns from routine activities. *Journal of Biomechanics*, 34: 859–871, 2001.
- A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.P. Celis. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear*, 261:987–993, 2006.
- P. Blanchard, C. Colombié, V. Pellerin, S. Fayeulle, L. Vincent. Material effects in fretting wear: application to iron, titanium, and aluminum alloys. *Metallurgical Transactions A*, 22A:1535–1544, 1991.
- P.J. Blau. Friction, lubrication, and wear technology. Dans *ASM Handbook*, volume 18. ASM International, 1992.
- J. Blouet. Usure. *Techniques de l'ingénieur*, B585:5–37, 1978.
- O. Borens, R. Garofalo, M. Wettstein, E. Moushine, F. Chevalley. Hansson hook pins pour la fixation de fractures du col fémoral. *Maîtrise Orthopédique*, 142, 2005.
- J.W. Boretoes, M. Eden. *Contemporary Biomaterials, Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects*. Noyes Publications, 1984.
- P. Boutin. Arthroplastie totale de la hanche par prothèse en alumine frittée : étude expérimentale et premières applications cliniques. *Revue de Chirurgie Orthopédique*, 58:229–246, 1972.
- F.P. Bowden, D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford: Clarendon Press, 1964.
- F. Bratu, L. Benea, J.P. Celis. The influence of fretting parameters on tribocorrosion behaviour of AISI 304L stainless steel in Ringer solution. *Revista de Chimie*, 59:346–350, 2008.
- R.J. Brigham. Crevice corrosion initiation and the potential of zero charge. *Corrosion Science*, 29:995–1001, 1989.
- D.P. Bright, S.D. Adham, L.C.J.M. Lemaire, R. Benavides, M. Gruss, G.W. Taylor, E.H. Smith, N.P. Franks. Identification of anesthetic binding sites on human serum albumin using a novel etomidate photolabel. *The Journal of Biological Chemistry*, 282:12038–12047, 2007.
- S.A. Brown, K. Meritt, J.H. Payer, M. Kraay. *Proceedings of the Symposium on Compatibility of Biomedical Implants*, chapitre Fretting-corrosion of orthopaedic implants, pages 42–47. The Electrochemical Society, 1994.

- S.A. Brown, J.P. Simpson. Crevice and fretting corrosion of stainless-steel plates and screws. *Journal of Biomedical Materials Research*, 15:867–878, 1981.
- G.J. Brug, A.L.G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytic Chemistry*, 176:275–295, 1984.
- D.H. Buckley. *Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication*. Elsevier, 1981.
- H. Büfler. Zur theorie der rollenden reibung. *Archive of Applied Mechanics*, 27:137–152, 1959.
- H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH, 2003.
- P. Campbell, S. Ma, B. Yeom, H. McKellop, T.P. Schmalzried, H.C. Amstutz. Isolation of predominantly submicron-sized UHMWPE wear particles from periprosthetic tissues. *Journal of Biomedical Materials Research*, 29:127–131, 1995.
- D.C. Carter, J.X. Ho. *Advances in Protein Chemistry, Volume 45*, chapitre Structure of serum albumin, pages 153–203. Academic Press, 1994.
- M. Cartier, P. Kapsa. Usure des contacts mécaniques. Manifestation de l'usure. *Techniques de l'ingénieur*, Traité de génie mécanique, BM 5067:1–14, 2001.
- J. Caton. Le nombre total d'actes réalisés en France en chirurgie orthopédique est enfin connu. *Bulletin des orthopédistes francophones*, 65:7–8, 2009.
- C. Cattaneo. Sul contatto di due corpi elastici : distribuzione locale degli sforzi. *Rendiconti dell'Accademia dei Lincei*, 27:343–348, 434–436, 474–478, 1938.
- J. Charnley. *Acrylic cement in orthopaedic surgery*, volume 57. Williams and Wilkins, Baltimore, 1970.
- M. Chaumard. Articulation de la hanche : la chirurgie par arthroplastie avec prothèse en 2002. *Medistat'*, 10:1–5, 2004. ISSN 1623-5258.
- J. Chevalier, L. Gremillard. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, 29:1245–1255, 2009.
- P. Chiron. Faut-il cimenter les tiges standards des PTH ? Les tiges, cimentées et non cimentées, doivent-elles être courbes dans le plan sagittal ? *Maîtrise Orthopédique*, 97, 2000.
- G.C.F. Clark, D.F. Williams. The effects of proteins on metallic corrosion. *Journal of Biomedical Materials Research*, 16:125–134, 1982.
- J. Cohen. Assay of foreign-body reaction. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 41:152–166, 1959.

- C. Colombié. *Usure induite en petits débattements*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1986.
- P. Combrade. *Corrosion mechanisms in theory and practice*, chapitre Crevice corrosion of metallic materials, pages 349–397. Marcel Dekker, 2002.
- A. Cornet, J.P. Deville. *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP Sciences, 1998.
- C.A. Coulomb. *Théorie des machines simples en ayant égard au frottement de leurs parties et à la raideur des cordages*. Bachelier librairie, Paris, 1821.
- J.L. Crolet. The depassivation of stainless steels in neutral media. *Reviews coating corrosion*, 3: 159–175, 1979.
- P.J. Cunat. Aciers inoxydables - Critères de choix et structure. *Techniques de l'ingénieur*, Conception et production, M4540:1–17, 2000a.
- P.J. Cunat. Aciers inoxydables - Propriétés. Résistance à la corrosion. *Techniques de l'ingénieur*, Conception et production, M4541:1–31, 2000b.
- F. Dabosi. *Corrosion localisée*. EDP Sciences, 1994.
- C. Delaunay. Prothèse totale de Charnley : où en est aujourd'hui le "gold standard" de l'arthroplastie primaire de hanche ? *Maîtrise Orthopédique*, 83, 1999.
- E.F. DiCarlo, P.G. Bullough. The biologic responses to orthopedic implants and their wear debris. *Clinical Materials*, 9:235–260, 1992.
- N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger. Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area. *Wear*, 269:93–103, 2010.
- N. Diomidis, S. Mischler, N.S. More, M. Roy, S.N. Paul. Fretting-corrosion behavior of β titanium alloys in simulated synovial fluid. *Wear*, 271:1093–1102, 2011.
- H. Dong, P.Y. Qi, X.Y. Li, R.J. Llewellyn. Improving the erosion-corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C. *Materials Science and Engineering: A*, 431:137–145, 2006.
- L. Duisabeau, P. Combrade, B. Forest. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. *Wear*, 256:805–816, 2004.
- J.H. Dumbleton, M.T. Manley. Metal-on-metal total hip replacement: what does the literature say? *The Journal of Arthroplasty*, 20:174–188, 2005.
- J. Dundurs. *The Mechanics of Contact Between Deformable Bodies*, chapitre Properties of elastic bodies in contact. Delft University Press. Dundurs, 1975.

- E.M. Eden, W.N. Rose, F.L. Cunningham. The endurance of metals. *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers*, 81:839–974, 1911.
- K. Elleuch, S. Fouvry. Wear analysis of A357 aluminium alloy under fretting. *Wear*, 253:662–672, 2002.
- H.W. Fang, Y.C. Su, C.H. Huang, C.B. Yang. Influence of biological lubricant on the morphology of UHMWPE wear particles generated with microfabricated surface textures. *Materials Chemistry and Physics*, 95:280–288, 2006.
- E. Felder. Lubrification en mise en forme : Principes généraux et choix. *Techniques de l'ingénieur*, Mise en forme des métaux et fonderie, M3015:1–17, 2006.
- C. Fiaud. Inhibiteurs de corrosion. *Techniques de l'ingénieur*, Corrosion vieillissement, COR 1 005:1–14, 1990.
- N. Fillot, I. Iordanoff, Y. Berthier. Wear modeling and the third body concept. *Wear*, 262: 949–957, 2007.
- P.J.E. Forsyth. A two stage fatigue fracture mechanisms. *Proceedings Cranfield symposium on fatigue*, Cracking propagation 1:76, 1961.
- S. Fouvry. *Étude quantitative des dégradations en fretting*. Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 1997.
- S. Fouvry, P. Kapsa. An energy description of hard coating wear mechanisms. *Surface and Coatings Technology*, 138:141–148, 2001.
- S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent. Analysis of sliding behavior for fretting loadings - determination of transition criteria. *Wear*, 185:35–46, 1995.
- S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent. Quantification of fretting damage. *Wear*, 200:186–205, 1996.
- S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vincent. Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept. *Wear*, 203:393–403, 1997.
- V. Fridrici. *Fretting d'un alliage de titane revêtu et lubrifié : application au contact aube/disque*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2002.
- V. Fridrici, S. Fouvry, P. Kapsa. Effect of shot peening on the fretting wear of Ti-6Al-4V. *Wear*, 250:642–649, 2001.
- V. Fridrici, S. Fouvry, P. Kapsa, P. Perruchaut. Prediction of cracking in Ti-6Al-4V alloy under fretting-wear: use of the SWT criterion. *Wear*, 259:300–308, 2005.
- S. Fukuzaki, H. Urano, K. Nagata. Adsorption of protein onto stainless-steel surfaces. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80:6–11, 1995.

- C. Gabrielli. Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances. *Techniques de l'ingénieur*, PE 2 210:1–20, 1994.
- Gamry Instruments. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2007.
- J. Gavaille, J. Takadoum. Surface charges and adhesion measured by atomic force microscope influence on friction force. *Tribology International*, 36:865–871, 2003.
- M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - a review. *Progress in Materials Science*, 54:397–425, 2009.
- J. Geringer. Étude mécanique du contact entre biomatériaux, Mémoire de DEA, 2002.
- J. Geringer. *Fretting-corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2005.
- J. Geringer, B. Boyer, F. Farizon. Understanding the dual mobility concept for total hip arthroplasty. Investigations on a multiscale analysis highlighting the role of arthrofibrosis. *Wear*, 271: 2379–2385, 2011.
- J. Geringer, B. Forest, P. Combrade. Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants. *Wear*, 259:943–951, 2005.
- J. Geringer, B. Forest, P. Combrade. Wear analysis of materials used as orthopaedic implants. *Wear*, 261:971–979, 2006.
- J. Geringer, B. Normand, C. Alemany-Dumont, R. Diemiaszonek. Assessing the tribocorrosion behaviour of Cu and Al by electrochemical impedance spectroscopy. *Tribology International*, 43:1991–1999, 2010.
- H.H. Girault. *Électrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaço, A.M. Botelho do Rego, E. Alves, R.C. Da Silva, P. Brogueira, E. Pires, B. Saramago. Tribological behaviour of Cl-implanted TiN coatings for biomedical applications. *Wear*, 262:1337–1345, 2007.
- L.G. Gladkis, R.W. Li, J.M. Scarvell, P.N. Smith, H. Timmers. Exploration of the size, shape and abundance of UHMWPE wear particles using atomic force microscopy. *Wear*, 267:632–638, 2009.
- T. Gluck. *Die Invaginationsmethode der Osteo- und Arthroplastik*. Gedr. bei L. Schumacher, 1890.
- M. Godet. The third-body approach: a mechanical view of wear. *Wear*, 100:437–452, 1984.
- T.R. Green, J. Fisher, M. Stone, B.M. Wroblewski, E. Ingham. Polyethylene particles of a 'critical size' are necessary for the induction of cytokines by macrophages *in vitro*. *Biomaterials*, 19: 2297–2302, 1998.

- A.S. Greenwald, J.P. Garino. Alternative bearing surfaces: The good, the bad, and the ugly. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 83:68–72, 2001.
- T.A. Gruen, G.M. McNeice, H.C. Amstutz. Modes of failures of cemented stem-type femoral components. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 141:17–27, 1979.
- B. Guo, J. Anzai, T. Osa. Adsorption behavior of serum albumin on electrode surfaces and the effects of electrode potential. *Chemical pharmaceutical bulletin*, 44:800–803, 1996.
- N.J. Hallab, C. Messina, A. Skipor, J.J. Jacobs. Differences in the fretting corrosion of metal-metal and ceramic-metal modular junctions of total hip replacements. *Journal of Orthopaedic Research*, 22:250–259, 2004.
- T. Hanawa. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering C*, 24: 745–752, 2004.
- D. Harman. Aging: A theory based on free radical and radiation chemistry. *Journal of Gerontology*, 11:298–300, 1956.
- Haute Autorité de Santé HAS. Évaluation des prothèses de hanche, Septembre 2007. www.has-sante.fr (consulté en janvier 2009).
- H. Hertz. Über die berührung fester elastischer körper. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1882.
- K.E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti. Electrochemical corrosion nomenclature. *Pure and Applied Chemistry*, 61:19–22, 1989.
- D.A. Hills, D. Nowell, A. Sackfield. *Mechanics of Elastic Contacts*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1993.
- S. Hiromoto, S. Mischler. The influence of proteins on the fretting-corrosion behaviour of a Ti-6Al-4V alloy. *Wear*, 261:1002–1011, 2006.
- T.P. Hoar, W.R. Jacob. Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions. *Nature*, 216: 1299–1301, 1967.
- R. Holm. *Electric contacts*. Almqvist & Wiksells Boktryckeri, Uppsala, 1946.
- M.H. Hong, S.I. Pyun. Applied potential dependence of corrosive wear behaviour of 304L stainless steel in sulphuric acid solution. *Journal of Materials Science Letters*, 10:716–719, 1991.
- I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. WSxM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78:1–8, 2007.

- S. Horowitz, S. Doty, J. Lane, A. Burstein. Studies of a mechanism by which the mechanical failure of polyethylmethacrylate leads to bone resorption. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 75: 802–813, 1993.
- D.W. Howie. Tissue response in relation to type of wear particles around failed hip arthroplasties. *The Journal of Arthroplasty*, 5:337–348, 1990.
- I.M. Hutchings. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. CRC Press, 1992.
- A. Iwabuchi, J.W. Lee, M. Uchida. Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution. *Wear*, 263:492–500, 2007.
- M. Jasty, W. Jiranek, W. Harris. Acrylic fragmentation in Total Hip Replacements and its biological consequences. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 285:116–127, 1992.
- P. Jędrzejczyk, S. Fouvry, P. Chalandon. A fast methodology to quantify electrical-contact behaviour under fretting loading conditions. *Wear*, 267:1731–1740, 2009.
- J. Jiang, M.M. Stack. Modelling sliding wear: From dry to wet environments. *Wear*, 261:954–965, 2006.
- J. Jiang, M.M. Stack, A. Neville. Modelling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions. *Tribology International*, 35:669–679, 2002.
- K.L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- J.P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde*. EDP Sciences, 1994.
- R.B. Jr Johnston, C.A. Godzik, Z.A. Cohn. Increased superoxide anion production by immunologically activated and chemically elicited macrophages. *The Journal of Experimental Medicine*, 148:115–127, 1978.
- D. Kaczorowski, P. Combrade, J.P. Vernot, A. Beaudouin, C. Crenn. Water chemistry effect on the wear of stainless steel in nuclear power plant. *Tribology International*, 39:1503–1508, 2006.
- M. Kalin, S. Novak, J. Vizintin. Wear and friction behavior of alumina ceramics in aqueous solutions with different pH. *Wear*, 254:1141–1146, 2003.
- S. Karimi, T. Nickchi, A. Alfantazi. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions. *Corrosion Science*, 53:3262–3272, 2011.
- M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams. Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. *Bio-materials*, 20:765–772, 1999.
- B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink Jr. Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers. *Electrophoresis*, 25:203–213, 2004.

- T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, 24:2161–2175, 2003.
- D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear*, 256:517–524, 2004.
- F. Langlais. *Conférences d'enseignement, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°19, Expansion scientifique française*, chapitre Prothèses articulaires : facteurs biologiques et mécanismes de tolérance. Expansion Scientifique Française, Paris, 1983.
- F. Langlais. *Conférences d'enseignement, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°44, Expansion scientifique française*, chapitre Prothèses totales de hanche. Facteurs biologiques et mécanismes de tolérance, pages 3–22. Expansion Scientifique Française, Paris, 1993.
- M. Lapcikova, M. Slouf, J. Dybal, E. Zolotarevova, G. Entlicher, D. Pokorny, J. Gallo, A. Sosna. Nanometer size wear debris generated from ultra high molecular weight polyethylene *in vivo*. *Wear*, 266:349–355, 2009.
- L. Lartundo-Rojas. *Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2007.
- E. Lemaire, M. Le Calvar. Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors. *Wear*, 249:338–344, 2001.
- D.G. Li, Y.R. Feng, Z.Q. Bai, J.W. Zhu, M.S. Zheng. Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. *Electrochimica Acta*, 52:7877–7884, 2007.
- W.E. Luttrell, W.W. Jederberg, K.R. Still. *Toxicology Principles for the Industrial Hygienist*. AIHA, 2008.
- D.D. Macdonald. Passivity-the key to our metals-based civilization. *Pure and Applied Chemistry*, 71:951–978, 1999.
- D.D. Macdonald. The history of the point defect model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56:1761–1772, 2011.
- P. Majumdar, S.B. Singh, M. Chakraborty. Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid. *Wear*, 264:1015–1025, 2008.
- H. Malehau, P. Herberts, T. Eisler, G. Garellick, P. Söderman. The Swedish total hip replacement register. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 84:2–20, 2002.

- A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, A. Shahreer. The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 33:1809–1827, 1992.
- J.E. Mark. *Polymer data handbook*. Oxford University Press, 2009.
- A.C. Masquelet. *Chirurgie orthopédique : Principes et généralités*. Elsevier Masson, 2004.
- M.T. Mathew, E. Ariza, L.A. Rocha, F. Vaz, A.C. Fernandes, M.M. Stack. Tribocorrosion behaviour of TiC_xO_y thin films in bio-fluids. *Electrochimica Acta*, 56:929–937, 2010.
- M.T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M.A. Wimmer. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. *Advances in tribology*, 2009: 1–12, 2009.
- H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras. *Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- E. McCafferty. *Introduction to Corrosion Science*, chapitre 11 Mechanically assisted corrosion, pages 314–355. Springer Science, 2010.
- J.R. McDowell. *Symposium on fretting corrosion*, chapitre Fretting Corrosion Tendencies of Several Combinations of Materials, pages 24–39. ASTM STP 144, 1953.
- D.B. McGregor, R.A. Baan, C. Partensky, J.M. Rice, J.D. Wilbourn. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies - a report of an IARC monographs programme meeting. *European Journal of Cancer*, 36:307–313, 2000.
- D. Merckx. *Conférences d'enseignement, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°44, Expansion scientifique française*, chapitre Les ciments orthopédiques, pages 67–76. Expansion Scientifique Française, Paris, 1993.
- H. Migaud, J. Girard, O. May, M. Soenen, Y. Pinoit, P. Laffargue, G. Pasquier. Les arthroplasties de hanche aujourd'hui : principaux matériaux, voies d'abord. *Revue du Rhumatisme*, 76:367–373, 2009.
- R.D. Mindlin. Compliance of elastic bodies in contact. *Journal of Applied Mechanics*, 71:259–268, 1949.
- R.D. Mindlin, H. Deresiewicz. Elastic spheres in contact under varying oblique forces. *Journal of Applied Mechanics*, 20:327–344, 1953.
- S. Mischler. *Tribological research and design for engineering systems*, chapitre Electrochemical control of wear: a third body approach, pages 47–56. Elsevier, 2003.

- S. Mischler. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. *Tribology International*, 41:573–583, 2008.
- S. Mischler, S. Barril, D. Landolt. Fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V/PMMA contact in simulated body fluid. *Tribology*, 3:16–23, 2009.
- W. Mitchell, J.B. Matthews, M.H. Stone, J. Fisher, E. Ingham. Comparison of the response of human peripheral blood mononuclear cells to challenge with particles of three bone cements *in vitro*. *Biomaterials*, 24:737–748, 2003.
- H. Mohrbacher, B. Blanpain, J.P. Celis, J.R. Roos, L. Stals, M. Van Stappen. Oxidational wear of TiN coatings on tool steel and nitrided tool steel in unlubricated fretting. *Wear*, 188:130–137, 1995.
- K. Nakazawa, M. Sumita, N. Maruyama. *Standardization of fretting fatigue test methods and equipment*, chapitre Effect of contact pressure on fretting fatigue of high strength steel and titanium alloy, pages 115–125. ASTM STP 1159, 1992.
- G. Okamoto. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science*, 13: 471–489, 1973.
- Y. Okazaki, E. Gotoh. Metal release from stainless steel, Co-Cr-Mo-Ni-Fe and Ni-Ti alloys in vascular implants. *Corrosion Science*, 50:3429–3438, 2008.
- S. Omanovic, S.G. Roscoe. Electrochemical studies of the adsorption behavior of bovine serum albumin on stainless steel. *Langmuir*, 15:8315–8321, 1999.
- M.E. Orazem, B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008.
- O. Ouss. Méthacrylate de méthyle (MAM). *Techniques de l'ingénieur*, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, J 6 400:1–7, 1994.
- G. Pahl. *Engineering design: a systematic approach*. Springer, 2007.
- B. Panda, R. Balasubramaniam, S. Mahapatra, G. Dwivedi. Fretting and fretting corrosion behavior of novel micro alloyed rail steels. *Wear*, 267:1702–1708, 2009.
- J.B. Park, R.S. Lakes. *Biomaterials an introduction*. Plenum Publishing Corporation Press, New York, 1992.
- Y.W. Park, T.S.N. Sankara Narayanan, K.Y. Lee. Fretting corrosion of tin-plated contacts. *Tribology International*, 41:616–628, 2008.
- N. Passuti, F. Gouin, J. Delecrin, G. Daculsi. *Conférences d'enseignement, cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°19, Expansion scientifique française*, chapitre Tiges centromédullaires fémorales sans ciment, pages 31–38. Expansion Scientifique Française, Paris, 1983.

- J. Pellier, J. Geringer, B. Forest. Fretting-corrosion between 316L SS and PMMA: influence of ionic strength, protein and electrochemical conditions on material wear. Application to orthopedic implants. *Wear*, 271:1563–1571, 2011.
- C. Perrin. Polyacryliques - Poly(méthacrylate de méthyle). *Techniques de l'ingénieur*, Plastiques et composites, A 3 350:1–16, 1981.
- T. Peters. *Advances in Protein Chemistry, Volume 37*, chapitre Serum albumin, pages 161–237. Academic Press, 1985.
- C. Poleunis, C. Rubio, C. Compère, P. Bertrand. Role of salts on the BSA adsorption on stainless steel in aqueous solutions. II. ToF-SIMS spectral and chemical mapping study. *Surface and Interface Analysis*, 34:55–58, 2002.
- T. Pongprayoon, N. Yanumet, S. Sangthong. Surface behavior and film formation analysis of sisal fiber coated by poly(methyl methacrylate) ultrathin film. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320:130–137, 2008.
- P. Ponthiaux, S. Mischler, C. Richard, F. Wenger. *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique*, chapitre De la tribocorrosion, pages 229–255. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004a.
- P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, 256:459–468, 2004b.
- P. Ponthiaux, F. Wenger, P. Kubecka, J. Galland, L. Hyspecka. Application of electrochemical techniques to the study of tribocorrosion phenomena. Dans 14th International Corrosion Congress, éditeur, *International Corrosion Council*, 1999.
- P. Ponthiaux, F. Wenger, C. Richard. Tribocorrosion. *Techniques de l'ingénieur*, Corrosion vieillissement, COR 60:1–22, 2007.
- M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, 1963.
- F. Prigent. L'histoire des prothèses de hanche 1920-1980, 1985. www.genou-hanche.com (consulté en janvier 2009).
- R. Proghi, F. Robbe-Valloire. Régime de lubrification mixte. *Techniques de l'ingénieur*, Tribologie, TRI 1 520:1–21, 2010.
- H. Proudhon, S. Fouvry, J.Y. Buffiere. A fretting crack initiation prediction taking into account the surface roughness and the crack nucleation process volume. *International Journal of Fatigue*, 27:569–579, 2005.
- J. Puget, P. Lascombes. *Prothèse totale de hanche : les choix*. Elsevier Masson, 2005.

- P.J. Rubin, P.F. Leyvraz, L.R. Rakotomanana. Intérêt de la modélisation numérique dans l'évaluation pré-clinique d'une prothèse fémorale de la hanche. *Maîtrise Orthopédique*, 93:22–27, 2000.
- 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. *Journal of Biomechanics*, 26:725–739, 1993.
- C. Rubio, D. Costa, M.N. Bellon-Fontaine, P. Relkin, C.M. Pradier, P. Marcus. Characterization of bovine serum albumin adsorption on chromium and AISI 304 stainless steel, consequences for the *Pseudomonas fragi* K1 adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 24:193–205, 2002.
- M. Sakashita, N. Sato. The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions. *Corrosion Science*, 17:473–486, 1977.
- J.A. Savio III, L.M. Overcamp, J. Black. Size and shape of biomaterial wear debris. *Clinical Materials*, 15:101–147, 1994.
- 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:B198–B205, 2002.
- C.F. Schonbein, M. Faraday. *Philosophical Magazine*, 9:53–65, 1836.
- M.M. Stack, K. Chi. Mapping sliding wear of steels in aqueous conditions. *Wear*, 255:456–465, 2003.
- E.E. Stansbury, R.A. Buchanan. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM International, 2000.
- M. Stern. The electrochemical behavior, including hydrogen overvoltage, of iron in acid environments. *Journal of the Electrochemical Society*, 102:609–616, 1955.
- H.H. Strehblow, B. Titze. Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions. *Corrosion Science*, 17:461–472, 1977.
- D. Suvà, V. Kindler, P. Hoffmeyer. Descellement aseptique des prothèses totales de hanche : mécanismes biologiques et perspectives de traitement. *Revue Médicale Suisse*, 62:2470–2473, 2004.
- E. Taran, B.C. Donose, I.U. Vakarelski, K. Higashitani. pH dependence of friction forces between silica surfaces in solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297:199–203, 2006.
- N.L. Thomas, A.H. Windle. Diffusion mechanics of the system PMMA-methanol. *Polymer*, 22: 627–639, 1981.

- J.L. Tipper, P.J. Firkins, A.A. Besong, P.S.M. Barbour, J. Nevelos, M.H. Stone, E. Ingham, J. Fisher. Characterisation of wear debris from UHMWPE on zirconia ceramic, metal-on-metal and alumina ceramic-on-ceramic hip prostheses generated in a physiological anatomical hip joint simulator. *Wear*, 250:120–128, 2001.
- J.L. Tipper, A. Hatton, J.E. Nevelos, E. Ingham, C. Doyle, R. Streicher, A.B. Nevelos, J. Fisher. Alumina-alumina artificial hip joints. Part II: Characterisation of the wear debris from *in vitro* hip joint simulations. *Biomaterials*, 23:3441–3448, 2002.
- 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: 587–596, 1999.
- A.P. Tschiptschin, C.H. Aidar, F.B. Neto, N. Alonso-Falleiros. Nitrogen bearing austenitic stainless steels for surgical implants. *Materials Science Forum*, 318-320:569–578, 1999.
- A. Turnbull. The solution composition and electrode potential in pits, crevices and cracks. *Corrosion Science*, 23:833–870, 1983.
- University of Cambridge. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science, 2009. www.doitpoms.ac.uk (consulté en juillet 2011).
- P. Valdiguié. Le liquide synovial. *L'observatoire du mouvement*, 26:1–3, 2008.
- C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science*, 50:1954–1961, 2008.
- D.A. Vermilyea. Concerning the critical pitting potential. *Journal of the Electrochemical Society*, 118:529–531, 1971.
- P. Vignais. *La biologie, des origines à nos jours : une histoire des idées et des hommes*. EDP Sciences, 2001.
- O. Vingsbo, S. Söderberg. On fretting maps. *Wear*, 126:131–147, 1988.
- J.M. Voisin, A.B. Vannes, L. Vincent, J. Daviot, B. Giraud. Analysis of a tube-grid oscillatory contact: methodology for the selection of superficial treatments. *Wear*, 181-183:826–832, 1995.
- R.B. Waterhouse. *Fretting-corrosion*. Pergamon Press, 1972.
- R.B. Waterhouse. *Fretting fatigue*. Elsevier Science Publishing Company, 1981.
- R.B. Waterhouse. Fretting fatigue. *International Materials Reviews*, 37:77–97, 1992.
- S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear*, 181-183:476–484, 1995.

- T.J. Webster. *Nanostructured materials*, chapitre Nanophase ceramics: the future orthopedic and dental implant material, pages 125–167. Academic Press, California USA, 2001.
- H.G. Willert, L.G. Brobäck, G.H. Buchhorn, P.H. Jensen, G. Köster, I. Lang, P. Ochsner, R. Schenk. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 333:51–75, 1996.
- D.F. Williams. *Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*. Elsevier, 1987.
- J.A. Williams. *Engineering Tribology*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- R.L. Williams, S.A. Brown, K. Merritt. Electrochemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys. *Biomaterials*, 9:181–186, 1988.
- G.R. Yantio. *Comportement tribologique d'un alliage de titane traité et/ou revêtu en fretting à débattement libre*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- H. Zhang, L.T. Brown, L.A. Blunt, X. Jiang, S.M. Barrans. Understanding initiation and propagation of fretting wear on the femoral stem in total hip replacement. *Wear*, 266:566–569, 2009.
- T.C. Zhang, X.X. Jiang, S.Z. Li. Acceleration of corrosive wear of duplex stainless steel by chloride in 69 % H_3PO_4 solution. *Wear*, 199:253–259, 1996.
- Z.R. Zhou, S. Fayeulle, L. Vincent. Cracking behaviour of various aluminum alloys during fretting wear. *Wear*, 155:317–330, 1992.
- Z.R. Zhou, L. Vincent. Mixed fretting regime. *Wear*, 181-183:531–536, 1995.

ANNEXE

Régimes de lubrification

Les exemples de frottement, d'adhésion et d'usure entre deux corps solides font partie de la vie quotidienne : la force à exercer pour faire glisser un meuble sur le plancher et ainsi vaincre le frottement entre les pieds du meuble et le plancher ; l'adhésion entre le gâteau et son moule si ce dernier n'a pas été beurré... Pour réduire ces phénomènes de frottement, d'adhésion et d'usure, dans la vie quotidienne ou au niveau industriel, la technique utilisée depuis l'Antiquité est la lubrification. Un chariot à roues a en effet été retrouvé dans une tombe égyptienne, daté de 1400 avant J.-C., et il portait encore des traces du suif utilisé pour graisser les moyeux.

La lubrification consiste à intercaler entre les deux corps, un troisième corps de faible cisson (propre à minimiser le frottement et l'usure) et/ou de contrainte de rupture faible (propre à minimiser l'adhésion). La lubrification intervient dans un grand nombre d'applications industrielles où le fluide lubrifiant est généralement l'huile, mais aussi dans le domaine biomédical où les articulations sont lubrifiées par le liquide synovial. En général, pour la plupart de ces applications, les faibles niveaux d'usure et de frottement sont obtenus grâce à l'absence totale de contact entre les premiers corps en raison de la présence d'un film séparant complètement les deux pièces antagonistes. En revanche, dans certains cas particuliers, ce film continu entre les deux pièces ne peut pas être maintenu et les interactions directes entre les deux pièces prennent alors place (Felder, 2006 ; Progre et Robbe-Valloire, 2010).

La présence d'un film lubrifiant réduit considérablement le coefficient de frottement. Comme on peut le voir sur la Figure A-1, il existe alors trois régimes de lubrification (Landolt, 1997) :

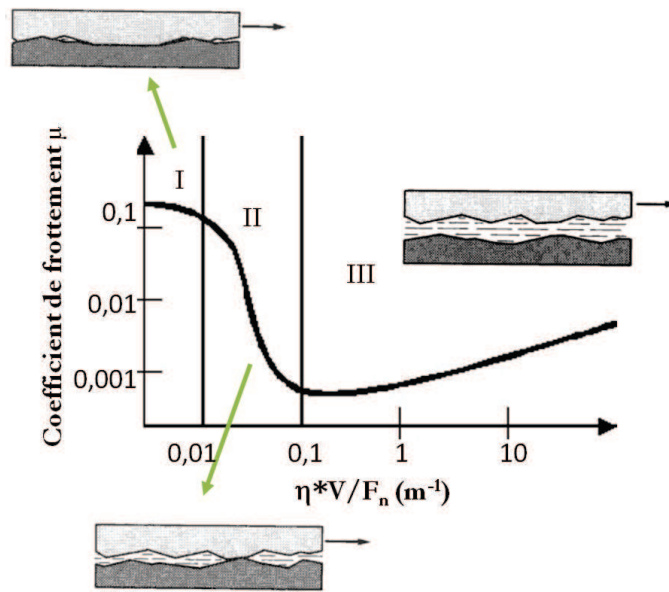


FIGURE A-1 : Courbe de Stribeck : coefficient de frottement μ en fonction de $\eta V/F_n$ (m^{-1}) où η est la viscosité du lubrifiant, V la vitesse de frottement et F_n la force normale appliquée (www.stle.org)

- I. le *régime limite*, les deux surfaces se touchent directement et forment une surface de contact importante. Le lubrifiant perd son efficacité car l'épaisseur moyenne du film lubrifiant h , est largement inférieure à la rugosité moyenne des surfaces en contact R_a : $\frac{h}{R_a} \ll 1$. Ce régime est atteint lorsque la force normale devient trop importante ou que la viscosité du fluide est faible. Le coefficient de frottement est élevé et l'usure se fait par grippage.
- II. le *régime mixte*, seules certaines aspérités sont en contact. Le film lubrifiant a une épaisseur h , équivalente à la rugosité moyenne des surfaces en contact R_a : les aspérités sont en contact $\frac{h}{R_a} \approx 1$.
- III. le *régime hydrodynamique*, la force normale est assez faible et la viscosité du lubrifiant est élevée. L'usure est très faible. L'épaisseur moyenne du film lubrifiant h , est largement supérieure à la rugosité moyenne des surfaces en contact R_a : $\frac{h}{R_a} \gg 1$.

Pour un contact linéaire, la hauteur de séparation minimale entre deux surfaces, h_{min} , est définie par la relation suivante (Williams, 1994) :

$$\frac{h_{min}}{R} = 2,65 * (2\alpha E^*)^{0,54} \left(\frac{u\eta_0}{2E^*R} \right)^{0,7} \left(\frac{F_n}{2E^*RL} \right)^{-0,13}$$

où α est le coefficient de pression-viscosité (Pa^{-1}), E^* est le module effectif, u est la vitesse de la surface, η_0 est la viscosité du fluide à basse pression, R est le rayon équivalent, F_n est la force normale et L est la longueur du contact. En prenant en compte la rugosité quadratique moyenne : $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$ où Z_i est la hauteur du point mesuré et \bar{Z} est la hauteur du plan moyen,

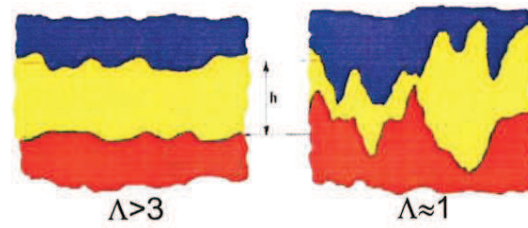


FIGURE A-2 : Surfaces en contact pour un régime de lubrification hydrodynamique $\Lambda > 3$ et limite $\Lambda < 1$ (Hutchings, 1992)

on peut définir le paramètre $\Lambda = \frac{h_{min}}{\sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}}$ (Hutchings, 1992). Le régime de lubrification limite correspond alors à $\Lambda < 1$, le régime mixte à $1 < \Lambda < 3$ et le régime hydrodynamique à $\Lambda > 3$ (Figure A-2).

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT: 2012 EMSE 0641

Julie PELLIER

Dissertation title: Role of ionic strength, albumin and pH on the degradation by fretting-corrosion of a stainless steel/PMMA contact. Application to orthopedic implants.

Speciality: Materials Science

Keywords: fretting-corrosion, 316L stainless steel, PMMA, ionic strength, albumin, synergy

Abstract:

In case of total hip joint cemented prosthesis, one of the most important causes of reintervention is the degradation and the wear induced by fretting-corrosion. The study of fretting-corrosion mechanism is conducted between a 316L stainless steel, the same material as the femoral stem, and a polymer PMMA, a model material for bone cement, in several solutions, more or less close to physiological liquid.

First of all, the study was investigated at Open Circuit Potential (OCP), to be close to the *in vivo* conditions. The influence of chlorides and the role of albumin, the principal protein in the physiological liquid, on the 316L and its passive layer degradation are evaluated.

To obtain some information on corrosion current, experiments are investigated at applied potential. The chosen potential is cathodic and close to the value of the potential during fretting: $E = -400 \text{ mV(SCE)}$. Besides, this potential is a threshold potential for anodic and cathodic transition of current as a function of ionic strength. One of the key points is the role of albumin as a corrosion inhibitor in the degradation by fretting-corrosion.

The 316L degradation by fretting-corrosion is a combination between corrosive wear, due to the physiological liquid which contains chlorides, and mechanical wear, due to friction. There is a synergy term between corrosive and mechanical wears. The influence of ionic strength and albumin concentration on this synergy term is also quantified.

The shape of the worn area in “W”, typical of fretting-corrosion, is due to a pH gradient and a corrosion mechanism close to crevice corrosion. A study where the global pH of the solution is fixed allows estimating values of pH in the worn area and at a short distance from the worn area.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2012 EMSE 0641

Julie PELLIER

Titre de la thèse : Rôle de la force ionique, de l'albumine et du pH sur la dégradation par fretting-corrosion d'un contact acier inoxydable/PMMA. Application aux implants orthopédiques.

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : fretting-corrosion, acier inoxydable 316L, PMMA, force ionique, albumine, synergie

Résumé :

La dégradation et l'usure par fretting-corrosion des prothèses de hanche cimentées est l'une des principales causes de réintervention chirurgicale. L'étude du fretting-corrosion est effectuée entre un acier inoxydable 316L, matériau utilisé pour les tiges fémorales, et un polymère PMMA, matériau modèle du ciment chirurgical, dans différentes solutions, plus ou moins proches du liquide physiologique.

Tout d'abord, l'étude a été réalisée à potentiel libre (OCP) pour être proche des conditions *in vivo*. L'influence des chlorures et le rôle de l'albumine, principale protéine du liquide physiologique, sur la dégradation du 316L et de sa couche passive sont ainsi évalués.

Pour pouvoir obtenir des informations sur le courant de corrosion, des essais sont effectués à potentiel imposé. Le potentiel choisi est un potentiel cathodique, proche de la valeur de potentiel pendant fretting : $E = -400 \text{ mV(ECS)}$. Ce potentiel permet d'observer la transition entre courant cathodique et courant anodique en fonction de la force ionique. Lors d'un essai de fretting-corrosion, l'albumine joue le rôle d'inhibiteur de corrosion.

La dégradation du 316L par fretting-corrosion est une combinaison entre l'usure corrosive, due au milieu physiologique qui contient des chlorures, et l'usure mécanique, due au frottement. Il existe un terme de synergie entre usures corrosive et mécanique. L'influence de la force ionique et de l'albumine sur ce terme de synergie est aussi quantifiée.

La forme de la trace d'usure en "W", caractéristique du fretting-corrosion, est due à un gradient de pH et à un mécanisme de corrosion proche de la corrosion caverneuse. Une étude à pH global imposé a permis d'estimer les valeurs probables de pH dans la zone d'usure et à une courte distance de la zone d'usure.