

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Etude électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de
hanche en acier AISI 316L et en alliage Ti-Al-Nb**

Option

Métallurgie

Par

Mamoun FELLAH

DIRECTEUR DE THESE	M. LABAÏZ	Professeur	U. Annaba
CO-DIRECTEUR DE THESE	O. ASSALA	Maître de Conférences	U. Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT	M. Z. TOUHAMI	Professeur	U. Annaba
EXAMINATEURS	H. CHADLI	Professeur	ENSMM. Annaba
	Y. KHELFAOUI	Professeur	U. Bejaia
	H. MAZOUZ	Professeur	U. Batna
MEMBRE INVITE	A. IOST	Professeur	Arts et Métiers ParisTech. Lille

Année 2013 – 2014

Dédicace

A ma mère

A mon père

A mes frères et mes sœurs

A tous les enseignants de département du Métallurgie

A tous mes amis sans exception

Et à tous ceux qui pensent à moi...

REMERCIEMENTS

En premier lieu je remercie notre Dieu Allah le Tout Puissant, de m'avoir donné le savoir, et le courage pour réaliser ce travail.

Le présent travail à été réalisé aux laboratoires de métallurgie et génie des matériaux LMGM (université BADJI-MOKHTAR ANNABA), de Mechanis, Surface and Materials processing MSMP (Art et Métiers ParisTech de LILLE). Il a été co-dirigé par le Professeur LABAÏZ Mohamed et le Docteur ASSALA Omar, Je voudrais ici les remercier de m'avoir accueilli dans leur groupe de recherche et d'avoir pu bénéficier de leur grande disponibilité et de leurs précieux conseils. L'aboutissement de ce travail de recherche m'a permis d'acquérir des nouvelles connaissances dans le vaste domaine des matériaux et plus particulièrement, dans le domaine des biomatériaux. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très honoré que Monsieur TOUHAMI Mohamed Ezzine Professeur au département de métallurgie et génie des matériaux, ait accepté de présider mon jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur KHELFAOUI Youcef Professeur au département de génie mécanique, université de Bejaia, ainsi qu'à Monsieur MAZOUZ Hamoudi Professeur au département de génie mécanique, université de BATNA, d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur CHADLI Hacène Professeur et Directeur de l'ENSMM- ANNABA (Ecole nationale supérieure des mines et métallurgie) pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur IOST Alain Professeur au MSMP (Mechanics Surfaces and Materials Processing, Arts et Métiers ParisTech Lille), de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et l'aide précieuse qu'il m'a accordé lors de la réalisation des tests tribologiques et les observations au microscopique électronique à balayage.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous les enseignants du département de Métallurgie, qui de près ou de loin ont contribué à ma formation.

Que mes amis et mes camarades de promotion trouvent ici, l'expression de mes remerciements pour leur soutien moral.

MAMOUNE

RESUME

L'objectif de ce travail c'est d'étudier le comportement électrochimique et tribologique de deux prothèses totales de hanche en acier inoxydable AISI 316L et en alliage de Ti-6Al-7Nb, on simule les conditions de travail d'une prothèse totale de hanche ; et pour cela on a préconisé pour la caractérisation de ces matériaux, le profil de microdureté, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, le profil de rugosité, l'analyse spectrale et l'analyse par EDS.

Les techniques potentiodynamiques, OCP et les techniques des impédances électrochimiques ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique. Le but de ces dernières est d'évaluer l'une des propriétés électrochimiques la plus importante du matériau, nommée la vitesse de corrosion. Dans des conditions physiologiques simulant celles du corps humain (solution de NaCl 9 g.L⁻¹, PBS et Hank) avec un pH 7,4 contrôlé à 37°C, les résultats électrochimiques obtenus dans ce travail montrent globalement une résistance à la corrosion très importante et des vitesses de corrosion très lentes (0,72 à 3,3×10⁻⁴ mm/an) ce qui nous incite à classer l'acier AISI316L et le Ti-6Al-7Nb comme des matériaux de choix pour l'utilisation dans des milieux biologiques.

On s'est intéressé aussi à l'étude du comportement tribologique au moyen des tests d'usure en contact plan, linéaire et alternatif utilisant des machines réalisées au niveau de laboratoire LMGM (pion sur plan et sphère sur plan) et alternatif utilisant un tribomètre type bille sur plan (MSMP Arts et Métiers ParisTech, Lille). Ces tests consistent à mesurer la perte de masse et les coefficients de frottement des matériaux étudiés sous différentes conditions, de charge et de vitesse de glissement sans et avec un lubrifiant on utilisant une solution physiologique (9g.l⁻¹ NaCl). Les valeurs du coefficient de frottement obtenus dans ce travail sont confirmées par les résultats bibliographiques et respectent les normes imposées par le domaine du biomédical notamment au niveau de l'état de surface articulaires des prothèses de hanche.

Mots clés : *AISI 316L, Ti-6Al-7Nb, Corrosion, Frottement et Usure, Prothèses de hanche, Biomatériaux.*

ABSTRACT

The aim of this research is to study the electrochemical and tribological behavior of total hip prosthesis used by stainless steel AISI 316L and Ti-6Al-7Nb alloy, that we simulated a work conditions of total hip prosthesis. The stainless steel AISI316L and Ti-6Al-7Nb surfaces were characterised by profilometry such as average roughness, optical and electronic microscopy, microhardness tests and X- ray diffraction (XRD).

The open circuit (OCP), potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were used to study the electrochemical behavior ; the aim was to evaluate one of the most important properties of an implant material namely a corrosion rate. In order to simulate natural biological conditions (9g.L⁻¹ of NaCl, Hank's and PBS solution) at Ph 7,4 thermostatically controlled at 37 °C were used as the electrolytes. The results obtains show a very low corrosion rate (0,72 to 3,3 ×10⁻⁴ mm/y) and a high resistance polarization.

The wear resistance is evaluated by a wear test using (pin-on-disc, sphere-on-plane and ball on plane) equipments with and without physiological solution (9 g.L⁻¹ NaCl) as lubricant. These tests consisted of measuring the weight loss and the friction coefficient, of each material under different conditions of load and sliding speed.

The electrochemical and tribological results obtained in this work show that the AISI 316L and Ti-6Al-7Nb are a good choice to use as a materials combinations in artificial joints.

Keywords : *AISI316L SS, Ti-6Al-7Nb, Corrosion, Friction and Wear, Orthopedic prosthesis Biomaterials.*

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الاحتكاكي و الالكتروكيميائي لقطعة من مفصل الورك مصنوعة من الفولاذ المضاد للتآكسد AISI 316L و من Ti-6Al-7Nb , بمحاكاة ظروف العمل لعظمة الفخذ، و الذي تمت دراسته باستعمال كل من جهاز قياس الصلادة، المجهر الضوئي و الالكتروني، جهاز الأشعة السينية و كذا خشونة السطح.

الدائرة المفتوحة OCP, Potentiodynamique و تقنيات Impédances électrochimiques استخدمت لدراسة السلوك الالكتروكيميائي، الهدف منها هو معرفة احد أهم خصائص المادة ألا و هي معدل التآكل في ظل ظروف العمل الفيزيولوجية للجسم البشري (محلول Hank و PBS ، كلوريد الصوديوم 9 غ /ل) مع درجة الحموضة 4,7 و حرارة الوسط 37 درجة مئوية.

النتائج الالكتروكيميائية التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة أظهرت مقاومة فعالة للتآكل في الأوساط المختبرة مع معدل تآكل بطيء يصل إلى $0,7 \times 10^{-4}$ ملم/سنة.

مقاومة الكشط والكلل قيمت باستعمال آلات اختبار محلية وأجنبية في ظروف جافة و في حالة استعمال محلول فيزيولوجي كمخفف للاحتكاك، الهدف منه هو قياس ضياع الكتلة و معامل الاحتكاك لكل من الفولاذ AISI 316L , Ti-6Al-7Nb المدروس و الخزف تحت سرعات مختلفة للاحتكاك و الثقل المستعمل .

نتائج اختبارات الاحتكاك و الكشط و التآكل المتحصل عليها تبين أن الفولاذ AISI 316L و Ti-6Al-7Nb تظهران التناسب مع المعايير التي تظهرها الأبحاث المقدمة في مجال الطب الحيوي، خاصة في حالة الأطراف الاصطناعية لمفصل الورك ما يدفعنا لاعتبار إن الفولاذ AISI 316L و Ti-6Al-7Nb تبقى معادن مثالية للاستعمال البيولوجي.

الكلمات المفتاحية : الفولاذ AISI 316L , Ti-6Al-7Nb ، التآكل ، الكشط ، الإحتكاك ، مفصل الورك ، المعدن البيولوجي .

TABLE DE MATIERES

RESUME

ABSTRACT

ملخص

TABLE DE MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

INTRODUCTION GENERALE	1
I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
INTRODUCTION	6
I.1 PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES	6
I.1.1- Généralités	6
I.1.2- Description des éléments composant une prothèse de hanche	6
I.1.3- Fixation de la prothèse	7
I.1.3.1- Prothèses cimentées	8
I.1.3.2- Prothèses non cimentées	9
I.1.3.3- Prothèses hybrides	9
I.1.4 - Couple de frottement	9
I.1.5- Dégradation des prothèses totales de hanche	11
I.1.5.1- Fonctionnement de l'articulation fémorale	11
I.1.5.2- Zones sensibles à la dégradation	12
I.1.6- Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires	13
I.1.6.1- Luxation	14
I.1.6.2- Descellement	14
I.1.6.3- Usure	15
I.1.7- Notions de biocompatibilité	17
I.1.7.1- Introduction	17
I.1.7.2- Les différents types de biocompatibilité	18
I.1.8- Biomatériaux	22
I.1.8.1- Définitions	22
I.1.8.2- Élaboration des biomatériaux	22
I.1.8.3- Différentes classes des biomatériaux	23

I.2- GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS	26
I.2.1- Le titane et ses alliages	26
I.2.1.1- Le titane pur	26
I.2.1.2- Les alliages de titane	28
I.2.1.3- Biocompatibilité des alliages de titane	30
I.2.2- Les aciers inoxydables	32
I.2.2.1- Propriétés volumiques	32
I.2.2.2- Propriétés de surface.	33
I.2.2.3- Résistance à la corrosion de l'acier inoxydable	33
I.2.2.4- Biocompatibilité de l'acier inoxydable	36
I.3- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	37
I.3.1- Généralités sur le fretting corrosion	37
I.3.2- Comportement électrochimique	38
I.3.2.1- AISI 316L	39
I.3.2.2- Alliage de titane	43
I.3.3- Comportement tribologique	50
I.3.3.1- AISI 316L	50
I.3.3.2- Alliage de titane	53
I.4- CONCLUSION	55
I.5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57
II-MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
INTRODUCTION	65
II.1- CARACTERISATIONS METALLURGIQUES	65
II.1.1- Matériaux étudiés	65
II.1.2- Techniques de caractérisation	66
II.1.2.1- Analyse chimique	66
II.1.2.2- Analyse métallographique	67
II.1.2.3- Profil de microdureté	68
II.1.2.4- Analyse par diffraction des rayons X	69
II.1.2.5- Analyse par spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDS)	70
II.1.2.6- Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
II.1.2.7- Détermination de la rugosité	71
II.2- CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	74
II.2.1- Description de la cellule électrochimique	74

II.2.1.1- Choix des paramètres expérimentaux	76
II.2.1.2- Précautions à prendre	77
II.3- CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES	77
II.3.1- Evolution du coefficient du frottement	78
II.3.1.1- Contact tribologique linéaire	78
II.3.1.2- Contact tribologique alternatif	80
II.3.2- Evolution d'usure	83
II.3.2.1- Contact tribologique plan	83
II.3.2.2- Contact tribologique alternatif	84
II.4- CONCLUSION	87
II.5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88
III- CARACTERISATIONS METALLURGIQUES ET DISCUSSION	
INTRODUCTION	89
III.1.1- Analyse spectrale	89
III.1.2- Analyse par EDS	90
III.1.3- Analyse métallographique	91
III.1.4- Analyse par DRX	93
III.1.5- Profil de microdureté	95
III.1.6- État de surface	96
III.1.6.1- État de surface à l'état de réception	96
III.1.6.2- Rugosité	97
III.1.6.3- Discussion	99
III.2- CONCLUSION	99
III.3- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101
IV- CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION	
INTRODUCTION	102
IV. 1- La problématique des matériaux métalliques implantés dans le corps humain	102
IV.2- Techniques stationnaires	103
IV.2.1- Etude du potentiel d'équilibre	103
IV.2.2- Résistance de la polarisation	105
IV.3- Techniques non-stationnaires	107
IV.4- DISCUSSION	112
IV.4.1- Effet du milieu	113

IV.5- CONCLUSION	115
IV.6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	117
V-CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES ET DISCUSSION	
INTRODUCTION	119
V.1-RESULTATS TRIBOLOGIQUES	119
V.1.1- EVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT	119
V.1.1.1- Contact linéaire	119
V.1.1.2- Contact alternatif	124
V.1.2- EVOLUTION DE L'USURE	135
V.1.2.1- Contact tribologique plan	135
V.1.2.2- Contact tribologique alternatif	137
V.1.3- CONCLUSION	143
V.2- ANALYSE DES RESULTATS TRIBOLOGIQUE ET DISCUSSION	145
V.2.1- Influence des paramètres opératoires	145
V.2.1.1- Effet de la vitesse.	145
V.2.1.2- Effet de la température	146
V.2.1.3- Effet de la charge	146
V.2.2- Etude de l'usure	147
V.2.2.1- Contacts à faible usure	147
V.2.2.2- Étude morphologique des traces d'usure	149
V.2.2.3- Déformation plastique et particules d'usure	152
V.2.2.4- Transfert de matière	154
V.2.3- Comparaison des résultats avec la bibliographie	155
V.3- CONCLUSION	157
V.4- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160
CONCLUSION GENERALE	163

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

I-01 : Éléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire	07
I-02 : Fixation par ciment, a- Préparation du ciment, b- Exemple de fixation cimentée	08
I-03 : Fixation non cimentée, a- Conditions de fixation de l'os dans la prothèse, b- Exemple de fixation sans ciment	09
I-04 : a-Différents couples de frottement, b- Taux d'usure des différents couples de frottement	09
I-05 : Frottement des surfaces, a- Migration avec le temps de la cotyle prothétique, b- Usure du polyéthylène et lyse osseuse	10
I-06 : Articulation coxo-fémorale	11
I-07 : Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale	12
I-08 : Modes de dégradations d'une tige fémorale	13
I-09 : Zones d'observation de fragmentation, d'ostéolyse et de débris de ciment et métalliques	13
I-10 : Exemple de luxation	14
I-11 : a- Exemple de descellement, b- Exemple d'une prothèse scellée	15
I-12 : Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle...	15
I-13 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée	15
I-14 : Module de young de différents biomatériaux en fonction de la porosité	18
I-15 : Résistance à la corrosion traduite par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques	21
I-16 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température	27
I-17 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$	27
I-18 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique	29
I-19 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable	31
I-20 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme "déprotonation de l'eau"	34
I-21 : Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable	35

CHAPITRE II

II-01 : Prothèse totale de hanche	66
II-02 : Spectromètre <i>SPECTROLAB</i> utilisé pour l'analyse chimique	67
II-03 : a- Microduromètre Zwick Roell ZHV10, b- Microscope optique type LEIKA	69
II-04 : MEB de marque HITACHI S-520 au MSMP Arts et Métiers ParisTech lille	71
II-05 : Schéma des composants du profilomètre optique VEECOeeco-Wyko NT1100	73
II-06 : Définition schématique de quelques paramètres de rugosité	73

II-07 : Rugosimètre surfest SJ-301 assisté par une imprimante type Mitutoyo	74
II-08 : Schéma représentatif d'un montage utilisé pour l'essai de corrosion	75
II-09 : Schéma de principe du montage de mesure de la corrosion à trois électrodes, et une cellule électrochimique	75
II-10 : Conditions de réalisation des tests d'usure	78
II-11 : Schéma simplifié du montage d'usure en contact linéaire	79
II-12 : Photographie du tribomètre utilisé	79
II-13 : Tribomètre (bille sur plan)	82
II-14 : Système Tribotester au MSMP Arts et Métiers ParisTech de Lille	82
II-15 : a-Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan, b- Balance électromagnétique	83
II-16 : a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure	85
II-17 : Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle	85
II-18 : Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé	86
 CHAPITRE III	
III-01 : Spectre EDS de l'acier AISI316L	90
III-02 : Spectre EDS de l'alliage Ti-6Al-7Nb	91
III-03 : Micrographie de l'acier inoxydable AISI 316L	92
III-04 : Micrographie de l'alliage Ti-6Al-7Nb	93
III-05 : Micrographie de la céramique	93
III-06 : Diagramme de diffraction de l'acier inoxydable AISI 316L	94
III-07 : Diagramme de diffraction de Ti-6Al-7Nb	94
III-08 : Diagramme de diffraction de la céramique	95
III-09 : Profil de microdureté de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb sous une charge de 50 g	96
III-10 : État de surface en trois dimensions de l'acier AISI 316L à l'état de réception	96
III-11 : État de surface en trois dimensions de l'alliage de Ti-6Al-7Nb à l'état de réception	97
III-12 : État de surface en trois dimensions de la céramique à l'état de réception	97
III-13 : État de surface en trois dimensions de l'acier AISI 316L après le polissage	98
III-14 : État de surface en trois dimensions de Ti-6Al-7Nb après le polissage	98
III-15 : État de surface en trois dimensions de la céramique après le polissage	98
 CHAPITRE IV	
IV-01 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps dans différents milieux	104
IV-02 : Courbes de polarisation dynamique de, a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux physiologique	106

IV-03 : Courbes de polarisation dynamique de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux	106
IV-04 : Modèle de circuit type Randles utilisé pour simuler les courbes d'impédance	108
IV-05 : Diagrammes de Nyquist de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb	109
IV-06 : Diagrammes de Nyquist de, a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb	109
IV-07 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux	110
IV-08 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux	110
IV-09 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux	111
IV-10 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de a- l'acier AISI 316L et de, b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux	111
 CHAPITRE V	
V-01 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps sous une vitesse de : a- 1020 tr.min ⁻¹ et b- 600 tr.min ⁻¹ (Glissement sec)	120
V-02 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (Glissement sec)	120
V-03 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse de, a- $V_G=1020$ tr.min ⁻¹ et b- 600 tr.min ⁻¹ en (glissement lubrifié)	121
V-04 : Coefficient de frottement moyen sous différentes conditions (glissement lubrifié)	122
V-05 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions.	123
V-06 : Traces et pistes d'usure à une vitesse 600 tr.min ⁻¹ pour différentes charges	123
V-07 : Schéma de principe des analyses tribologiques (contact alternatif)	125
V-08 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L sous une charge de 6 N à une vitesse de 25 mm.s ⁻¹ , exemple d'une interface de logiciel TRIBOtester	125
V-09 : Evolution du coefficient de frottement de, a- AISI 316L, b- Ti-6Al-7Nb et c- de la céramique, sous différentes conditions	126
V-10 : Schéma illustratif de l'évolution du CF en fonction de nombre de cycle.	128
V-11 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de nombre de cycles (trois régions du CF)	128
V-12 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse 1mm.s ⁻¹	130
V-13 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 1 mm.s ⁻¹	130
V-14 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse 15 mm.s ⁻¹	130
V-15 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse de 15 mm.s ⁻¹	131

V-16 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 25 mm.s ⁻¹	131
V-17 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 25 mm.s ⁻¹	132
V-18 : Evolution du coefficient de frottement, sous différentes conditions	133
V-19 : Coefficient de frottement moyen, sous différentes conditions de vitesse et de charges	134
V-20 : Perte de masse (g.cm ⁻³) en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3,5 N, a- Frottement sec, b- Frottement lubrifié	136
V-21 : Macrographies des traces d'usure de l'acier AISI 316L frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5 N, a- 9 min, b- 27 min, c- 36 min	137
V-22 : Macrographies des traces d'usure de Ti-6Al-7Nb frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5 N, a- 9 min, b- 27 min, c- 36 min	137
V-23 : Macrographies des traces d'usure de la céramique frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5 N, a- 9, b- 18 et c- 36 min	137
V-24 : Évolution du volume d'usure (μm ³) en fonction de la charge et de la vitesse	140
V-25 : Évolution du volume (μm ³) et du taux d'usure (μm ³ /N.μm) de la bille en fonction de la charge et de la vitesse de glissement	141
V-26 : Évolution du taux d'usure (μm ³ /N. μm) en fonction de la charge et de la vitesse	142
V-27 : Microdureté vickers avant et après frottement sous une charge de 10 N à une vitesse de glissement de 25 mm.s ⁻¹	143
V-28 : Changement d'interface par friction	146
V-29 : Oxydes formés sur la surface à cause de l'augmentation de la température de la zone de contact	146
V-30 : Débris d'oxydes évacués à la périphérie du contact, a- Acier AISI 316L, b- Ti-6Al-7Nb	148
V-31 : Répartition des zones de débris d'usure	148
V-32 : Présence des films d'oxydes et des débris pulvérulents dans la zone de contact, a- AISI316L, b- Ti-6Al-7Nb	150
V-33 : Particules arrachées de la surface de l'acier AISI 316L et des particules fines oxydées	150
V-34 : Agglomération de débris arrachés est produite sur la surface de contact	151
V-35 : Formation des oxydes et accumulation des débris arrachés sur la fin d'une trace	151
V-36 : Film de frottement localement composé de petites écailles, et semblant fissuré	151
V-37 : Cicatrice d'usure créée par le piégeage de particules jouant alors le rôle d'abrasif	152
V-38 : Formation des copaux, et différentes zones du frottement	152
V-39 : Représentations schématiques de l'usure par délamination	153
V-40 : Croissance des particules détachées et oxydées croissent formant une fine poudre	154
V-41 : Influence d'une particule arrachée sur le taux et la géométrie des traces d'usure	154

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

I-01 : Valeurs maximales de la force s'appliquant sur une articulation de hanche et de genou durant un cycle de marche	12
I-02 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux	19
I-03 : Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS)	20
I-04 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β	28
I-05 : Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques	32
I-06 : Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L	33
I-07 : Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable 316L	37
I-08 : Composition de milieux quasi physiologique d'après Leinenbach	39
I-09 : Composition chimique de la solution biologique de Hank d'après Lakshimi	39
I-10 : Différentes compositions chimiques de la solution tampon de phosphate	39

CHAPITRE II

II-01 : Caractéristiques du spectromètre	67
II-02 : Paramètres opératoires des essais électrochimiques	76
II-03 : Composition chimique de PBS et de Hank	76
II-04 : Conditions de travail des tests d'usure en contact alternatif (bille sur plan)	82

CHAPITRE III

III-01 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb	90
III-02 : Paramètres de l'état de surface en trois dimensions à l'état de réception	97
III-03 : Paramètres de l'état de surface en trois dimensions après préparation	99

CHAPITRE IV

IV-01 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps dans différents milieux	104
IV-02 : Valeurs de I_{corr} extrapolées sur les courbes de polarisation $I = f(E)$ par la méthode de Tafel, et les vitesses de corrosion correspondantes (logiciel ECLAB+ Zview)	107
IV-03 : Résultats électrochimiques obtenus dans les différents milieux choisis	112

CHAPITRE V

V-01 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (frottement sec)	119
V-02 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (glissement lubrifié)	122
V-03 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions	123
V-04 : Valeurs du coefficient de frottement (CF_d , CF_{min} , CF_{max} , CF_{moy})	127
V-05 : Récapitulatif des coefficients de frottement moyens, sous différentes conditions	134
V-06 : Profils d'usure sous différentes conditions de vitesse et de charge	138
V-07 : Volume d'usure (μm^3) en fonction de la charge et de la vitesse de glissement	140
V-08 : Évolution du volume (μm^3) et du taux d'usure ($\mu m^3/N.\mu m$) de la bille	141
V-09 : Évolution du taux d'usure en fonction de la charge et de la vitesse de glissement	142

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

HV :	Dureté Vickers.
P :	Charge appliquée pour mesurer la microdureté.
d :	Diagonale de l’empreinte.
Ra :	Moyenne arithmétique de rugosité.
Ry :	La somme de la hauteur.
Rz :	Hauteur des irrégularités.
Yi :	La valeur absolue des écarts.
X :	Distance totale parcourue.
F_T :	Force tangentielle.
F_T' :	Force tangentielle mesurée par le capteur.
C_f :	Coefficient de frottement en contact linéaire.
tr :	Tours.
ΔP :	Perte de masse absolue.
P_i :	Poids mesuré après chaque temps d’usure.
P_o :	Le poids initial.
V_l :	Vitesse linéaire.
n :	Nombre de tours.
R :	Rayon du papier abrasif.
K :	Facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure.
a :	Angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian).
H :	Dureté du matériau le plus mou.
l :	Largeur de la trace d’usure (μm).
A :	Amplitude du mouvement (μm).
h :	Profondeur de la trace (μm).
R :	Rayon de la bille (μm).
V_{Bille} :	Volume d’usure de la bille.
W :	Taux d’usure $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$.
V :	Volume d’usure (μm^3).
V_G :	Vitesse de glissement $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.
F_n :	Force normale du contact (N).
P_0 :	Pression maximale de Hertz (MPa).
CF_d :	Coefficient de frottement au départ.
CF_{min} :	Coefficient de frottement minimum.

CF_{max} :	Coefficient de frottement maximum.
CF_{moy} :	Coefficient de frottement moyen.
H_{Plan} :	Dureté du Plan « échantillon ».
H_{bille} :	Dureté de la bille
ASTM	American Society for Testing Materials.
EDS :	Energie dispersive par rayon X.
DRX :	Diffraction des rayons X.
MEB :	Microscope électronique à balayage.
PBS :	Solution tampon de phosphate.
Ringer :	Solution physiologique similaire au corps humain.
Hank :	Solution physiologique similaire au corps humain.
NaCl :	Chlorure de sodium.
PTH :	Prothèse totale de hanche.
ECS :	Electrode au calomel saturé (Electrode de référence).
I_{corr} :	Courant de corrosion.
E_{corr} :	Potentiel de corrosion.
V_{corr} :	Vitesse de corrosion.
ρ :	Masse volumique.
EIS :	Technique spectroscopique d'impédance électrochimique.
OCP :	Circuit ouvert.
RP :	Résistance à la polarisation.
C_{dc} :	Capacité de double couche.
β_a :	Coefficient de Tafel anodique.
β_c :	Coefficient de Tafel cathodique.
χ² :	La déviation entre le cercle réel et imaginaire.
E_r :	Potentiel de rupture.
Z :	Impédance électrochimique.
R_s :	Résistance de solution.
CPE :	Constant Phase Element (Capacité).
R_p :	Résistance de transfert de charge.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

La chirurgie orthopédique et notamment celle de la prothèse de hanche est en perpétuel développement. En effet, uniquement en Algérie, près de 600 prothèses totales de hanche sont implantées chaque année et 800000 dans le monde. L'engouement exceptionnel des patients et des chirurgiens pour cette prothèse vient du fait qu'elle donne des résultats exceptionnels et tangibles concernant l'amélioration des douleurs, l'accroissement de la mobilité et la faible durée des suites opératoires. Il n'est pas rare de constater que quatre jours après une implantation de prothèse totale de hanche, un patient puisse se remettre sur ses deux jambes et effectuer ses premiers pas. La demande toujours plus grande des patients en a élargi les indications thérapeutiques. Toutefois, *Sir John Charnley*, éminent chirurgien orthopédiste anglais, estimait, dès 1982, que les descellements des prothèses totales de hanche seraient les principales préoccupations des futures générations. Les reprises sont des actes longs, donc risqués, d'autant plus que la majorité des interventions a lieu sur des patients relativement âgés. Un des enjeux des années à venir est donc de comprendre et de prévoir ces descellements tant du point de vue du confort du patient que du point de vue économique [2].

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

Nous avons choisi de nous intéresser au comportement tribologique et électrochimique des biomatériaux constituant une prothèse de hanche, dans différents milieux physiologiques.

En 1966, *Peter Jost*, à l'issue d'un groupe de travail d'ingénieurs en lubrification publia le « *Department of Education and Science Report* » dans lequel le terme de tribologie est introduit et défini comme la science et la technique qui étudient le mouvement entre des surfaces qui interagissent [3]. Par la suite, l'OCDE publia, en langue anglaise en 1969, le « *Glossaire des termes et définitions relatifs à la Tribologie* ». En France, *Maurice Godet*, avec *Frederick Barwell*, créa les rencontres Leeds-Lyon à partir de septembre 1974 traitant des phénomènes liés à la lubrification et à la cavitation. *M. Godet* a défini aussi la tribologie par la citation suivante : '*Si la mécanique est la science du mouvement, la tribologie est la science qui permet le mouvement*'.

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

Comme évoqué ci-dessus, une prothèse de hanche, une fois dans l'organisme, se trouve en contact avec un milieu physiologique. Cet environnement aura une influence prépondérante sur le glissement entre le matériau de la prothèse et l'os, par exemple. Le fretting corrosion peut alors être défini comme un frottement sous petits débattements entre deux surfaces en contact dans un milieu corrosif.

Les métaux et alliages sont depuis longtemps utilisés pour des applications biomédicales. Ainsi, un implant dentaire en fer forgé fut découvert sur un jeune homme qui vivait à l'époque gallo-romaine. De nos jours, les biomatériaux métalliques sont principalement utilisés en orthopédie (clous, vis, plaques, articulations), en stomatologie (plombage, prothèses, pièces de dentiers) et en chirurgie (instruments).

Ce document porte sur l'étude, en laboratoire, du comportement électrochimique et tribologique de certains types de prothèse de hanche. En effet, plusieurs alliages métalliques peuvent constituer une prothèse de hanche : un acier inoxydable, un alliage de titane, polyéthylène, céramique ou enfin un alliage de cobalt et de chrome. Nous avons choisi de nous intéresser à l'acier inoxydable AISI 316L, de l'alliage de titane Ti-6Al-7Nb et de la céramique à titre comparatif.

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C : 0.02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à

la corrosion, des solutions solides en austénite stable ($Ni > 12$ à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2% assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone (0.03%) inhibe la formation des carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur excellente résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier [5]. De plus ils possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées [6]. De ce fait, ce sont des matériaux qui trouvent de larges applications dans les domaines aéronautique et spatial ainsi que dans l'industrie automobile et orthopédiques, spécialement l'alliage Ti-6Al-4V. On les utilise également dans les réacteurs chimiques en raison de leur inertie vis-à-vis de nombreux milieux agressifs tels que les milieux chlorurés [7]. De plus, grâce à leur biocompatibilité avec les tissus humains, les alliages de titane constituent des matériaux de choix en orthopédie et en implantologie (prothèse de la hanche, implants dentaires, visserie chirurgicale,...) [8]. Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain, son excellente tenue à la corrosion est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante et autoregénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur [9].

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, dans laquelle on a d'abord rappelé les notions fondamentales d'une prothèse totale de hanche et les problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaire, les principaux types de biomatériaux avec quelques-unes de leurs applications industrielles, et enfin une synthèse présente les résultats bibliographiques importants sur le comportement tribologique et électrochimique de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés, plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation métallurgique et tribologique telles que : Microscope optique, Microscope à balayage, Diffraction des rayons X, Potentiostat/Galvanostat (études électrochimiques), Microduromètre (profil de microdureté sur le substrat), Rugosimètre en deux et trois dimensions; et enfin usure en contact plan, linéaire et alternatif avec et sans lubrification.

Le troisième chapitre présente la caractérisation métallurgique par analyse spectrale, analyse par EDS, analyse métallographique, analyse par DRX, le profil de microdureté et en fin l'état de surface (rugosité en deux et trois dimensions).

Le quatrième chapitre présente la caractérisation et le comportement électrochimique des matériaux étudiés dans trois milieux physiologiques similaires au corps humain (solution de Hank, PBS et 9 g.l⁻¹ NaCl).

Le cinquième chapitre, est composé de deux parties : dans la première, le comportement à l'usure et au frottement en contact linéaire, plan et en mouvement alternatif des différents matériaux caractérisés précédemment (AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et de la céramique), est étudié sous différentes conditions de charge et de vitesse. Dans la deuxième, nous analysons et discutons les résultats tribologiques obtenus.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et les perspectives à donner à ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Chatal, *"Les biomatériaux, Fondation pour la recherche médicale"*, www.frm.org, août 2000.
- [2] L. Pidhorz, *"Mécanismes des descellements aseptiques au cours des prothèses totales cimentées de la hanche"*, Cahiers d'enseignement de la SOFCOT. Conférences d'enseignement (1993), 31-45.
- [3] Tribology, Laboratory-University of Florida, <http://grove.ufl.edu/~wgsawyer>.
- [4] R.B. Waterhouse, *"Fretting corrosion"*, Program on Press, London, vol 10, (1972).
- [5] R. W-Wei Hsu, C.C. Yang, C.A. Huang, Y.S. Chen, *"Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment"*, Materials Science and Engineering. A380 (2004), 100-109.
- [6] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M.E. Nunn, et al., *"Electrochemical characterization of cast titanium alloys"*, Biomaterials. 24 (2003), 213-218.
- [7] Y. Khelifaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, *"Electrochemical characterization of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel"*, Surface & Coatings Technology. 200 (2006), 4523-4529.
- [8] J.P. Gueneau de Mussy, J.V. Macpherson, J.L. Delplancke, *"Characterization and behavior of Ti/TiO₂/ noble metal anodes"*, Electrochimica Acta. 48 (2003), 1131-1141.
- [9] A.W. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen, *"Electrochemical characterization of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions"*, Electrochimica Acta. 47 (2002), 1913-1923.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

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

Dans un premier sous-chapitre, nous essayerons de faire le tour des définitions de base et de l'historique sur les prothèses orthopédiques en général et sur les prothèses de hanche en particulier, les matériaux particuliers utilisés en chirurgie orthopédique vont être présentés.

Étant donné l'utilisation de ces derniers dans le corps humain, ils sont soumis à un contrôle sévère aussi bien dans leur fabrication que dans leur utilisation. Le fretting, la corrosion, le frottement et l'usure sont des facteurs conduisant à l'explantation de prothèses de hanche d'où la diminution de la durée de vie de l'implant. Nous allons donc détailler le fonctionnement de l'articulation coxo-fémorale et les zones sensibles à la dégradation.

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

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

I.1. PROTHESES DE HANCHE ET LEURS PROBLEMES

I.1.1 Généralités

La définition la plus simple du terme prothèse est une pièce ajoutée. Généralement, cette pièce est ajoutée pour suppléer un organe malade ou pour le remplacer complètement lorsqu'il est manquant. La prothèse orthopédique en particulier remplace quasiment toujours une articulation ou un membre. Dans le premier cas, elle est dite interne ; dans le second, externe. Dans ce cas, on peut dire qu'une prothèse de hanche est un dispositif articulaire interne qui vise à remplacer l'articulation de la hanche et lui permettre un fonctionnement quasi normal, en tout cas permettant la marche [1].

I.1.2 Description des éléments composant une prothèse de hanche

Il existe plusieurs types de prothèse visant à remplacer des articulations : la cheville, le genou, la hanche, le pouce, le poignet, le coude et l'épaule. La hanche et le genou sont les articulations qui sont le plus remplacées. Nous allons nous intéresser uniquement à la prothèse de

hanche. Cent mille (100 000) prothèses sont posées, chaque année, en France. Cette opération représente 2 % de toutes les interventions chirurgicales et la principale sur l'appareil locomoteur [1]. 450 modèles différents de PTH sont disponibles sur le marché. Il existe un très grand nombre de combinaisons des matériaux et des assemblages. Nous avons choisi de présenter, en détail, une prothèse modulaire, elle est constituée de quatre parties principales comme reporté sur la figure I-1 selon [2, 3] :

- ✓ la tige fémorale fixée à l'intérieur du fémur (dans le canal médullaire), transmet au fémur les efforts dus principalement au poids du patient,
- ✓ la tête sphérique fixée à la partie haute de la tige fémorale au moyen, en général, d'un assemblage conique, remplace la tête fémorale et joue le rôle de rotule.
- ✓ La cupule cotyloïdienne constituée de deux éléments : le premier, l'anneau cotyloïdien en principe métallique est fixé par des vis ou clous à l'os iliaque (bassin). Il reçoit le deuxième élément : la cupule en polyéthylène. C'est cette cupule qui frotte contre la tête sphérique lors de la marche. La partie concave s'articule avec la tête, elle peut être en polyéthylène, en métal ou en céramique [2].

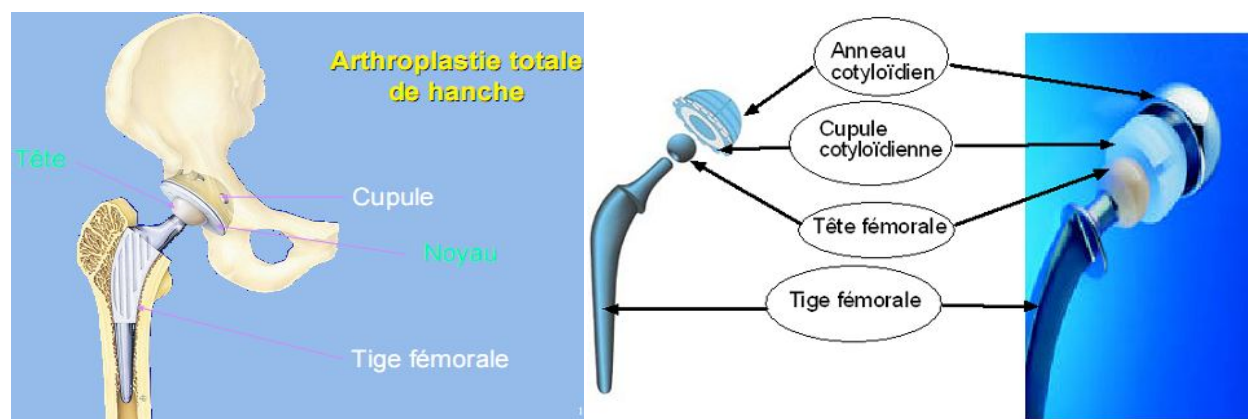


Figure I-1 : Éléments constituant une prothèse totale de hanche modulaire [3].

I.1.3 Fixation de la prothèse

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

Par la suite, d'autres matériaux ont été développés pour la construction de prothèses de hanche [4]. 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.

Le classement selon le mode de fixation des PTH à l'os permet de détacher trois groupes :

- ✓ les prothèses cimentées avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse représentent ~36 % [1] ;
- ✓ les prothèses non cimentées avec ou sans hydroxyapatite et avec une surface de l'implant lisse ou rugueuse ;
- ✓ et les prothèses hybrides qui comportent en général une cupule non cimentée et une tige fémorale cimentée.

Selon le groupe de travail, il serait nécessaire que les fabricants donnent l'indice de rugosité de chaque implant. L'indice de rugosité est particulièrement important pour les prothèses cimentées, car l'augmentation de cet indice majore le risque de descellement par un phénomène abrasif du ciment. Les prothèses non cimentées doivent au contraire être rugueuses [5].

I.1.3.1 Prothèses cimentées

Dans le cas où la cimentation est réalisée, le médecin utilise un ciment chirurgical à base de résines acryliques. L'utilisation de ciment, qui ne doit servir que d'adaptateur entre une prothèse ajustée au fût fémoral et l'os environnant, impose des règles de préparation et de mise en place pour assurer ses propriétés mécaniques [5]. Le ciment chirurgical est un polymère acrylique.

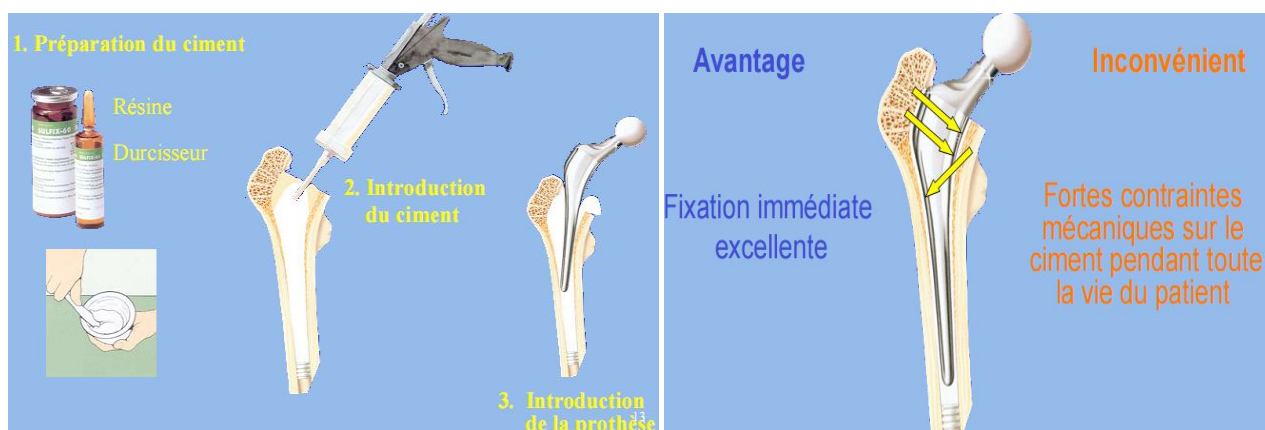


Figure I-2 : Fixation par ciment, a- Préparation du ciment, b- Exemple de fixation cimentée [3].

I.1.3.2 Prothèses non cimentées

Le principe de la fixation sans ciment est d'obtenir un ancrage des implants par repousse osseuse dans les anfractuosités du revêtement de surface. La pièce cotyloïdienne de la prothèse est alors soit enclavée dans l'os (+/- adjonction de vis) soit fixée par vissage. La pièce fémorale nécessite un ancrage primaire immédiat et doit s'adapter de manière suffisante aux variations individuelles de l'anatomie fémorale, Afin d'assurer une meilleure repousse osseuse, les implants peuvent être recouverts de substances ostéoconductrices, essentiellement l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique [6].

I.1.3.3 Prothèses hybrides

Lorsque l'un des composants de la prothèse est cimenté tandis que l'autre ne l'est pas, la prothèse est dite hybride. En général, la tige est cimentée et la cotyle ne l'est pas.



Figure I-3 : Fixation non cimentée, a- Conditions de fixation de l'os dans la prothèse, b- Exemple de fixation sans ciment [3].

I.1.4 Couple de frottement

L'implantation d'une PTH conduit à la formation de différents couples de frottement conduisant à différents taux d'usure (Fig. I-4) [7] : les couples " durs-durs " (métal-métal ou céramique-céramique) et les couples " durs-mous " (métal-polymère ou céramique-polymère) représentent respectivement ~37 % et ~ 63 % des couples de frottement [7, 8]. 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* (~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 (~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 (~29 %¹) permet un très faible taux d'usure et 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 (~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.

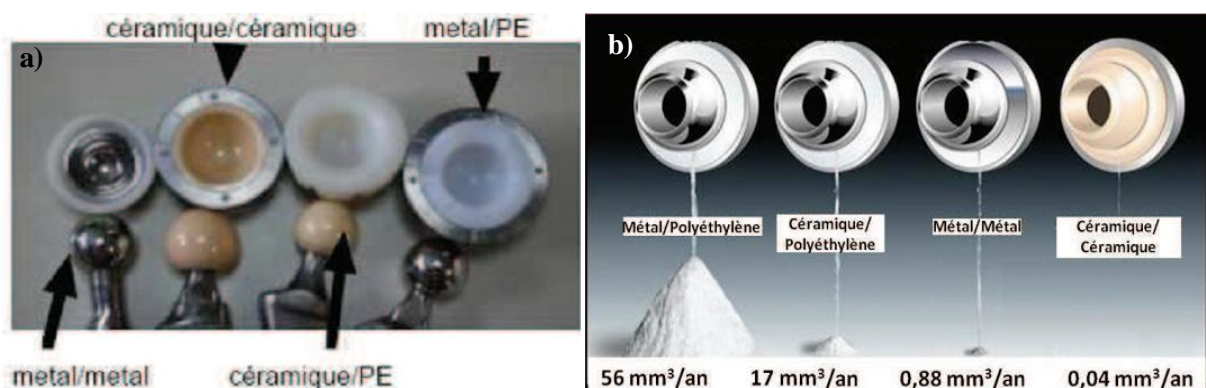


Figure I-4 : a- Différents couples de frottement, b- Taux d'usure des différents couples de frottement) [9].

À chaque pas, le frottement des deux surfaces en contact, tête fémorale et cupule cotyloïdienne, libère des particules d'usure (Fig. I-5). L'organisme cherche à éliminer ces particules « étrangères » et détruit aussi l'os avoisinant : c'est l'ostéolyse dévastatrice pour le support osseux.

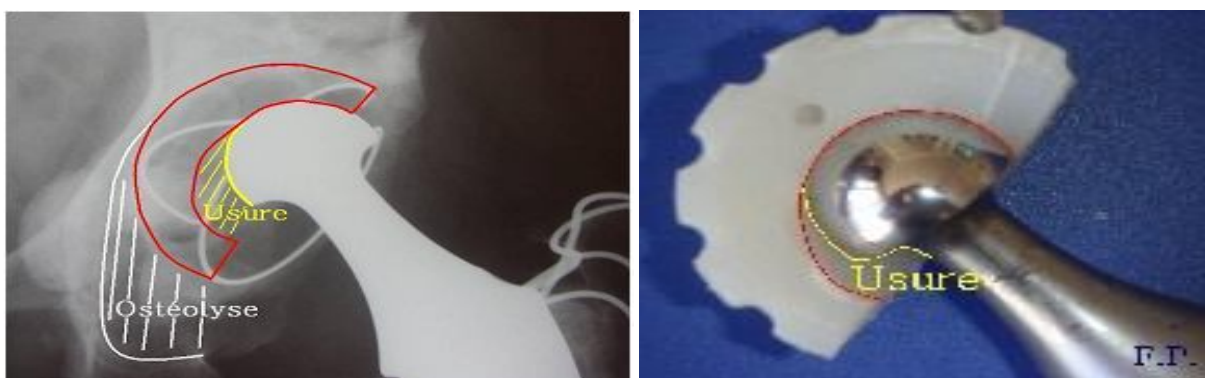


Figure I-5 : Frottement des surfaces, a- Migration, avec le temps, de la cotyle prothétique, b- Usure du polyéthylène et lyse osseuse.

¹ Répartition en France, pourcentages différents pour l'Algérie

I.1.5 Dégradation des prothèses totales de hanche

I.1.5.1 Fonctionnement de l'articulation fémorale

L'articulation de la hanche ou articulation coxo-fémorale est schématisée (Fig. I-6) [10] ; elle est composée de :

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

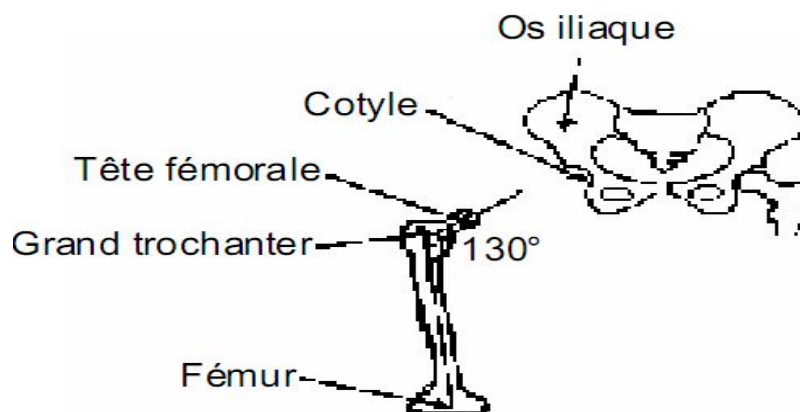


Figure I-6 : Articulation coxo-fémorale.

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

Une prothèse totale de hanche remplace donc la tête fémorale, le grand trochanter et une partie du fémur. Elle supporte un effort lié au poids du corps et assure la liaison rotule au niveau de la cotyle. On peut alors se demander quel est le domaine de variations de la valeur de cet effort. L'évolution de la force s'appliquant sur la tête fémorale, au cours d'un cycle de marche, est représentée dans la figure I-7, [11]. On entend par cycle de marche la durée d'un pas humain. Les phases d'appui talon et appui pointe sur le sol correspondent toutes les deux aux maxima de la courbe. Cette force maximale est environ égale à trois ou quatre fois le poids du corps.

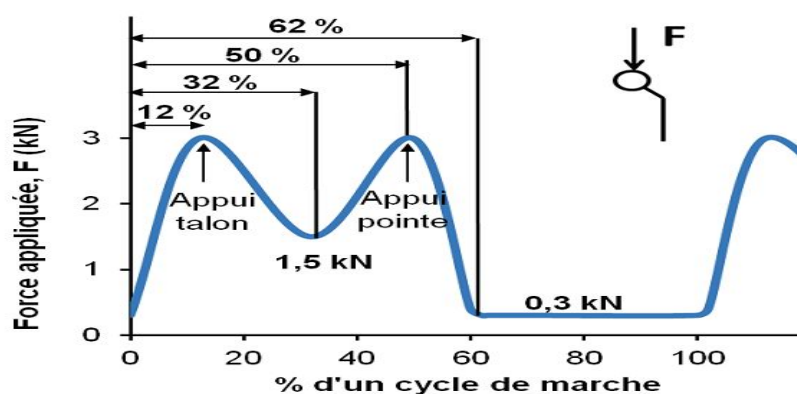


Figure I-7 : Évolution du module de la force s'appliquant sur la tête fémorale au cours d'un cycle de marche [11].

Les données de la figure I-7 ont été obtenues pour une marche lente. À titre de comparaison, le tableau I-1 donne les valeurs maximales de la force qui peut s'appliquer suivant différents niveaux de difficulté de marche humaine [12]. On constate que l'articulation de la hanche est plus sollicitée que celle du genou. Cette force appliquée est une première donnée physique intéressante puisque la tête fémorale d'une prothèse totale de hanche devra supporter cette charge.

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

Activité	Force multiple du poids du corps humain	
	Hanche	Genou
Niveau de marche		
Lent	4.9	2.7
Normal	4.9	2.8
Rapide	7.6	4.3
Dénivellation positive	5.9	3.7
Dénivellation négative	5.1	4.4
Montée d'escalier	7.2	4.4
Descente d'escalier	7.1	4.4

I.1.5.2 Zones sensibles à la dégradation

Différents types d'endommagement sont responsables de la génération de débris ou de rupture de prothèse (Fig. I-8), [12]. Le frottement entre la tige fémorale et la couche de ciment chirurgical situé entre cette tige et l'os spongieux fémoral est causé par l'application répétée et non constante de la force appliquée décrite au paragraphe I.1.5.1. Lors de la pose de l'implant, étant donné que le ciment polymérise in situ, des liaisons covalentes peuvent se créer entre ce dernier et l'os. De plus, le ciment adhère à la surface métallique. Nous reviendrons sur les propriétés mécaniques précises des différents matériaux, mais il apparaît clairement que, comme le module d'élasticité de l'acier est environ 100 fois plus grand que celui du ciment, le matériau plus souple se déformera davantage. Finalement, dès que l'adhérence est rompue et qu'une force

est appliquée de manière alternative, des microdéplacements sont inévitables entre le métal et le ciment chirurgical. Comme la résistance à la rupture est plus faible pour le ciment, des débris vont être générés par usure ou fissuration suivant le type d'endommagement.

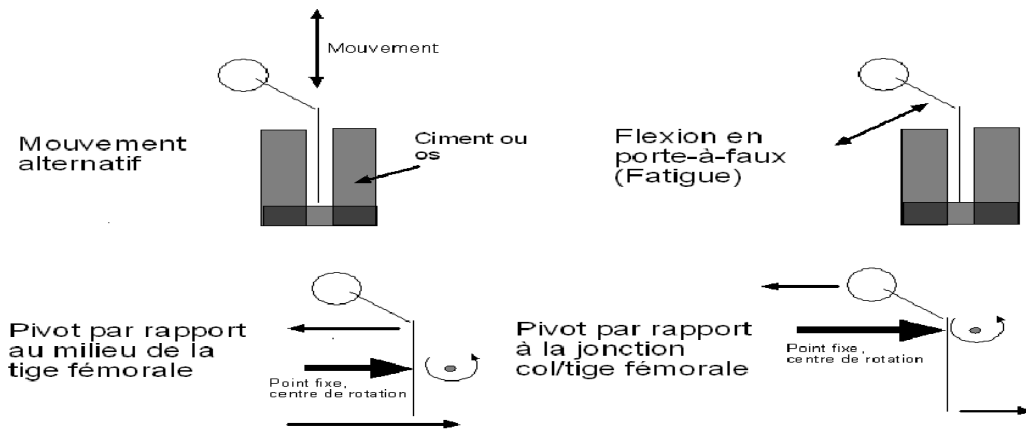


Figure I-8 : Modes de dégradations d'une tige fémorale.

Lors d'explantation de prothèse, des débris de ciment et des zones de fragmentation ont été observés (Fig. I-9), [13]. Cinq zones de production de débris ont été identifiées. Les zones A, B et D correspondent à un morcellement du ciment par hyper pression localisée. Ces zones de dégradation s'expliquent par les deux liaisons pivot (Fig. I-8). La zone C est le siège d'un frottement, ciment-tige fémorale. Elle est plutôt due au mouvement alternatif. Enfin, la zone E correspond à l'usure entre l'anneau cotyloïdien et le ciment.

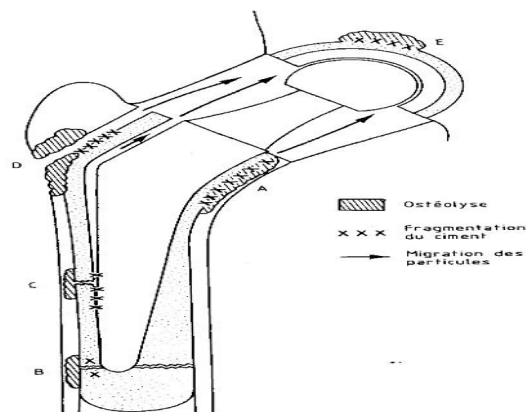


Figure I-9 : Zones d'observation de fragmentation, d'ostéolyse et de débris de ciment et métalliques.

I.1.6 Problèmes liés à l'usure mécanique des surfaces articulaires

Les prothèses de hanche actuellement implantées ont une durée de vie limitée. Le remplacement de ces implants nécessite évidemment une ré-intervention coûteuse pour le patient et pour les collectivités. Les causes de ces ré-interventions sont diverses. Nous exposons dans ce paragraphe le cas de la luxation, du descellement et enfin de l'usure des pièces en contact. Pour ce

dernier cas, nous traitons les différents types d'usure survenant au niveau des surfaces articulaires des prothèses de hanche (adhésion, abrasion, delamination et frottement corrosion) [14].

I.1.6.1 Luxation

La luxation est le déboîtement de l'articulation prothétique : il y a perte de contact total entre les deux surfaces « articulaires » (Fig. I-10). Cette complication peut survenir précocement, alors que les muscles ne sont pas encore bien cicatrisés, mais aussi plus tardivement, et dans ce cas le phénomène est le plus souvent lié à une usure des pièces qui prennent du jeu progressivement ou à un descellement prothétique.

Pour obtenir une articulation plus stable, on dispose de deux possibilités : soit mettre en place une cupule plus profonde, voire rétentive, ce qui entraîne un « emprisonnement » de la tête dans le cotyle au prix d'une réduction importante des amplitudes possibles des mouvements, soit augmenter le diamètre de la tête, ce qui permet au contraire des amplitudes plus grandes et donc limite le risque d'expulsion de la tête entre le col et le rebord du cotyle (il s'agit de l'impingement) [14].

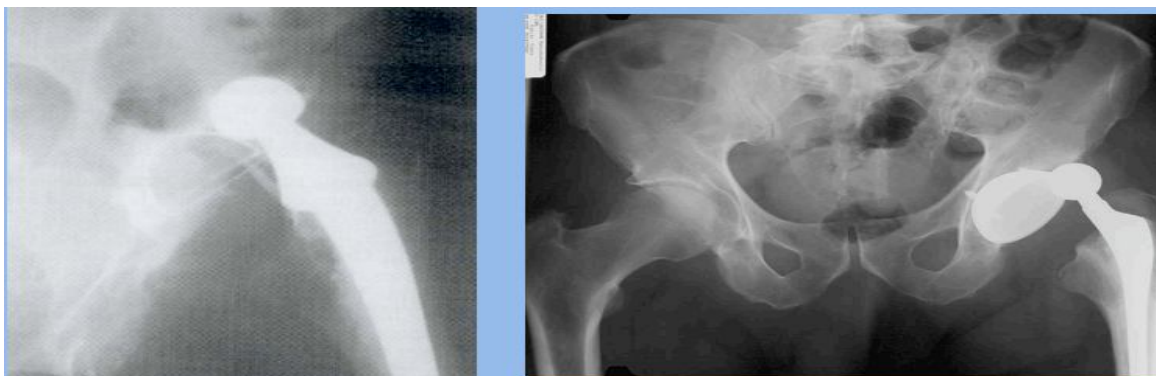


Figure I-10 : Exemple de luxation [3].

I.1.6.2 Descellement

Le descellement est la perte de fixation entre l'os et la prothèse (Fig. I-11). Comme pour la luxation, c'est l'usure, et en particulier les débris d'usure, qui créent une réaction inflammatoire puis une ostéolyse (destruction de l'os par nécrose) aboutissant à la mobilisation de l'implant dans l'os.

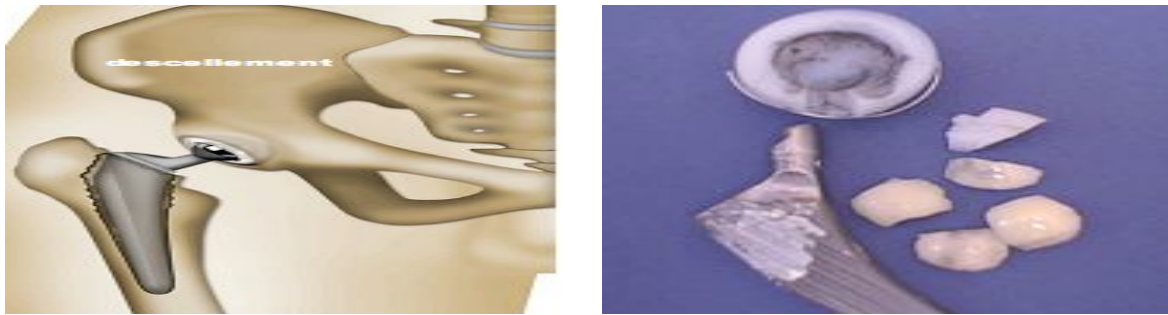


Figure I-11 : a- Exemple de descellement [15], b- Exemple d'une prothèse scellée.

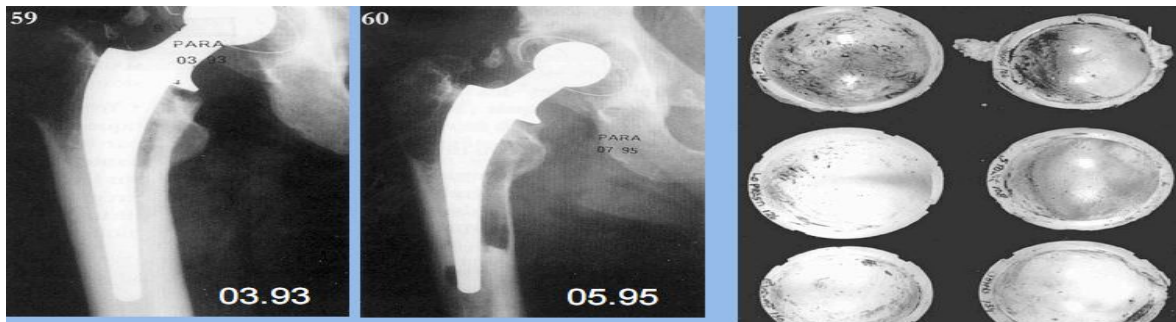


Figure I-12 : Exemple descellement aseptique de la tige suite l'usure du polyéthylène dans la cotyle [3].

I.1.6.3 Usure

Le problème des arthroplasties est l'usure des pièces en frottement, or une prothèse de hanche est implantée pour être utilisée ; donc usée. La figure (I-13) illustre également les conséquences mécaniques des dégradations aux interfaces sphère/cupule, sphère/tige et tige/ciment. Nous parlerons essentiellement du couple de frottement métal-polyéthylène le plus répandue. Sous l'action des sollicitations mécaniques et de l'environnement, la dégradation du polyéthylène (par adhésion, par abrasion, par fatigue ou par tribocorrosion) se traduit par des endommagements de type fluage, enlèvement de matière avec production de débris, et de fissurations [15].

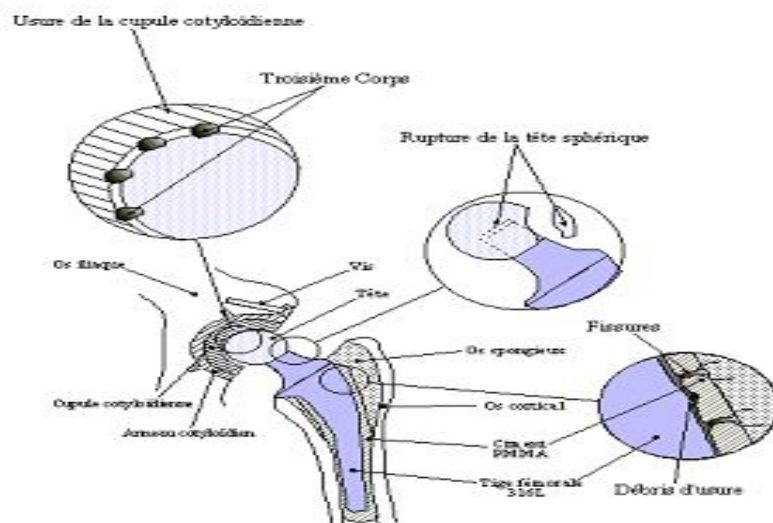


Figure I-13 : Schéma d'implantation d'une prothèse de hanche scellée.

a. Usure par adhésion

Ce mode d'usure intervient lorsque les aspérités de deux surfaces entrent en contact. Elles adhèrent et forment des jonctions équivalentes à des soudures très résistantes. Les aspérités sont déformées, puis rompues lors du déplacement relatif des antagonistes. Il y a alors transfert du matériau le plus mou vers le plus dur. L'expérience montre que dans la plupart des cas de frottement métal contre polymère, même en milieu lubrifié, les phénomènes d'adhésion ont un rôle prédominant. Les particules d'usure se forment préférentiellement à partir du matériau qui a la plus faible résistance au cisaillement. Un transfert s'opère vers le matériau le plus dur : le métal. Pour un polymère tel que le polyéthylène à haute densité (UHMWPE) frottant contre un métal type AISI316L, le coefficient de frottement, qui est élevé en phase de rodage ($CF = 0,3$ à $0,4$), diminue très rapidement ($CF = 0,1$) puis se stabilise. On constate alors que les particules, arrachées au cours de la première phase, forment un film qui recouvre la surface antagoniste et qui diminue les interactions entre les deux premiers corps. On peut cependant parfois observer des fragments de métal mêlés aux débris de polymère in vitro et sur les explants (*couple acier AISI 316L / UHMWPE*) [3]. Dans ce cas, l'endommagement est provoqué par l'usure abrasive.

b. Usure par abrasion

L'usure abrasive résulte principalement d'une action mécanique, lorsque des particules dures rayent une surface. Ces particules peuvent être présentes dans l'interface ou faire partie intégrante de l'un des deux antagonistes. Deux cas de figure sont identifiés : la rayure est formée soit par déformation plastique (labourage) soit par micro-usinage avec formation de copeaux [15].

c. Usure par délamination

L'usure par délamination résulte de l'application cyclique d'efforts : c'est un phénomène de fatigue. Elle comporte quatre étapes :

- ✓ déformation ;
- ✓ amorçage des fissures ;
- ✓ propagation ;
- ✓ formation de particules d'usure.

Les efforts engendrent des déformations en sous-couche qui, en s'accumulant, génèrent des fissures à une profondeur calculable à partir des composantes des contraintes de cisaillement et de compression. L'étape suivante correspond à la propagation des fissures qui peut-être déterminée

par la mécanique linéaire de la rupture (en fonction des propriétés du matériau et du coefficient de frottement). Lorsque les fissures atteignent en sous-couche une longueur suffisante, elles deviennent instables et se propagent jusqu'à la surface. Elles créent ainsi des débris d'usure.

d. Usure par frottement-corrosion

L'action simultanée du frottement et de la corrosion est souvent rencontrée dans la pratique, en particulier lorsqu'un des antagonistes au moins est composé d'éléments métalliques. Les métaux sont naturellement recouverts d'un film passif lorsqu'ils sont immergés dans le milieu physiologique. L'action mécanique du frottement va entraîner la destruction de cette couche protectrice et l'activation des phénomènes de corrosion. Les cas sont fréquents dans l'industrie chimique et en biologie. Ce phénomène se produit également lorsque le frottement se fait à température élevée. Ces phénomènes de tribocorrosion interviennent dans le domaine biomédical, en particulier en orthopédie où l'on utilise très fréquemment des matériaux métalliques.

I.1.7 Notions de biocompatibilité

I.1.7.1 Introduction

Quelle que soit sa qualité, un biomatériau reste un corps étranger et son introduction dans l'organisme, entraîne une réaction plus ou moins importante du tissu environnant. La *réaction* tissulaire constitue une réaction inflammatoire à minima, où l'on retrouve les cinq phases classiques de l'inflammation, les trois premières étant généralement faibles et inapparentes : phase initiale d'induction, phase d'hyperhémie et de stase sanguine, phase d'exsudation plasmatique, phase d'infiltration cellulaire et phase de réparation. Cependant, ce type de réaction dépend du tissu cible et de la durée de contact avec ce tissu. Au sein d'une cavité naturelle, c'est la muqueuse et plus spécifiquement l'épithélium qui joue le rôle d'interface entre l'organisme et le matériau. La phase de réparation peut se faire de trois façons :

- ✓ Intégration harmonieuse et colonisation par des tissus vivants ;
- ✓ Encapsulation par une coque fibreuse et tolérance ;
- ✓ Élimination spontanée dans des délais variables, notamment en cas d'infection.

Un certain nombre de critères déterminent cette réaction, comme la nature même du matériau, l'état et l'importance de la surface de contact avec l'organisme. Obtenir une réaction d'intégration favorable conduit à définir la biocompatibilité [16].

I.1.7.2 Les différents types de biocompatibilité

a. La biocompatibilité structurale

La biocompatibilité structurale résulte d'une adéquation entre toutes les propriétés de la structure du matériau et les systèmes biologiques. Si la forme de l'implant apparaît comme un critère évident, son obtention peut nécessiter un processus particulier (forgeage ou coulée des métaux, conditions de frittage des céramiques, paramètres d'injection des polymères,...) susceptible d'influencer les caractéristiques mécaniques du matériau (raideur, résistance mécanique et résistance à la fatigue) [17].

En effet, à l'interface biomatériau/os, le transfert des contraintes occasionne localement leurs modifications à la fois quantitativement et qualitativement. Or, il a été montré que les ostéoblastes se trouvant en traction stimulent la production de calcium et favorisent ainsi l'ostéointégration, alors qu'à l'inverse, celles situées en compression meurent et par conséquent ramollissent la structure osseuse. Un tel phénomène, dû à la différence entre les modules d'élasticité E des implants massifs et de l'os (Tab. I-2), peut avoir comme conséquence le déchaussement de l'implant. C'est pourquoi, afin d'éviter une telle fin, il convient d'abaisser le module E de l'implant à celui de l'os (concept d'iso élasticité), ou au moins de développer une continuité d'élasticité de l'implant vers l'os. À ce jour, une des méthodes les plus utilisées reste le développement de surfaces poreuses à l'interface implant massif/os [18], le module E des céramiques et des métaux (Fig. I-14) variant avec la porosité P selon :

$$E_p = E_0 (1 - 1.21P^{2/3}) \dots\dots\dots(I-1)$$

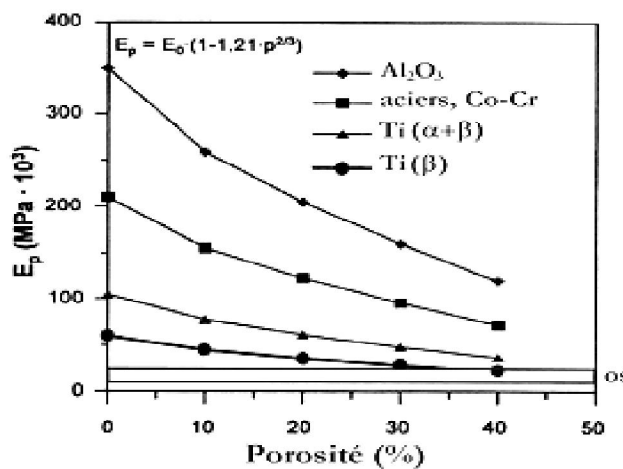


Figure I-14 : Module de young de différents biomatériaux en fonction de la porosité.

Tableau I-2 : Caractéristiques mécaniques de différents biomatériaux [18].

Biomatériaux	Rf ¹ (Mpa)	E x 10 ³ (Mpa)	(Rf/E) x 10 ⁻³	
Substancia corticalis (os)	-	20	-	
FeCrNiMo (316L)	250	210	1,2	
Co-29Cr-5Mo, coulé	300	200	1,5	
CoNiCr, forgé	500	220	2,3	
Alliages de Ti (α+β)	550	105	5,2	
Ti _{cp}	200	100	1,8	
Ta _{cp}	200	200	1,3	
Al ₂ O ₃	0/400 ²	380	0/1,05	
ZrO ₂	0/450 ²	170	0/2,6	
Hydroxyapatite (HAP)	30-170 ²	-	-	
PMMA	30	25	1,2	¹ en flexion
UHMWPE	16	1,2	13,3	² en compression

b. Biocompatibilité des surfaces

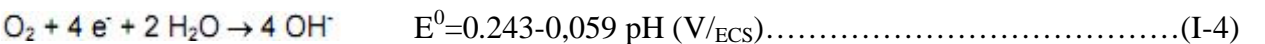
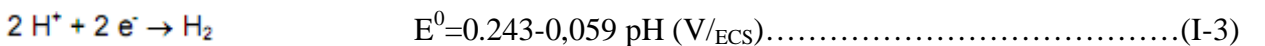
La biocompatibilité des surfaces sous-entend la compatibilité, du point de vue topographique et biochimique, entre le biomatériau et les cellules environnantes. En d'autres termes, elle définit la capacité de la surface de l'implant à favoriser ou empêcher l'adhésion et le développement cellulaire. De manière synthétique, il apparaît qu'une phase rapide de liaisons non spécifiques entre les cellules et le matériau (liaisons ioniques ou de type Vander Waals) précède une phase d'adhésion plus lente impliquant diverses protéines (protéines de la matrice extracellulaire d'une part, et protéines du cytosquelette d'autre part) qui par leur interaction, induisent l'expression de nouvelles protéines qui favorisent l'ancrage définitif des cellules. Du point de vue du biomatériau, l'expérience a révélé [19] que le développement cellulaire était influencé, outre les caractéristiques biomécaniques déjà développées, par différents paramètres physico-chimiques comme la composition, la résistance à l'usure, la topographie et la résistance à la corrosion.

- ✓ *La composition de la surface* du biomatériau ne doit pas présenter d'ions susceptibles de provoquer une réaction immunitaire. En effet, par friction, par corrosion ou encore par dégradation lors de l'opération chirurgicale, des ions peuvent être relargués dans l'organisme et réagir avec les molécules organiques (cas des ions métalliques V⁴⁺, Ni²⁺). Au contraire, la présence d'ions Ca²⁺ ou P⁵⁺ par l'intermédiaire de revêtement céramique (HAP ou TCP) s'est révélée très efficace quant à la reconstitution du tissu osseux.
- ✓ *La résistance à l'usure* doit être maximale afin d'éviter la libération de débris lors de la friction de deux entités de dureté différente. Ainsi, dans le cas d'une prothèse de hanche métal/polymère, le support en polytetrafluoroéthylène (PTFE) a été abandonné au profit d'un polymère plus résistant : le polyéthylène UHMWPE. Aussi, afin de durcir la surface des

biomatériaux métalliques, il est procédé à un grenailage de la surface ou encore à un revêtement par un composé plus dur (TiN, TiC, TiC_xN_y....).

- ✓ *La topographie du biomatériau* doit être adaptée au développement des cellules environnantes (i.e. lisse s’il s’agit de fibroblastes, rugueux s’il s’agit de cellules épithéliales). Elle est généralement évaluée à l’aide de mesures de rugosité (notamment par la microscopie à force atomique) qui mettent en évidence les déviations plus ou moins régulières de la forme des surfaces par rapport à une surface idéalement lisse.

D’un point de vue chimique, l’interaction d’un corps étranger avec les tissus peut se manifester par différents phénomènes [20] (réaction de corrosion, hydrolyse du produit de corrosion, formation de complexes organométalliques) dont la succession catastrophique peut conduire au rejet. Dans l’eau ou les liquides physiologiques, la corrosion intervient comme un processus électrochimique où une oxydation, i.e. une perte d’électrons par le métal Me, est couplée à une réduction, i.e. un gain d’électron par l’électrolyte. Chimiquement, ces échanges, qui n’ont lieu qu’à la surface du matériau, se traduisent par les équations d’oxydoréduction suivantes, la réaction de réduction impliquée (de l’oxygène ou du proton) dépendant des conditions de pH, de pression partielle d’oxygène et de potentiel électrique :



Les potentiels normaux E°, correspondant aux valeurs du potentiel à courant I_{cor} nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tab I-3).

- ✓ les métaux de transition susceptibles de s’oxyder spontanément, car leurs potentiels E° sont négatifs et inférieurs à ceux des couples H²⁺/H ou O₂/OH⁻ ;
- ✓ les métaux “ nobles ” qui ne s’oxydent pas en présence des couples précités (E° >> 0).

Tableau I-3 : Potentiel normal E° à 25°C en V/ECS).

Couple	Potentiel normal E° (V/ ECS)
Ti/Ti ⁴⁺	-1,75
Cr/Cr ³⁺	-0,74
Co/Co ²⁺	-0,277
Ag/Ag ⁺	0,799
Pt/Pt ⁺	1,2
Au/Au ⁺	1,7

En sus de la résistance de la polarisation, il est enfin nécessaire de considérer la nature et le devenir du produit formé lors du processus électrochimique, ce produit (oxyde stable, oxyde hydraté ou hydroxyde) disposant de l'enthalpie de formation H_f° minimale. Dans de nombreux cas (titane, aluminium, aciers), la formation d'une fine couche d'oxyde stable et adhérente (respectivement TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) conduit au ralentissement des cinétiques de corrosion parfois jusqu'à les rendre négligeables à l'échelle de vie des matériels, c'est la *passivation*.

Toutefois, quel que soit le produit issu de la corrosion, celui-ci, au contact du liquide physiologique naturellement riche en eau, peut s'hydrolyser et former un composé ionique susceptible d'interagir avec des ligands organiques et créer ainsi des complexes organométalliques. Cette potentialité apparaît comme un autre critère important de biocompatibilité.

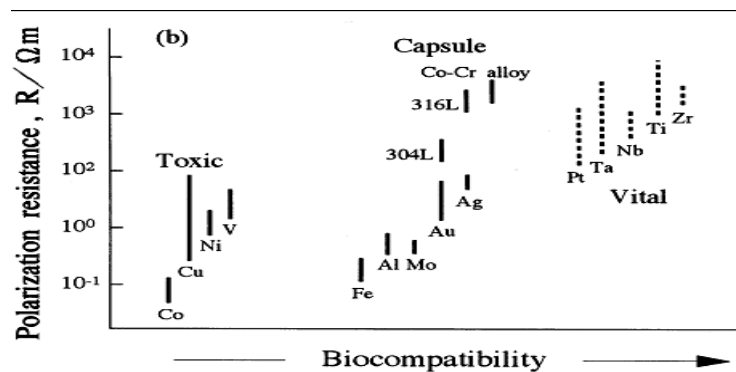


Figure I-15 : Résistance à la corrosion traduite par la résistance de la polarisation et réaction tissulaire pour différents biomatériaux métalliques.

Outre la corrosion uniforme de l'alliage qui doit être prise en compte lors de la construction de l'implant, il convient de noter les formes locales de la corrosion pouvant intervenir en service.

De manière simple, elles sont favorisées par la formation des piles locales superficielles due à l'association de plusieurs matériaux (corrosion galvanique), à l'hétérogénéité de la composition du matériau (ségrégation intergranulaire conduisant à la dissolution sélective), ou à l'endommagement de la couche de passivation (par frottement ou lors de l'implantation chirurgicale). De plus, des variations locales ou temporelles du pH peuvent induire un déplacement des équilibres favorisant la dissolution localisée du métal (corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion bactérienne). Ces différents critères de biocompatibilité laissent apparaître la notion très importante de bioactivité, par laquelle on souhaite que le matériau ne soit pas nécessairement le plus inerte possible, mais au contraire fasse réagir le tissu vivant. Dès lors, il convient de distinguer (Fig. I-15) :

- ✓ *les matériaux bioincompatibles* qui libèrent des ions à des concentrations toxiques provoquant alors une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet) : c'est le cas du vanadium ou du nickel ;
- ✓ *Les matériaux biocompatibles* ou *biotolérés* qui sont séquestrés ou encapsulés dans un cocon de tissu conjonctif sécrété par les cellules afin de les isoler du reste de l'organisme. Toutefois, le cocon protecteur n'étant pas parfaitement étanche, des échanges peuvent continuer entre la surface du matériau et les fluides biologiques (cas des aciers inoxydables) ;
- ✓ *Les matériaux bioinertes* qui ne libèrent pas des substances toxiques. Ils n'endommagent donc pas les tissus environnants, mais ne participent pas non plus aux processus intervenant aux interfaces (cas du titane et de ses alliages) ;
- ✓ *Les matériaux bioactifs* qui en réagissant avec leur environnement biologique favorisent l'adhésion ou la croissance cellulaire.

I.1.8 Biomatériaux

I.1.8.1 Définitions

La préservation de l'intégrité corporelle, la réparation des lésions tissulaires et la mise au point de systèmes visant à pallier les déficiences fonctionnelles ont conduit à l'utilisation des matériaux non vivants au contact de l'organisme. Ces procédures déjà, utilisées dans l'antiquité, ont amené à définir beaucoup plus récemment le concept de biomatériau. Il ne peut sans doute pas exister une définition totalement satisfaisante des biomatériaux. La conférence de Chester de la Société européenne des Biomateriaux, dite conférence du Consensus a, en 1986 retenu la définition suivante : "*matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques*" [21].

I.1.8.2 Élaboration des biomatériaux

Les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux biologiques sont très divers en raison de la multitude des produits proposés. Comme pour tous les domaines récemment explorés, les modes de mise en forme des biomatériaux sont inspirés de ceux propres à d'autres domaines (frittage, coulée, forgeage, usinage, injection, projection plasma, etc...). Une attention particulière est portée à la présence d'impuretés ou de toutes formes de contamination ou de pollution qui peuvent avoir, même à de faibles concentrations, une grande influence sur le comportement biologique. Ainsi la stérilisation est une étape obligatoire. Différents procédés sont proposés, mais

l'irradiation aux rayons gamma sur le matériau préemballé est aujourd'hui recommandé (norme NF EN 552/A2) [22].

I.1.8.3 Différentes classes des biomatériaux

Les premiers biomatériaux implantés n'étaient pas spécialement adaptés, à l'origine, pour un long séjour en milieu biologique ; ces matériaux étaient au mieux biotolérés et pouvaient avoir, à long terme, des effets néfastes sur l'organisme. La plupart des biomatériaux utilisés aujourd'hui viennent d'autres secteurs d'activité et une importante part du travail des laboratoires biologiques consiste à évaluer des matériaux existants, parfois modifiés, de façon à remplir leurs nouvelles fonctions. Des procédures d'évaluation *in vitro* sur des systèmes de culture cellulaire ou *in vivo* ont été développées, mais bien des progrès restent à faire dans ce domaine, notamment en ce qui concerne la compréhension des interactions entre biomatériaux et milieu vivant. On peut dire que quatre grandes catégories de biomatériaux peuvent être envisagées :

- ✓ les métaux et les alliages métalliques ;
- ✓ les polymères et la matière 'molle' ;
- ✓ les céramiques au sens large ;
- ✓ les matériaux d'origine naturelle.

a. Céramiques

Le terme céramique recouvre des matériaux non métalliques, non organiques, qui lors de leur préparation subissent un traitement en température appelé frittage. On classe parmi les céramiques de nombreux produits chimiquement très différents. Les céramiques utilisables en chirurgie sont appelées *biocéramiques*. Suivant leur niveau de réactivité et leur vitesse de dégradation dans l'organisme, on distingue : *a- Céramiques inertes*, *b- Céramiques réactives (résorbables ou non)*.

b. Polymères

Un polymère est constitué de molécules géantes produites par la répétition d'une molécule de base ou monomère. Le nombre de monomères peut aller de quelques centaines à quelques milliers d'unités par molécule géante. Un polymère peut être fait d'un seul type de monomère ou de deux types de monomères, dans ce cas on parle de copolymère [23], on distingue plusieurs classes de polymères utilisés dans la médecine : *a-Homopolymères*, *b-Copolymères*, *c-Polymères bio résorbables*.

c. Métaux et alliages

Se sont en quelque sorte les ‘ancêtres’ des biomatériaux puisque se sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Trois facteurs essentiels doivent être considérés :

- ✓ les propriétés mécaniques nécessaires ;
- ✓ la biocompatibilité du matériau ;
- ✓ la résistance à la corrosion, car les produits de celle-ci sont susceptibles d’entraîner des réactions toxiques ou allergiques, rendant le matériau non biocompatible.

c1. Métaux purs

De nombreux métaux purs ont été utilisés par les chirurgiens au cours de l’histoire.

- ✓ Le fer manque de résistance à la corrosion ;
- ✓ Le plomb est toxique ;
- ✓ Le cuivre n’a pas les propriétés mécaniques nécessaires et il est peu biocompatible ;
- ✓ Le platine, l’or et l’aluminium ne possèdent pas des propriétés mécaniques suffisantes ;
- ✓ Seul le titane pur est utilisé à l’heure actuelle. Il est parfaitement biocompatible et présente une excellente résistance à la corrosion, mais est d’un prix assez élevé.

c2. Alliages

Un alliage est une combinaison de deux éléments ou plus, dont un au moins doit être métallique. Le développement de la chirurgie a amené les fabricants à mettre au point, à tester et à standardiser des alliages considérés comme biocompatibles, résistants à la corrosion et possèdent des caractéristiques mécaniques nécessaires. Il existe quatre grandes catégories d’alliages utilisés en chirurgie orthopédique :

✓ *Les alliages cobalt-chrome*

Les alliages cobalt-chrome sont principalement utilisés en chirurgie cardiovasculaire et orthopédique (ex : Vitallium : Co, Cr : 28 %, Mo : 6 %, Ni : 2 %). La formulation des alliages Co-Cr est directement liée aux procédés de fabrication. En effet, si la présence de carbone (#0.35 %) améliore la coulabilité des alliages, elle doit être minimisée dans le cas d’alliages forgés du fait de la formation de carbures qui réduisent la ductilité du matériau. Une teneur en Cr voisine de 25 à 30 % confère aux alliages Co-Cr une bonne résistance à la corrosion du fait de la formation spontanée d’une couche superficielle d’oxyde stable Cr_2O_3 alors que l’addition de 4 à

7.5 % de Mo ou de Ni provoque un durcissement par substitution (dû aux différences des rayons atomiques avec le Co). Toutefois, il a été remarqué, dans les zones d'implants soumises à des frottements, l'arrachement de particules (0.5 à 35 μm) contenant des ions toxiques Cr^{+6} et Co^{+2} [24] susceptibles de conduire au relâchement spontané des tissus entourant la prothèse.

✓ *Les alliages à base nickel*

Les alliages Ni-Cr ont longtemps été appréciés pour la confection de prothèses dentaires, du fait de la ductilité de ces alliages à base de Ni qui les rendait facile à travailler. Toutefois, si l'addition de Cr (>12 %) et de Mo permet d'améliorer la résistance à la corrosion, la couche de passivation devient instable en présence d'acide. Les matériaux à base nickel ainsi susceptibles d'être sujets à la corrosion fissurant sont dorénavant peu employés.

Certains alliages Ni-Ti [18], présentent l'intérêt exceptionnel de la mémoire de forme. Une application spectaculaire concerne la fabrication de filtres sanguins qui, injectés dans une veine sous forme compacte, se déploient au cours de la mise en équilibre thermique dans l'organisme. Malgré une amélioration de la résistance à la corrosion liée à la formation, d'une couche d'une couche stable de TiO_2 , ces alliages restent utilisés pour des implantations de courte durée d'application, ou dans le cas d'utilisation extracorporelle comme les actionneurs d'orthèses dynamiques programmables [25].

✓ *Les alliages inoxydables*

Présentant une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [26] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage 316L (Fe, C : 0.02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni > 12 à 14%) sont utilisées. Une concentration de Mo supérieure à 2 % assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone (≤ 0.03 %) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées. (Plus de détail sur l'AISI 316L est présenté dans le paragraphe I.2.2).

✓ *Alliages à base titane*

Du fait de leur haute résistance spécifique (résistance mécanique, densité, etc...) d'une part, et de leur bioinertie d'autre part, le titane et ses alliages représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales. (Plus de détail sur le titane est présenté dans le paragraphe I.2.1)

✓ *Métaux nobles (Ta, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Nb...)*

L'utilisation de ces métaux demeure marginale (alliages d'or en dentisterie,...) et tend à disparaître, car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer le coût de ces matériaux.

I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ETUDIÉS

I.2.1 Le titane et ses alliages

Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles, mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ($\rho = 4,6 \text{ g/cm}^3$) [27] comparées à celles des autres alliages déjà utilisés, mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables.

Actuellement, l'alliage TA6V est utilisé, mais celui-ci contient l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connu pour être toxique pour l'organisme humain. Pour l'instant, cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation en médecine.

I.2.1.1 Le titane pur

Le titane pur est un métal de la colonne IV_B de la classification périodique des éléments présentant deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température (Fig. I-16) : la phase α et la phase β . La phase α est stable à température ambiante. La structure cristalline est de type hexagonal compact de paramètres de maille à 25°C :

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

$$c\alpha = 4,680 \text{ \AA} \text{ avec un rapport } c/a = 1,587$$

Ce rapport est inférieur à 1,633 qui est le rapport c/a théorique de compacité idéale du système hexagonal. Ceci induit un certain nombre de propriétés : ainsi, dans le cas des alliages

de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : Zn ou Mg). La phase β est la phase stable à haute température dans le titane. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille :

$$a_{\beta} = 3,320 \text{ \AA}$$

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci-dessous. La température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ (appelée transus β (T_{β})) est de 882°C dans le cas du titane pur. La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation de type martensitique. Du point de vue cristallographique il a été mis en évidence l'existence de relations d'orientation particulières (relations de Burgers) entre ces deux phases α et β , caractérisées par :

Plan : $(110)_{\beta} // (0001)_{\alpha}$; Direction : $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11 \bar{2} 0 \rangle_{\alpha}$.

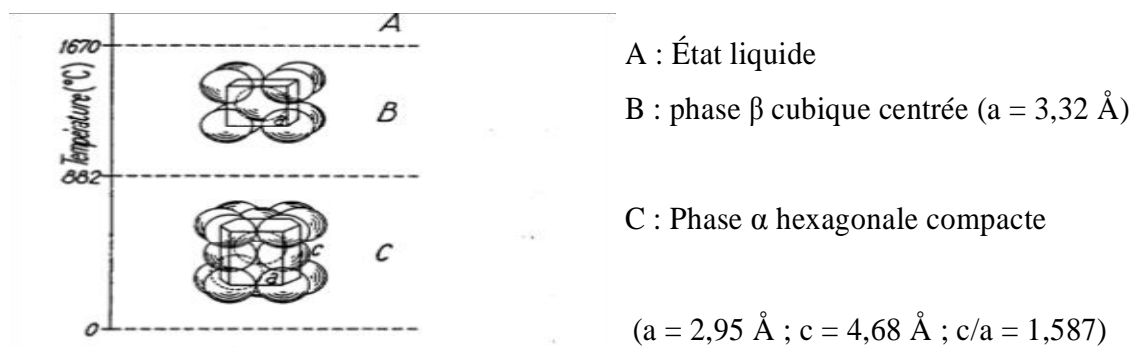


Figure I-16 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.

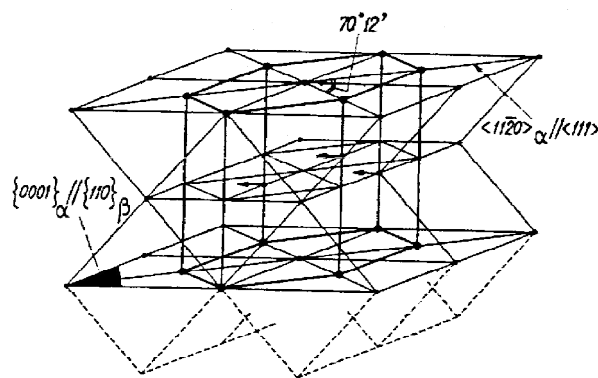


Figure I-17 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$.

Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus

longues distances. Aussi peut-on généralement considérer que la transformation $CC \rightarrow HC$ dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusionnel [28].

I.2.1.2 Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition. Le tableau I-4 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases β ou α .

Tableau I-4 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β .

Caractère		Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	Al
Bétagène	Isomorphe		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases nous pouvons distinguer [28] :

- ✓ les *éléments alphagènes* qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température transus T_{β} ;
- ✓ les *éléments betagènes* qui stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$;
- ✓ les *éléments neutres* ayant peu d'effet sur la valeur des températures de transformation.

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en termes d'équivalent Molybdène % Moéq [75]. Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence.

$$\% \text{ Mo éq} = 1. \text{ Mo} + 0,67 \text{ V} + 0,44 \text{ W} + 0,28 \text{ Nb} + 0,22 \text{ Ta} + 2,9 \text{ Fe} + 1,6 \text{ Cr} \dots - 1. \text{ Al} \dots \dots \dots (5)$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère Bétagène de la référence (c'est à dire le molybdène), et le caractère Bétagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus Bétagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase α [27].

Il est alors possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique. Trois grandes catégories peuvent ainsi être distinguées (Fig. I-18). Selon le degré de stabilité de la phase β et la nature de la microstructure obtenue par trempe à partir du domaine β , les alliages peuvent être classés soit « alpha » (sur le coté gauche du diagramme pseudo- binaire présenté ci-dessous), soit « Alpha/Béta » si les deux phases coexistent, soit enfin β -stable si la phase β est retenue après un refroidissement lent, β -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation.

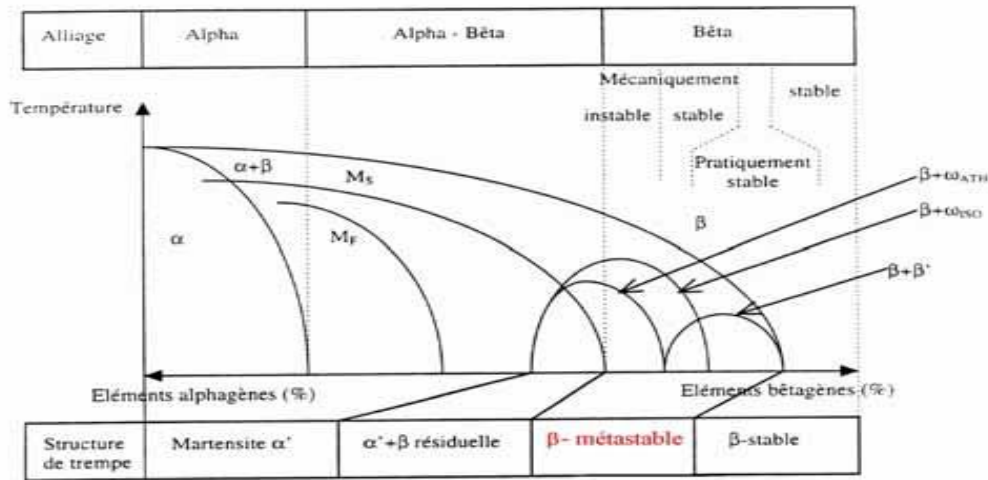


Figure I-18 : Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique.

a. Les alliages « alpha »

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d’addition de type alphagène. Dans ce cas, leur composition ne permet donc pas à la phase β d’être retenue sous forme métastable à température ambiante. Si la trempe est suffisamment rapide, une structure de type martensitique peut être obtenue. Après un traitement de recuit, deux types de microstructures peuvent être obtenues :

- ✓ lorsque l’alliage est fortement alphagène, des grains α équiaxes peuvent être obtenus suite à un traitement dans le domaine α .
- ✓ Si l’alliage contient moins d’éléments alphagènes, une structure dite « β -transformée » constituée de plaquettes α est obtenue.

b. Les alliages « alpha/bêta »

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et bêtagènes sont présents en quantité suffisante. Pour obtenir un large domaine ($\alpha + \beta$) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante. Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α ou

en martensites α' (hexagonale) ou α (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine α/β conduisent à des structures bimodales constituées de grains α primaires dans une matrice « β -transformée ».

c. Les alliages « béta »

Dans les alliages pseudo- β ou alliages β métastables, la concentration en éléments bêtagènes est suffisante pour déplacer les points M_s/M_f de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase α est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100 % de la phase β à température ambiante. À nouveau, des traitements de mise en solution conduisent à l'apparition de phases métastables, telles que la phase ω , ou encore la martensite α de structure orthorhombique pour les alliages les moins stables.

Cette dernière apparaît également par transformation sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β . Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de pouvoir générer un nombre important de microstructures au chauffage à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β métastable.

Les alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb- sur lesquels porte l'étude, appartiennent à la catégorie ($\alpha + \beta$), le niobium et le vanadium sont des éléments bêtagènes puissants et tendent à stabiliser la phase β .

I.2.1.3 Biocompatibilité des alliages de titane

Par comparaison aux autres matériaux, métalliques ou non- métalliques, et au regard des différents critères de biofonctionnalité, le titane et les alliages de titane représentent des biomatériaux de choix. En effet, leurs caractéristiques, aussi bien mécaniques que biologiques, justifient d'une part l'intérêt du monde chirurgical, et d'autre part l'engouement de nombreux scientifiques, curieux de développer de nouveaux matériaux. En relation avec les deux précédents paragraphes, nous présentons les propriétés "phares" des alliages de titane (résistance à la corrosion, caractéristiques mécaniques) en parallèle des principaux enjeux des futures recherches scientifiques.

a. Résistance à la corrosion - biocompatibilité des surfaces.

L'extraordinaire résistance à la corrosion du titane et des alliages de titane résulte de la succession de plusieurs étapes qui confèrent à l'implant une inertie biologique idéale. Tout d'abord, possédant un potentiel normal ($E_{\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}}^{\circ}$) très négatif (Tab. I-3), le titane tend spontanément à s'oxyder à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La couche passivante TiO_2 , épaisse de quelques nanomètres, alors observée à la surface de l'alliage provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion (Fig. I-19) en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

Dans les conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervenant pas (le potentiel de rupture $E_r(\text{Ti}) = 2,4 \text{ V/ECs}$), la couche de TiO_2 est chimiquement stable [29] à la différence de la couche de passivation des aciers inox ($E_r(316\text{L}) = 0,2 \text{ à } 0,3 \text{ V/ECs}$). De plus, après dégradation (par usure ou lors de l'implantation chirurgicale), la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms).

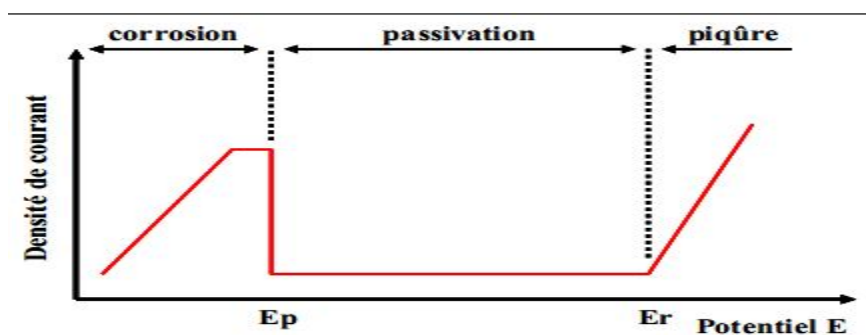


Figure I-19 : Caractéristique anodique d'un matériau passivable (Ti, Al, Fe...). E_p = potentiel de début de passivation, E_r = potentiel de rupture de la couche passivante.

Toutefois, au contact du liquide physiologique, la couche d'oxyde TiO_2 subit des agressions qui peuvent être continues (réaction d'hydrolyse) ou ponctuelles (usure par frottement mécanique, variation locale de pH ou de potentiel électrique). C'est en réponse à ces agressions que le titane révèle sa supériorité vis-à-vis des autres métaux, ses propriétés étant adéquates aux applications biologiques.

b. Caractéristiques mécaniques - biocompatibilité structurale.

Autre l'excellente résistance à la corrosion, les alliages de titane présentent des caractéristiques mécaniques (module d'élasticité, résistance mécanique,...) nettement supérieures à celles de leurs concurrents polymères, céramiques et même métalliques (Tab. I-2).

Toutefois, dans le but de disposer les alliages de titane présentant un module d'élasticité

comparable à celui de la substance osseuse, de nombreuses équipes recherchent des alliages présentant le couple de propriétés « faible module d'élasticité - haute résistance mécanique » (*low modulus-high strength alloy*) [30]. La réduction du module d'élasticité des implants à base titane est généralement basée sur le développement d'une couche poreuse en surface d'une part (de composition homogène, i.e. par dépôt d'une éponge de l'alliage, ou hétérogène, i.e. à base d'hydroxyapatite ou de céramique d'oxydes), ou sur l'utilisation d'alliages (β métastables d'autre part, ces derniers, à l'image de l'alliage Ti-6Al-7Nb, permettant d'atteindre une valeur E égale à quatre fois celle de l'os (# 20 GPa).

Tableau I-5 : Module d'élasticité de différents alliages orthopédiques [29].

Alliage	Microstructure	E (GPa)	σ_e (Mpa)	σ_r (Mpa)
CpTi	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	$\alpha - \beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha - \beta$	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha - \beta$	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β métastable	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β métastable	82	771	812
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β métastable	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O	β métastable	66	976	1010
Ti-25,5Nb-9,4Sn	β métastable	43	/	1017

I.2.2 Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages dont l'élément principal est le fer. Les aciers austénitiques sont les seuls qui doivent être employés. La composition des aciers utilisables en orthopédie est précisée dans les normes et NF ISO 5832-9 d'octobre 1992. Parmi l'ensemble des propriétés d'un matériau donné, il faut faire la distinction entre ses propriétés en volume et ses propriétés de surface. Les propriétés en volume confèrent au matériau ses caractéristiques mécaniques, de durabilité et de fonctionnalité. Ses propriétés de surface régissent le type d'interactions entre ce matériau avec son environnement.

I.2.2.1 Propriétés volumiques

Le tout premier acier employé dans le domaine biomédical fut le "Sherman Vanadium Steel", utilisé comme vis dans le cas de fractures osseuses en 1926. Sa faible résistance à la corrosion en milieu vivant stoppa son utilisation au profit de l'acier inoxydable 18-8 Mo. Cet alliage, mieux connu désormais sous l'appellation 316, contient environ 2 % de molybdène, qui en améliore la résistance à la corrosion en milieu salin. Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier 316 est passé de 0.08 à 0.03 % pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu

chloré en limitant la présence de carbures métalliques. Cet alliage est désormais utilisé sous l'appellation d'acier AISI 316L [31].

Les aciers inoxydables 316L font partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique faces centrées et sont non magnétiques. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr_2O_3 [32]). Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses.

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L [33-36].

Propriétés	Valeurs
Modules d'Young	190 à 200 GPa
Coefficient de poisson	0.3
Limite élastique	217 MPa
Résistance à la traction	520 à 645 MPa
Allongement à la rupture	40-68 %
Densité	7.9
Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000°C	$16,5 \text{ à } 19,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Résistivité électrique	74 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Dureté	95 HRB, 136 HV
Conductibilité thermique	$14,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

I.2.2.2 Propriétés de surface

Les aciers 316L sont dits inoxydables, car ils possèdent en surface une couche passive très adhérente qui les protège de l'environnement extérieur. Elle est principalement formée d'un oxyde de chrome Cr_2O_3 de 1 à 10 nm d'épaisseur et de très faible perméabilité ionique [32, 34, 37]. Plusieurs modèles expliquent la formation de la couche passive et démontrent qu'elle est en fait un milieu dynamique, dont l'équilibre peut être rompu par la présence de contraintes chimiques, thermiques et mécaniques [38].

I.2.2.3 Résistance à la corrosion de l'acier inoxydable

a. Formation de la couche passive

Parmi les modèles phénoménologiques qui ont été définis pour expliquer la formation de la couche passive, le modèle dit de "déprotonation de l'eau" semble être le plus probable [33]. La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une

différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface. La couche se développerait à partir d'un film initial de molécules d'eau et aurait un caractère amorphe plus ou moins marqué. Des cations provenant du substrat métallique diffuseraient à travers ce film sous l'influence de la différence de potentiel, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène est important. La neutralité électrique serait assurée par l'éjection de protons vers l'extérieur, permettant de passer d'une structure d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles (Fig. I-20).

Les couches internes du film seraient présentes sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et les couches externes sous forme d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes, conduisant ainsi à une structure d'oxyde hydraté peu organisé [39].

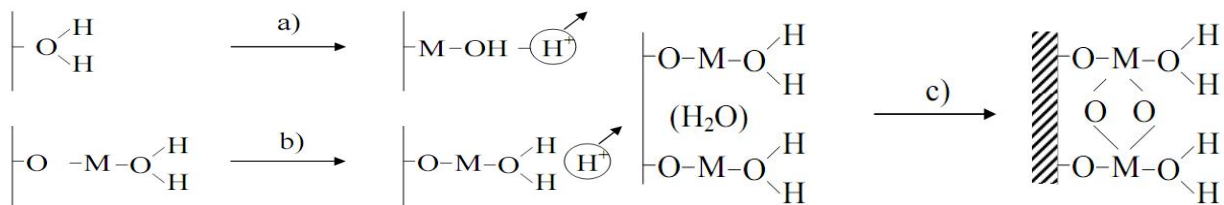


Figure I-20 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme "déprotonation de l'eau", *a- Dissolution d'un cation et déprotonation, b- répétition du processus et, c- consolidation du film par "pontage" entre sites voisins* [33].

b. Caractéristiques de la couche passive

Le profil de composition chimique de la couche passive peut être modifié par divers traitements de surface [34, 40-42], mais conserve certaines caractéristiques principales schématisées à la figure I-21. Une couche d'eau est en permanence adsorbée à la surface du matériau. Une couche extrêmement mince d'hydroxydes et de carbonates se trouve en dessous de cette couche d'eau. Les carbonates, provenant de contaminations extérieures, n'ont pas été considérés dans le modèle phénoménologique décrit précédemment. Sous la couche passive, la concentration en chrome dans cette région est supérieure à sa concentration en volume dans l'acier ; les atomes de chrome ont donc diffusé du volume vers la surface. En effet, leur oxyde est plus stable que celui du fer, avec une énergie libre de formation à d'hydroxydes/carbonates, se trouve une couche plus épaisse formée d'oxydes de chrome principalement, et moins de fer, qui constitue la partie principale de la couche température ambiante pour Cr_2O_3 et Fe_2O_3 de 1047 et 739 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement.

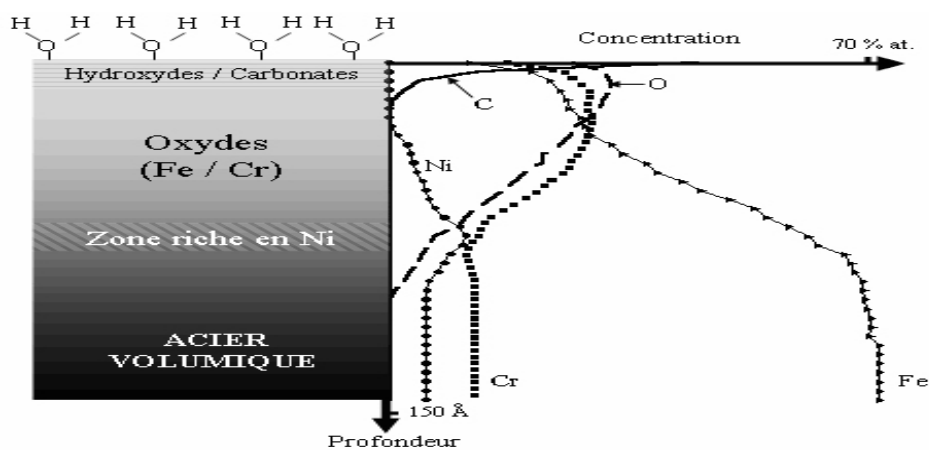


Figure I-21 : Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable. (*Échelles qualitatives).

Cette diffusion des atomes de chrome crée une zone de déplétion, dont les lacunes sont comblées par les atomes de nickel qui diffusent à leur tour, formant ainsi une interface oxyde-métal enrichie en nickel [33, 37].

c. Formes de corrosion de l'acier inoxydable

Les aciers inoxydables 316L, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques [32]. Trois types de corrosion localisée sont répertoriés [32] :

- ✓ *la corrosion par piqûres* se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS, non protégées par la couche d'oxyde [43]. Ce phénomène est accentué en présence de solutions salines (en particulier d'ions chlorure) qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion [32, 43]. En effet, la plupart des cations métalliques montrent une forte solubilité dans des solutions chlorées et les anions Cl⁻ de faible dimension ont un fort pouvoir de diffusion. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée ;
- ✓ *La corrosion par crevasses* survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure ;

- ✓ La dernière forme de corrosion est *la corrosion sous contrainte*, connue sous le nom de "stress-corrosion cracking" (SCC). Elle survient lorsqu'est combinée la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques. Une étude récente montre que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques. Ex : Les déformations appliquées sur les stents pendant leur déploiement peuvent atteindre 25 %, or des déformations de 10 % ont produit des fissures dans l'oxyde même de surface [44].

I.2.2.4 Biocompatibilité de l'acier inoxydable

a. Réponse du milieu biologique (Biocompatibilité surfacique)

- ✓ *Accumulation et transport des produits de corrosion* : La réponse du milieu biologique est un ensemble de réactions induites par la présence des produits de corrosion à base de fer, chrome et nickel principalement. En premier lieu, ces produits de corrosion sont reconnus pour s'accumuler sur le site d'implantation. La présence d'ions nickel ou fer cause l'endommagement des tissus environnants et engendre la formation d'un tissu fibreux [45, 46]. À titre d'exemple, lorsqu'un fil de nickel est implanté sous la peau d'un rat pendant 7 jours, une zone de 5 mm autour de l'implant est inflammée [45]. Une forte concentration de nickel ($\sim 50 \mu\text{g/g}$) sur 1 mm est relevée entraînant une importante nécrose, tandis qu'elle décroissait exponentiellement en s'éloignant de l'implant. Les éléments métalliques non métabolisés pourraient donc jouer un rôle important sur le degré d'inflammation des parois artérielles, et pourraient être un des nombreux paramètres intervenant dans le processus de resténose [47, 48] ;
- ✓ *Réactions de l'organisme à la présence des produits de corrosion* : Les effets des produits de corrosion sur l'organisme peuvent être divisés en quatre catégories : les allergies, la cytotoxicité, la mutagénicité et le potentiel cancérigène. Les allergies regroupent "toute modification de l'organisme provoquée par l'introduction, en son sein, d'une substance capable d'induire une augmentation de la sensibilité, traduite par une réponse immunitaire exagérée" [49]. La cytotoxicité est définie comme « la toxicité d'une substance vis-à-vis d'un type de cellules, c'est-à-dire sa capacité à les détruire" ou à en altérer l'activité. La mutagénicité est la capacité d'une substance à induire des modifications du matériel génétique (modification d'un segment plus ou moins étendu de la molécule d'ADN). Le développement d'un cancer est l'étape suivante de la mutagénicité et se produit quand les cellules modifiées génétiquement se multiplient de façon incontrôlée. Le tableau I-7 résume la biocompatibilité des divers composés métalliques susceptibles d'être relargués suite à la

corrosion d'un biomatériau en acier inoxydable. Ils peuvent donc avoir un potentiel d'action sur l'une des quatre réactions citées précédemment.

Tableau I-7 : Synthèse de la biocompatibilité des produits de corrosion de l'acier inoxydable 316L [50, 51].

Composés	Allergies	Cytotoxicité	Mutagénicité	Génotoxicité	Cancérogénicité
Ni ⁰ /Ni ²⁺	+++	+++		+++	+++
Cr ⁶⁺	+	+++		+++	+++
Cr ³⁺	+	++		++	++
Cr ⁰	-	+		-	-

Cas du nickel et du chrome : lorsqu'ils sont très fortement impliqués (+++), fortement impliqués (++) , impliqués (+) et non impliqués (-) dans les diverses réactions de l'organisme.

Pour évaluer le potentiel allergène de l'acier, les éléments qui le constituent sont considérés individuellement. Le nickel est un élément que l'on retrouve sous forme de traces dans le fonctionnement de certaines enzymes et le chrome est un des éléments essentiels pour métaboliser le glucose. Cependant, le nickel et le chrome sont les deux éléments fortement allergènes, induisant notamment des réactions cutanées [50].

D'après l'IVDK (*Information Network of Departments of Dermatology, Göttingen - Allemagne*), le nickel est le métal le plus allergène qui existe ; et 13 à 17 % de la population y est sensible [47]. Le chrome n'induit de réactions allergiques que lorsqu'il se trouve dans un état oxydé (Cr³⁺ ou Cr⁶⁺) [51]. La relation entre le potentiel allergène des éléments métalliques des biomatériaux et la resténose n'a pas été établie de manière formelle, mais la présence de nickel (et de molybdène) pourrait cependant y jouer un rôle non négligeable [47, 48, 52]. Le fer n'a pas d'effet allergique répertorié.

I. 3 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.1 Généralités sur le fretting corrosion

Des premiers résultats cliniques ont montré que les prothèses de hanche dont la tige est en alliage de titane, Ti-6Al-4V, ne permettaient pas une utilisation à long terme. En effet, dès que des micros déplacements (fretting corrosion) apparaissent entre la tige fémorale et le manteau de ciment chirurgical, les débris d'usure entraînent des réactions d'ostéolyse qui vont elles-mêmes engendrer des inflammations et aboutir, finalement, au descellement de la prothèse. Ces problèmes de descellement précoces avec des tiges en alliage de titane ont été rencontrés plus fréquemment qu'avec des tiges en acier inoxydable. Toutefois, à condition d'utiliser des tiges fémorales polies, un bon cimentage et un bon design de prothèse (diamètre du col supérieur

à 11 mm), ce type de prothèses donne d'aussi bons résultats en termes de durée de vie (supérieure à dix ans) que celles en acier AISI 316L. De façon à éviter les problèmes de descellements précoces, la communauté scientifique des chirurgiens a adopté préférentiellement, jusqu'à maintenant, des tiges fémorales en acier AISI 316L pour l'implantation de prothèses cimentées.

Les débris d'usure seront dûs à l'action conjuguée du fretting, dégradation mécanique, et de la corrosion, dégradation physico-chimique. On s'attend à observer de nouvelles phases à la surface des alliages métalliques. En effet, les nouvelles phases qui apparaissent, ne sont pas métalliques et sont constituées des oxydes dont la composition dépend de celle du matériau brut dégradé. Les débris d'usure provenant du métal seront, ainsi, majoritairement constitués d'oxydes métalliques. Le problème de la biocompatibilité de ces débris avec les cellules du corps humain se pose donc. Il a été montré que l'inflammation des cellules musculaires est plus importante lorsqu'elles sont mises en contact avec des débris d'acier inoxydable 316L produits par fretting corrosion que pour des débris de Ti-6Al-4V. Toutefois, il n'a pas été possible de montrer une réaction cellulaire plus importante lorsque le milieu de culture contient des particules de matériau massif ou des débris d'usure [54].

I.3.2 Comportement électrochimique

Les applications des alliages de Ti-6Al-7Nb et de l'acier AISI 316L dans le domaine médical comme implants ou prothèses entre autres utilisations, a conduit à définir pour les besoins de la recherche, des milieux biologiques simulés au corps humain avec des concentrations égales à celle des ions, à l'instar du plasma sanguin. La température est maintenue à 37°C et le pH avoisinant 7,4. Ces milieux sont caractérisés par deux aspects :

- ✓ la salinité qui influe sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion et d'hydrolyse,
- ✓ l'existence de nombreuses molécules et espèces cellulaires dans les tissus qui ont la capacité de catalyser certaines réactions chimiques ou de détruire rapidement certains composants identifiés comme étrangers.

Vu la grande complexité et l'impossibilité de présenter toute la composition chimique du plasma sanguin ou de l'os, plusieurs milieux physiologiques sont proposés et qui en contiennent les principaux éléments. Les deux milieux souvent rencontrés sont Ringer et Hank. Leur composition est présentée dans le tableau I-10 [55].

Tableau I-8 : Composition de milieux quasi physiologique d'après *Leinenbach* [55].

Éléments	Solution Ringer (g/l)	Solution Hank (g/l)
NaCl	9.0	8.0
Kcl	0.2	0.4
CaCl ₂	0.1	0.14
NaHCO ₃	0.1	0.35
MgSO ₄ ahydr.7H ₂ O	-	0.1
MgCl ₂ 6H ₂ O	-	0.1
Na ₂ Cl ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	-	0.06
KH ₂ PO ₄	-	0.06
Glucose	-	1.0

Selon les auteurs, il existe cependant des variantes (Tab. I-9). D'autres auteurs utilisent des solutions tampon de phosphate (PBS) de composition relativement variable (Tabl. I-10). En fait, il n'y a pas encore véritablement de consensus sur la composition des différentes solutions physiologiques synthétiques pour les besoins de la recherche (plasma sanguin, salive, urine, etc.).

Tableau I-9 : Composition chimique de la solution biologique de *Hank* d'après *Lakshimi* [56]

Éléments	Solution Hank (g/l)
NaCl	8
KCl	0.4
CaCl ₂	0.185
NAHCO ₃	0.35
Na ₂ HPO ₄	0.48
KH ₂ PO ₄	0.06
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0.1
MgCL ₂ .6H ₂ O	0.1
D Glucose	1.00

Tableau I-10 : Différentes compositions chimiques de la solution tampon de phosphate.

Éléments	Composition (g.l ⁻¹) [57, 58]	Composition (g.l ⁻¹) [59]
NaCl	8.77	8.77
Na ₂ HPO ₄	3.58	1.42
KH ₂ PO ₄	1.36	2.72

I.3.2.1 AISI 316L

L. Hjiyej et al [60] ont étudié la cytotoxicité de l'acier inoxydable AISI 316L sur culture de myélomes de souris. Les résultats montrent que l'acier AISI 316L n'engendre aucun effet sur les

cultures de cellules de myélome de souris P₃XAg_{8.653} lorsqu'il est utilisé sous sa forme massive. En revanche, l'ion ferrique (forme ionique) à différentes concentrations (50, 100 et 500 µM) perturbe la croissance normale de la même souche de cellules en culture et ce, en interférant probablement avec leur métabolisme. Les tests de corrosion se font habituellement "in vitro" dans un fluide corporel synthétique 0,9 g.l⁻¹ NaCl ; pH=7,4 ; 37°C sous air [60]. Par contre, d'autres auteurs ont testé l'acier 316L dans des solutions de chlorure ferrique et montrent que toutes les formes de corrosion localisée sont amplifiées quand la température de la solution augmente entre 22 et 37°C.

Almarshad et al [61] ont présenté l'étude de la corrosion électrochimique de l'acier AISI 316L dans des solutions de thiosulfate et de chlorure et montré que les potentiels de piqûration (E_{pic}) et de repassivation (E_{rep}) diminuent lorsque la concentration en Cl⁻ et la température de la solution augmentent. Plusieurs études ont été effectuées sur la corrosion par piqûre de l'acier AISI 316L [62, 63].

S. El Messki et al [64] ont montré qu'un traitement de surface par faisceau laser du 316L permet d'abaisser le courant de corrosion à moins de 2,8 µA/cm² et le potentiel de piqûration peut être augmenté jusqu'à plus de 344 mV/ECS. De plus, les phénomènes d'usure sont réduits de façon significative. Il semblerait que l'amélioration de la résistance du 316L à la corrosion localisée soit due à la redissolution des inclusions bien que la formation de 6 % de ferrite puisse conduire à une corrosion galvanique avec la phase austénitique.

H. Chaouki et al [65] ont étudié la résistance à la corrosion de l'acier AISI 316L et du cuivre en milieu biologique contenant des acides aminés (0,9 g.l⁻¹ NaCl). Les résultats obtenus montrent que le liquide biologique riche en acides aminés constitue un milieu agressif pour les matériaux étudiés (cuivre et acier). En absence des acides aminés, le cuivre présente une résistance à la corrosion meilleure que celle de l'acier. Les densités de corrosion sont plus élevées dans l'acier AISI 316L.

Une comparaison a été menée par *C. Valero et al* [66] entre l'acier inoxydable 316L et le Co-Cr-Mo. Pour les deux alliages, les ions phosphates agissent comme un inhibiteur anodique et l'albumine comme un inhibiteur cathodique. L'albumine diminue la résistance de transfert de charge pour le 316L et l'augmente pour le Co-Cr-Mo. Enfin, la durée d'immersion ne modifie pas le comportement du 316L. En revanche, plus la durée d'immersion augmente, plus la résistance à la corrosion de Co-Cr-Mo augmente avec la concentration en ions phosphates ; l'albumine entraîne une évolution opposée, la résistance à la corrosion diminue avec l'augmentation de la

teneur en albumine. En conclusion, il semble que l'acier inoxydable 316L est moins sensible à la présence de protéines que le Co-Cr-Mo.

Dans une étude comparative, *Seah et Chen* [67] ont étudié le comportement à la corrosion de l'acier AISI 316L, du titane et du titane poreux dans un milieu physiologique ($9 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}$, 37°C).

Les résultats montrent une différence entre les caractéristiques électrochimiques des matériaux. Le titane a présenté une bonne résistance à la corrosion par rapport à l'acier AISI 316L. Le titane poreux a été trouvé plus sensible à la corrosion que le titane solide.

Le comportement à la corrosion par piqûre d'un acier inoxydable AISI 316L dans des fluides physiologiques a été l'objet d'une étude réalisée par *T. Moura et Silva et al* [68]. Le but est mis sur l'effet du sérum diabétique avec du glucose et des protéines. Des solutions de référence de saline isotonique avec et sans antibiotiques également ont été utilisées. Les expériences de polarisation ont été effectuées, et les résultats indiquent l'innocuité de ces fluides sur la performance de l'alliage tant que la corrosion par piqûres est concernée.

Le comportement à la corrosion de l'acier AISI 316L, du Ti-6Al-4V et du Co-28Cr-6Mo forgé a été étudié par *S. Karim et al* [69] dans des solutions aérées de phosphate salin (PBS) tamponné à diverses concentrations de sérum bovin (BSA) à 37°C . En se basant sur les techniques de polarisation et les mesures d'impédances, des expériences avec des rayons X (spectroscopie de photoélectrons (XPS)) sur la couche d'oxyde de Co-28Cr-6Mo ont été menées pour étudier l'interaction des BSA et des couches passives d'une part et pour mesurer la vitesse de corrosion d'autre part. L'alliage Ti-6Al-4V avait le taux de corrosion le plus bas et le potentiel le plus haut (*break-down potential*). Il a été montré que BSA améliore la stabilité du film passif à des concentrations plus élevées.

Dans une étude plus récente *Marjekta Conradi et al* [70] ont étudié le comportement à la corrosion localisée de l'acier AISI 316L et du duplex 2205 dans deux milieux physiologiques : la salive artificielle et une solution de Hank (PS). L'analyse AFM montre une résistance élevée à la corrosion du duplex 2205 pour la gamme des potentiels choisis, qui a été appliquée dans les deux solutions. En revanche dans le cas où l'échantillon a été traité par voie électrochimique dans le PS, la corrosion par piqûres a été observée sur la surface de l'acier AISI 316L, avec des stands de plus en plus évidents, plus grands et plus profonds. Sur les deux surfaces, les auteurs ont observé la croissance des produits de la corrosion formés au cours du processus d'oxydation. Ils ont distingué des oxydes de forme carrée sur la surface du DSS 2205, et dépôts d'oxyde en forme ellipse sur l'acier AISI 316L. L'analyse XPS a révélé la composition chimique du dépôt, qui consistait à

deux éléments principaux, Fe et Cr. Cependant, les oxydes des éléments Ni et Mo étaient négligeables par rapport au substrat.

C. Valero *et al* [71] ont étudié l'influence du milieu physiologique et du temps d'immersion sur le comportement passif des biomatériaux : AISI 316L et CoCrMo, en utilisant des techniques des impédances électrochimiques (EIS) et la résistance de polarisation (RP). Les résultats obtenus prouvent que l'influence de l'albumine utilisée comme protéine dépend de la nature de l'alliage. L'albumine a diminué la résistance à la corrosion de l'acier AISI 316L et a augmenté celle de Co-Cr-Mo. Les résultats montrent également que le Co-Cr-Mo présente une meilleure résistance de transfert et une faible capacité ce qui signifie la formation des films passifs plus épais et plus protecteurs que pour l'acier AISI 316L.

Le comportement électrochimique des aciers inoxydables de type 304 et 316L a fait l'objet d'une étude réalisée par Yee-Chin Tang *et al* [72] dans différents milieux physiologiques à savoir : une solution de Hank, milieu d'aigle (MEM) et un milieu contenant du sérum (MEM avec 10 % de sérum de veau foetal) sans et avec des cellules pour une période de sept jours. Les mesures de polarisation ont indiqué que l'acier 304L était plus sensible à la corrosion par piqûres dans les solutions MEM et Hank que l'acier 316L. La résistance à la corrosion uniforme, déterminée par R_p , a été plus faible dans le milieu de culture cellulaire que dans Hank et MEM. La résistance faible à la corrosion est due à la protection faible du film passif pour révéler une vitesse de dissolution élevée. Lorsque les cellules étaient présentes, la résistance à la corrosion initiale était faible, mais elle augmentait progressivement après 3 jours, conformément à la tendance de la couverture cellulaire. La présence des cellules était pour but de supprimer la réaction cathodique, qui consiste à la réduction de l'oxygène, et d'augmenter la résistance à la corrosion uniforme en conséquence. D'autre part, les deux aciers 304L et 316L sont devenus plus sensibles à la corrosion par piqûres quand ils ont été couverts par des cellules.

Yoshimitu *et Emiko* [73] ont étudié le dégagement de métal *in vitro* sur les biomatériaux AISI 316L, Co-Cr-Mo, Ti CP grade 2, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb et Ti-15Zr-4Nb-4Ta, ces derniers ont été immergés dans différentes solutions, à savoir le PBS, sérum de veau, $\text{NaCl } 9 \text{ g.l}^{-1}$, le salive artificielle, 1,2 % L-cystéine, 1 % acide lactique et 0,01 % HCl pour 7d. La différence entre la quantité de Co libéré de Co-Cr-Mo a été relativement faible dans toutes les solutions. La quantité de Ti libéré dans les milieux : PBS (-), du sérum de veau, $\text{NaCl } 9 \text{ g.l}^{-1}$ et la salive artificielle est beaucoup plus faible que celle de L-cystéine mis en 1,2 %, 1 % acide lactique et 0,01 % HCl. La quantité de Fe libéré en acier AISI 316L diminue de façon linéaire avec l'augmentation du pH.

D'autre part, la quantité de titane libérée augmente avec la diminution du pH, pour des pH nettement supérieurs ou égaux à 4. La quantité de Ni libérée de l'acier inoxydable et celle de d'Al libéré du Ti-6Al-4V et du Ti-6Al-7Nb diminuent progressivement avec l'augmentation du pH. Une petite quantité de vanadium libérée a été observée dans le sérum de veau, le PBS (-), la salive artificielle, l'acide lactique à 1 %, L-cystéine à 1,2 % et le HCl à 0,01 %. La quantité de titane libéré de l'alliage Ti-15Zr-4Nb-4Ta a été plus petite que celle libérée des alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb dans toutes les solutions.

Kern et al [74] ont utilisé la déposition électrolytique dans un bain de $TiCl_4$ pour former un film de TiO_2 sur deux substrats différents, l'acier inoxydable 316L et l'alliage de titane Ti-6Al-4V ; le film formé présente une bonne compatibilité et de bonnes propriétés mécaniques. A titre comparatif du point de vue de la biocompatibilité, une couche mince de titane est déposée sur l'acier inoxydable AISI 316L par pulvérisation cathodique (PVD). Les résultats électrochimiques obtenus dans une solution biologique simulée au sérum physiologique (9 g.l⁻¹ NaCl et de pH = 6,3 à 37°C), prouvent que le film de titane déposé sur l'acier AISI 316L est beaucoup plus biocompatible que celui-ci. examiné dans les mêmes conditions expérimentales. La couche passive de titane a amélioré la passivité de la surface qui est restée stable pendant la durée de l'immersion [75].

Dans une étude comparative, *Gurappa et al* [76] ont étudié le comportement électrochimique des matériaux suivants : titane pur, Ti-6Al-4V, acier inoxydable 316L et un alliage à base de cobalt, dans une solution désaérée de Hank à une température de 37°C. Se basant sur les techniques de polarisation et les mesures d'impédances, l'alliage Ti-6Al-4V présente un faible taux de corrosion avec une bonne stabilité du film.

I.3.2.2 Alliage de titane

Dans une étude récente, *M.A. Khan et al* [77], ont étudié la repassivation des alliages Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb et Ti-13Nb-13Zr dans différents milieux à savoir : phosphate bufered salin (PBS), Solutions Albumine bovine dans PBS et 10 % de sérum fœtal de veau dans (PBS) à différentes valeurs de pH et de concentration en albumine. Il a été constaté que l'augmentation du pH avait une influence importante sur le comportement à la corrosion de Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb que sur Ti-13Nb-13Zr dans PBS, et que l'ajout des protéines à la PBS réduit l'influence du pH sur le comportement à la corrosion de l'ensemble des alliages. L'effet de la corrosion et de la repassivation a été étudié en mesurant les variations de la dureté, il a été constaté aussi que la corrosion réduit la dureté des oxydes des alliages. Dans le PBS la réduction a

été plus faible pour Ti-6Al-4V, et plus grande pour Ti-13Nb-13Zr. La corrosion dans les solutions de protéines réduit encore la dureté des oxydes de surface. Cet effet était plus élevé chez Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb que pour Ti-13Nb-13Zr.

L'effet de remplacer le vanadium par le fer et le niobium dans l'alliage Ti-6Al-4V sur le comportement électrochimique dans une solution de Hank en fonction du temps d'immersion a été l'objet d'une étude abordée par *A.K. Shukla, et al* [78]. Les techniques RP et EIS ont été utilisées pour étudier la passivation des alliages (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4Nb). Les résultats ont montré que les alliages contenant Fe et Nb présentent une meilleure résistance au film passif, par rapport à l'alliage Ti-6Al-4V. Le comportement mécanique de Ti-6Al-4Fe et Ti-6Al-4Nb a été également évalué. L'alliage Ti-6Al-4Nb présentait une meilleure ductilité par rapport à l'alliage Ti-6Al-4Fe.

Le but d'une étude réalisée par *Sérgio Luiz et al* [79] était d'évaluer le comportement électrochimique des alliages Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb et Ti-13Nb-13Zr dans une solution du Hank à 37°C. Cette évaluation a été réalisée par l'analyse de l'OCP, RP et des essais (EIS). Les très faibles densités de courant ont été obtenues (ordre de nA/cm²) à partir des courbes de polarisation, ce qui indique un comportement passif typique pour tous les alliages étudiés. Les résultats EIS présentent un comportement capacitif (haute résistance à la corrosion), et des valeurs d'impédance élevées (ordre de 10⁶ Ω cm²) pour des basses et moyennes fréquences, qui sont indicatives à la formation d'un film extrêmement stable sur ces alliages. Les spectres d'EIS obtenus indiquent deux temps de relaxation constants et leurs interprétations en termes de «circuit équivalent» avec les éléments de circuit représentent les propriétés électrochimiques d'une double couche d'oxyde, qui est composée d'une couche externe poreuse et une couche interne dense.

M.A. Khan et al [80] ont étudié le comportement à la corrosion et à l'usure des alliages de titane dans une solution de phosphate (PBS) à différents pH=5, 7,4 et 9 pour une fourchette de potentiel variant de 0 à 5000 mV. Le comportement à l'usure de ces matériaux a été étudié dans deux environnements (corrosif et non corrosif) à l'aide d'un tribomètre pion-disque qui a été conçu et construit pour simuler l'action conjuguée de la corrosion et de l'usure. Les résultats ont montré que les alliages (Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb) possèdent une meilleure combinaison de résistance à la corrosion et à l'usure, bien que les alliages Ti CP, (Ti-13Nb-13Zr) et (Ti-15Mo) affichent une meilleure résistance à la corrosion.

L'objectif d'une étude réalisée par *Zhuo Cai et al.* [81] était de caractériser le comportement à la corrosion in vitro des alliages de titane coulés : Ti CP ASTM Grade 2, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb et Ti-13Nb-13Zr. Des expériences ont été effectuées sur des pièces moulées (N = 4) à trois états

différents de surface : (A) Surface de coulée après sablage, (B) Surface polie, après enlèvement de la couche d'oxyde, et (C) Surface sablée après enlèvement de la couche d'oxyde. Les mesures de (OCP), de polarisation linéaire et de polarisation cathodique ont été réalisées dans une solution de salive synthétique à 37°C de *Tani-Zucchi* modifié et aéré (air + 10 % CO₂). La polarisation anodique a été menée ensuite dans le même milieu désaéré avec (N₂ + 10 % CO_{2(gas)}). Les résultats obtenus indiquent que l'état de surface a plus d'effet sur la corrosion de ces alliages que la couche d'oxyde en surface. Dans la gamme de potentiel d'oxydation de la cavité buccale, l'ensemble des combinaisons de métal-surface examinées ont montré une excellente résistance à la corrosion.

Dans une étude réalisée par *Thair et al* [82], la surface de l'alliage Ti-6Al-7Nb a été modifiée par nitruration ionique. L'étude électrochimique, dans une solution de Ringer's, montre que le potentiel de corrosion se décale vers le sens positif, et la densité de courant de passivation diminue en comparaison avec les échantillons non nitrurés. Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent l'augmentation de la résistance de polarisation et la tendance de repassivation ainsi que la diminution de la vitesse de corrosion.

Dans deux études séparées, *Gokul et al* [83] ont étudié le comportement à la corrosion d'alliages utilisés en orthopédie Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2Nb-1Ta nitrurés par plasma à différentes conditions expérimentales de temps et de température. Les duretés maximales des surfaces sont déterminées pour les échantillons nitrurés à 900°C pendant 8h : elle est de l'ordre de 2087 HV pour Ti-6Al-7Nb et de 1836 HV pour Ti-5Al-2Nb-1Ta. Les spectres des DRX montrent la formation de la couche Ti₂N. Les courbes de polarisation cyclique montrent que le potentiel de repassivation des piqûres est plus noble dans le cas des alliages nitrurés par rapport à ceux non nitrurés. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et une diminution de la capacité de double couche (C_{dl}) des alliages nitrurés.

En vue d'améliorer la résistance à la corrosion des trois alliages Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-3Zr et Ti-15Zr-4Nb, exempts de vanadium pour raison biomédicale, les différents échantillons ont été oxydés à l'air à 750°C pendant des périodes s'étendant de 6 à 48h. Après un temps égal d'oxydation, les échantillons ont été électrochimiquement étudiés. L'alliage Ti-6Al-7Nb a montré la plus basse densité de courant, indiquant un faible taux de corrosion et un meilleur comportement à la corrosion par piqûres. De ce fait, il est le meilleur de ces matériaux pour des applications biomédicales [84].

Hodgson et al [85] présentent une étude comparative du comportement électrochimique et photo-électrochimique des alliages Ti, Ti-6Al-4V et Ti-6Al-7Nb dans un milieu SBF. L'étude est

basée sur l'influence du phosphate et du calcium sur la formation du film passif pendant l'immersion à une température de 37°C. A partir de mesures d'impédances électrochimiques, les résultats ont montré que les ions de calcium et de phosphate agissent l'un sur l'autre sélectivement avec le film passif de dioxyde de titane en augmentant sa résistance à la corrosion.

Tamilselvi et al [86] ont étudié le comportement à la corrosion des alliages Ti-6Al-7Nb et de Ti-6Al-4V en fonction du temps d'immersion dans un milieu simulé au corps humain (SBF). Les courbes de polarisation réalisées après 120, 240 et 360 h d'immersion dans la solution SBF montrent une très faible densité de courant obtenue pour l'alliage Ti-6Al-7Nb comparé au Ti-6Al-4V, indiquant la formation d'une couche passive stable. Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré deux constantes de temps suggérant la formation de deux couches.

Contu et al [87] ont étudié le comportement à la corrosion du titane commercialement pur (CP), du Ti-6Al-4V et du Ti-6Al-7Nb dans l'acide sulfurique 2M et dans l'hydroxyde de sodium 2M. L'alliage Ti-6Al-7Nb montre une meilleure résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique 2M en comparaison avec le titane pur (CP) et le Ti-6Al-4V. Par contre, il se corrode plus rapidement dans l'hydroxyde de sodium 2M. Le titane pur CP et le Ti-6Al-4V montrent un comportement semblable.

Un dépôt de TiO_2 a été appliqué sur Ti-6Al-4V par anodisation électrochimique, suivi d'un second de phosphate de calcium. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique dans un fluide simulé au corps (SBF) avec trois fois la concentration (SBF*3), ont indiqué que la couche de TiO_2 anodiquement formée est compacte [88]. Pour certaines applications, les implants intraosseux par exemple, les traitements superficiels comprennent le dépôt d'une phase minérale d'hydroxyapatite ou d'autres variétés de phosphate de calcium.

Des oxydes de titane sont anodiquement déposés à la surface des substrats de Ti-6Al-4V dans deux milieux aqueux à savoir : l'acide phosphorique et un milieu contenant du calcium et du phosphore dissous. Les spectres de diffraction des rayons X des substrats oxydés montrent la formation des oxydes de titane Ti_2O_3 et TiO dans les deux milieux respectivement. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les dépôts obtenus dans l'acide phosphorique pendant de courtes durées ont une résistance à la corrosion plus élevée dans le milieu SBF par rapport à ceux obtenus dans le deuxième milieu [89].

Les résultats électrochimiques par spectroscopie d'impédance (EIS) du titane pendant un traitement d'alcalinisation dans une solution simulée au corps (SBF), montrent qu'une croissance

optimale du film passif s'est produite après 17 heures de traitement. Cependant, avec l'augmentation du temps d'immersion, la résistance de transfert de charges diminue. Après 10 jours, une couche d'apatite stable a été formée au-dessus du film passif [90].

De leur côté, *Souza et al* [91] ont utilisé le procédé d'anodisation à potentiel imposé dans une solution d'acide fluorhydrique pour former des films d'oxyde à la surface du titane. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de cet alliage anodisé dans une solution à $0,8 \text{ g.l}^{-1}$ NaCl, montre que le film d'oxyde formé est poreux et constitué de deux couches. Le film formé à 5 V est de 4 à 5 fois plus épais que celui formé à 10 V.

Amparo et al [92] proposent l'utilisation du traitement de surface par UV comme technique facile, économique et efficace de la réduction de l'adhérence bactérienne sur la surface de Ti-6Al-4V, sans compromettre son excellente biocompatibilité. L'irradiation par UV de la surface de Ti-6Al-4V mène à une augmentation de sa mouillabilité tout en préservant ses propriétés, cela étant crucial pour son utilisation comme implant orthopédique et dentaire.

Dans une étude comparative, *Gurrappa, et al* [93] ont étudié l'influence de trois milieux : acide, marin et industriel, sur le comportement à la corrosion de l'alliage à base de titane, l'IMI834 en faisant intervenir l'influence de la température. Ils montrent que, pour ces trois milieux, l'alliage développe une couche d'oxyde protectrice aux basses températures, ce qui n'est pas le cas pour les hautes températures.

Huang et al [94] ont étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la passivation de titane pur dans 9 g.l^{-1} NaCl, milieu choisi du fait qu'il est isotonique avec le sang humain (les implants chirurgicaux étant l'une des applications principales du titane et de ses alliages). D'une part, ils établissent une relation linéaire entre la densité de courant critique exigée pour la passivation du titane dans 9 g.l^{-1} NaCl et la vitesse de balayage en potentiel lors de la polarisation du matériau, ce qui est conforme à un processus d'adsorption qui est l'étape déterminante dans le mécanisme de passivation. D'autre part, par des analyses de surface, ils montrent que les films passifs sur le titane consiste principalement en TiO_2 (une couche intérieure compacte et protectrice, et une couche externe poreuse et moins protectrice).

a. Milieu Biologique

Shukla, et al [95] ont étudié le comportement passif des matériaux : titane pur CP, Ti-6Al-4V et Ti-13.4Al-29Nb, en fonction du temps d'immersion en milieu de Hank. Tous les alliages ont été spontanément passivés pendant l'immersion dans cet électrolyte. Les résultats potentiodynamiques indiquent que les courants de passivation ont le même ordre de grandeur. La susceptibilité à la

rupture du film passif formé à la surface de l'alliage Ti-13,4Al-29Nb est due au pourcentage élevé d'aluminium. Les études par spectroscopie d'impédance électrochimique ont indiqué une augmentation de la résistance du film passif avec la durée d'immersion.

Le comportement électrochimique de l'implant dentaire Ti-catégorie 2 a fait l'objet d'une étude réalisée par *Marino et al* [58] dans une solution tampon de phosphate (PBS) et, de compositions :

- ✓ Solution PBS à pH 6.8 (en g.l⁻¹) : NaCl : 8.77, Na₂HPO₄: 3.58, KH₂PO₄: 1.36. (Pour la croissance de l'oxyde) ;
- ✓ Salive artificielle à pH 6.9 (en g.l⁻¹) : NaCl : 0.4, KCl : 0.4, CaCl₂.H₂O : 0.79, NaH₂PO₄ : 0.69, Na₂S.9H₂O : 0.005, urée : 1.0. (Pour l'étude du processus de dissolution spontanée).

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent l'existence d'un film d'oxyde mince qui subit un processus de dissolution pendant les différentes périodes d'immersion. Cette observation a été confirmée par le comportement résistif et capacitif du film d'oxyde.

L'effet des ions de fluor sur le comportement passif de l'alliage Ti-6Al-4V dans la solution de Ringer's a été étudié par *Schmidt et al* [96]. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) se décale vers des valeurs plus négatives lorsque des ions fluor sont ajoutés. Les courbes de polarisation obtenues présentent un comportement actif-passif qui change avec la présence des ions fluor. Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique, obtenus en fonction du temps d'immersion à OCP, montrent un comportement presque capacitif et un large domaine de passivation qui s'étend au-delà de 3,5V.

En étudiant l'effet de la température, *Brustein et al* [97] ont montré que la rupture de la passivation et la propagation des piqûres dans le titane dans la solution Ringer's se produit avec l'augmentation de celle-la.

Wen-Wei et al [98] ont montré que l'alliage Ti-6Al-4V présente un comportement capacitif dans trois solutions biologiques : urine sérum et liquide synoviale (fluide d'articulation), en raison de la formation d'une couche d'oxydes. Dans la solution PBS, la densité de courant est très faible, mais, avec l'augmentation de la température, le film devient susceptible à la piqûration et à la rupture.

Le comportement électrochimique d'un nouveau biomatériau, le β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de Hank à 37°C par *Raman* [99]. Au potentiel de corrosion E_{corr} , le système présente une seule constante de

temps, traduite par la formation d'une seule couche de passivation. Par contre, à des potentiels supérieurs, il présente deux constantes de temps indiquant la formation de deux couches.

E. Pelaez-Abellan et al [100] ont étudié le comportement électrochimique du titane dans une solution physiologique à pH=7 dont la composition est (en g/l) : 8,74 NaCl ; 0,35 NaHCO₃ ; 0,06 Na₂HPO₄ ; 0,06 NaH₂PO₄ et pH = 7,0. Le titane présente un large domaine de passivation dû à la formation d'une couche compacte d'oxyde de TiO₂. Pour un potentiel appliqué supérieur à 3V, il y a formation de peroxyde instable TiO₃ et la couche a perdu de sa compacité.

Concernant le domaine médical, des biomatériaux à base de titane Ti-5Al-4V et Ti-6Al-4Fe ont été exposés en milieu physiologique de Ringer durant une longue durée d'immersion (10 000 heures) et comparés au titane pur en vue d'étudier leurs susceptibilités à la corrosion selon la variation du pH. Le titane et ses alliages ternaires ont montré une passivation spontanée dans la solution de Ringer à différents pH = 6,98, 4,35 et 2,5. Les spectres d'impédance montrent une seule constante de temps, typiquement pour un film d'oxyde compact et protecteur. La microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge ont permis d'affirmer que le titane et ses alliages ternaires ont une très bonne résistance à la corrosion en conditions fonctionnelles à long terme [84].

Relativement à la solution physiologique de Ringer, *Burstein et al* [97] ont bien montré l'effet de la température sur la corrosion par piqûres du titane. Les résultats montrent la rupture de la passivation et la propagation des piqûres avec l'augmentation de la température.

b. Influence des éléments d'addition

L'influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion du titane et d'implants biomédicaux à (Ti10Mo, Ti-10Mo-10Al, Ti-7Al-4.5V, Ti-5Al-4.5V et Ti-5Al-2,5Fe) dans des conditions physiologiques simulées ont été étudiés par *Gonzalez et al* [101]. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution de Ringer à pH =7.8 et à différents potentiels (E_{corr} , -650, -500, 0, +200 et +400 mV/SCE). Sous ces conditions, tous les alliages ont montré une passivation spontanée. Il est évident que molybdène, vanadium et fer ont amélioré la passivité et limité la corrosion dans la phase β de Ti, tandis qu'un enrichissement en aluminium de la phase α s'est avéré nuisible à la passivité et à la résistance à la corrosion du titane.

Le comportement électrochimique de plusieurs alliages à base de titane a été étudié dans une solution de Hank. 21 alliages ont été élaborés avec différentes concentrations massiques en aluminium et en fer ($0 < \text{Al} < 27 \%$, $0 < \text{Fe} < 25 \%$). Les mesures voltamétriques effectuées à une

vitesse de balayage de 5 mV/s montrent que parmi les alliages Ti_xAl_yFe , l'alliage Ti-7Al-4Fe résiste mieux à la corrosion par piqûres, avec un taux de corrosion le plus faible [102].

Karthegea et al [103] ont étudié le comportement électrochimique des alliages Ti-15Mo (TiMo) et Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), dans la solution de Hank. Le potentiel à circuit ouvert de TNTZ est plus noble que celui de TiMo. Les spectres de SIE obtenus pour TiMo ont montré une seule constante de temps pour tous les potentiels, indiquant une couche passive compacte. Cependant, l'alliage TNTZ a montré une seule constante de temps aux potentiels inférieurs ($E_{\text{équiet}}$, 0 mV) et deux constantes de temps aux potentiels 500 et 1000 mV, associées à la formation de deux couches [104].

Wang et al [105] ont étudié les avantages apportés par l'apatite préalablement formée à la surface de Ti-6Al-4V sur le comportement électrochimique dans une solution SBF. La spectroscopie d'impédance électrochimique a bien montré la formation du film d'oxyde à la surface de l'alliage non traité et la nucléation et la croissance de l'apatite sur Ti-6Al-4V chimiquement traité.

I.3.3 Comportement tribologique

I.3.3.1 AISI 316L

La microstructure et le comportement tribologique de l'acier duplex AISI 316L traité par une nitruration plasma à 673 K pendant 20 h et un revêtement ultérieur d'une couche de TiN ont été largement étudiés par *E. De Las Heras et al* [106]. Des tests d'usure ont été réalisés dans un tribomètre pion sur plan sous différentes charges (490, 1225 et 1960 N). Différents mécanismes d'usure ont été observés en fonction de la charge appliquée. A de faibles charges, la résistance à l'usure est améliorée de façon significative par le traitement duplex pendant le contact (glissement / rotation), c'est à dire que l'abrasion a été observé. Cependant, avec l'augmentation de la charge appliquée le mécanisme d'usure par délamination et par fatigue est apparu. Dans le cas des charges appliquées les plus élevées, le délaminage est le mécanisme d'usure principal observé dans les échantillons testés.

Le comportement en tribocorrosion de l'acier AISI 316LVM est exploré par des tests tribologiques et des analyses SEM/ EDS, réalisés par *Fatima Zivic* [107]. Les Mécanismes d'usure ont été étudiés dans trois milieux différents (glissement sec, Ringer et solution de Ringer contenant de PMMA), sous un glissement alternatif à des faibles charges. L'influence des particules de PMMA en vrac sur la corrosion et l'usure lors du glissement alternatif a été étudiée.

Les résultats ont montré que la présence des particules du ciment dans la solution de Ringer avait une influence néfaste sur l'usure. La corrosion par piqûres, caverneuse et sous contrainte (CSC) ont été observées sur tous les échantillons, en particulier à des faibles charges (100 mN). Le mécanisme d'usure était abrasif et assisté par la corrosion. La déformation plastique a été observée pour des charges élevées (250-1000 mN). La vitesse de glissement n'a montré aucune influence sur le taux d'usure.

L'objectif d'une étude réalisée par *Halit Dogan et al* [108] était de se concentrer sur le comportement au frottement et à l'usure d'un acier AISI 316L implanté et revêtu par N₂ et Zr et le comparer avec le substrat. En particulier, les aciers inoxydables étaient d'intérêt biomédical ; car souvent ils affichent un comportement tribologique pauvre qui peut être amélioré quand les aciers AISI 316L sont durcis en incorporant N₂, TiN et Zr qui forment une zone durcie à la surface. Les implantations ont été réalisées pour améliorer le coefficient de frottement ainsi que la résistance à l'usure de l'acier inoxydable.

Spedding et al [109] ont conçu un appareil pour étudier le comportement tribologique d'une prothèse totale de hanche en acier AISI 316L (tête fémorale). Le comportement a été évalué par mesure de la profondeur d'usure et par des examens microscopiques des surfaces usées. L'importance de l'état de surface adéquate de la tête fémorale est soulignée. Un modèle qualitatif est présenté pour expliquer la vitesse et l'usure observée. L'usure à long terme se situait dans une fourchette étroite qui correspondait à des résultats *in vivo*. Les essais ont indiqué que le polymère polyétheréthercétone (PEEK) avait des propriétés d'usure supérieures à celles d'UHMWPE.

Les propriétés mécaniques d'usure d'un biomatériau AISI 316L, produit par la métallurgie des poudres, ont été étudiées par *N. Kurgan et al* [110]. La poudre de l'acier AISI 316L a été pressée à froid à 800 MPa, puis frittée à 1200, 1250 et 1300°C pendant 30 minutes. Les microscopes optique et en transmission ont été utilisés pour caractériser la microstructure. Les propriétés mécaniques à la température ambiante ont été évaluées par des mesures de dureté et des tests d'impact. L'usure a été déterminée en utilisant le test d'usure pion-disque, et les résultats ont été évalués en fonction de la perte de masse. Les résultats indiquent que le temps, l'atmosphère et la température de frittage sont des paramètres importants qui influent sur le taux de porosité des matériaux produits par P/M. Le frittage à haute température permet d'éliminer des petits pores et produire des pores résiduels sphériques. Les résultats ont montré que l'usure de l'acier AISI 316L est modifiée en fonction de la charge et la température de frittage. Les pores sphériques dans les échantillons augmentent la résistance à l'usure. En outre, la réduction du taux de porosité améliore la totalité de leurs propriétés mécaniques.

Le comportement tribologique d'un couple de frottement AISI 316L (fritté)/Acier 100C6, sous des faibles charges a été étudié par *Junhu Meng* [111] en utilisant un tribomètre bille sur disque. Les résultats ont montré que le mécanisme de l'usure de l'acier dépendait fortement de la microstructure qui a été influencé par l'atmosphère de frittage. Les coefficients de frottement et les taux d'usure de l'acier inoxydable fritté dans le vide étaient inférieurs à ceux de l'hydrogène, en raison de la formation d'une phase de carbure dans l'ancienne matrice. La formation et la délamination de tribo-couche étaient le mécanisme d'usure dominant pour l'acier inoxydable fritté dans le vide.

La couche d'oxyde formée est composée de différents oxydes de fer favorables, tels que Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\lambda-Fe_2O_3$ et $FeOOH$, qui provoquent une usure modérée. Dans le cas de l'acier inoxydable fritté dans l'hydrogène, les surfaces usées ont été très rugueuses avec des débris d'usure très piégés. L'usure adhésive était le responsable du transfert de la matière de l'acier AISI 316L à l'acier 100C6, ce qui conduit à la transition de l'usure faible à l'usure forte.

a. Fretting-corrosion

Des études ont porté sur l'influence des protéines (solution d'albumine) dans des phénomènes de dégradation par fretting corrosion se produisant entre des vis et des plaques insérées dans le corps humain. Elles ont montré que les protéines réduisent la perte de masse, lors d'expériences de fretting sur des échantillons de Ti-6Al-4V et de Co-Cr. De plus, l'usure de ces échantillons est inférieure à celle d'échantillons d'acier inoxydable 316L [112].

Dans des solutions d'essais contenant des protéines, le pH a une influence sur l'usure de l'acier inoxydable 316L. Il se dégrade moins à pH basique qu'à pH acide. Par ailleurs, dans des solutions salines contenant des protéines, la proportion de nickel augmente comparativement à celle de chrome. Ce dernier, lors de la dissolution anodique, peut se trouver au degré d'oxydation (VI) ; il présente alors des dangers de toxicité beaucoup plus importants que le nickel. Toutefois, dans le sang, les cellules réduisent rapidement le chrome (VI) en chrome (III) [113, 114].

Des expériences de fretting corrosion ont été menées entre des échantillons d'acier inoxydable (vis et plaques servant à la consolidation des os, par exemple) dans une solution saline. Le potentiel libre des échantillons en contact diminue, ce qui montre une activation des surfaces dégradées. Les débris de corrosion observés lors d'explantation de prothèses sont dus au phénomène de fretting corrosion, comme montré précédemment. L'élément important est que les auteurs proposent qu'une corrosion caverneuse se développe dans le contact après qu'il s'est dégradées par fretting [115].

I.3.3.2 Alliage de titane

Le but d'une étude réalisée par *C. Met, et al* [116] était d'étudier le comportement tribologique d'un duplex revêtu avec une couche externe de diamant (SFGD), une couche intermédiaire de carbure du titane et une couche de diffusion du carbone, qui ont été déposées par PACVD sur Ti-6Al-4V. Les tests de frottement ont été menés dans un tribomètre pion-disque à l'ambiante dans une solution de Ringer et le sérum synthétique pour simuler des conditions d'usure *in vivo*, sous une vitesse de glissement de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ et d'une charge normale variant de 0,5 à 13 N.

Les échantillons de Ti-6Al-4V diamantés ont été utilisés comme des disques glissants contre des pions, qu'ont été fabriqués à partir du Ti-6Al-4V diamanté, Ti-6Al-4V et alliages Co-28Cr-6Mo, AISI 316L et UHMWPE. Pendant les essais de glissement, la profondeur d'usure a été mesurée et enregistrée en ligne. Après les essais, le taux moyen d'usure a été déterminé. Le coefficient de frottement et d'usure des différents matériaux permet de comparer leurs performances et de démontrer le potentiel des revêtements de (SFGD) pour applications biomécaniques.

La résistance à l'usure de Ti et Ti-6Al-7Nb pour l'application dentaire a été évaluée par *D. Iijima et al* [117]. Les éprouvettes ont été moulées en titane commercialement pur (classes CP-Ti2 et 3) et des lingots en Ti-6Al-7Nb, et soumises à un test d'usure simulant le modèle de charge occlusale. La résistance à l'usure a été évaluée par la perte de masse au cours de l'essai. L'alliage Ti-6Al-7Nb a exposé une perte de masse inférieure à celle de CP-Ti. En outre, l'observation au (SEM) a montré que la surface usée de Ti-6Al-7Nb est beaucoup plus lisse que celle de CP-Ti. Ces résultats indiquent que les pièces moulées en alliage Ti-6Al-7Nb peuvent être utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires.

Henriques et al [118] ont étudié l'évolution de la microstructure d'un alliage Ti-6Al-7Nb obtenu par la technique (*blended elemental BE*), Le pressage à chaud des éprouvettes a été effectué dans la plage de 700 à 1500°C avec une pression de compaction de 20 MPa et à une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. L'alliage a été caractérisé au MEB, XRD et des mesures de densité. Les résultats indiquent que l'homogénéisation de l'alliage est contrôlée par la diffusion et que les composés intermédiaires Ti/Al (TiAl et Ti₃Al) sont formés à des basses températures. Avec l'augmentation de la température, l'homogénéisation de l'alliage a eu lieu et (a grossi) sous forme de plaque d'une structure α , la phase intergranulaire β s'est trouvée dans la microstructure à des températures supérieures à 1300°C. Les variables de processus ont été définis en vue de réduire au minimum les interstitiels (C, O et N) et d'éviter la croissance intensive des grains.

L'analyse d'usure et de fretting en torsion de Ti-6Al-7Nb non traité et traité par l'implantation plasma, avec de l'azote gazeux (N_2) a été l'objet d'une étude réalisée par *Zhen-Bing Cai, et al* [119], les tests ont été réalisés dans un banc d'essai de fretting en torsion par une bille de Zr_2O dans des conditions physiologiques simulées (solution de sérum). Les résultats indiquent que l'implantation ionique peut améliorer la résistance à l'usure par fretting torsional. Le mécanisme d'endommagement empêché par la couche d'implantation sur l'alliage Ti-6Al-7Nb est une combinaison de l'usure par oxydation, de délamination et à d'usure abrasive. Une augmentation de la concentration d'implantation ionique empêche le détachement par le délaminage.

Une étude a été faite par *C. Allen et al* [120] pour évaluer le comportement à l'usure d'UHMWPE (non traitée et traitée par l'implantation ionique), qui glisse contre (Ti-6Al-4V), sur un tribomètre pion-disc. Les résultats ont montré que la présence d'une lubrification et une surface lisse était nécessaire pour maintenir un taux d'usure faible de l'UHMWPE. Le mécanisme «usure zéro» a été observé lors du glissement de UHMWPE traitée contre une surface lisse ($R_a = 0,03 \mu m$) de surface oxydée du Ti-6Al-4V implanté avec l'azote sous une lubrification par l'eau.

L'objet d'une étude réalisée par *Jun Komotori et al* [121] était de clarifier le mécanisme d'endommagement de Ti-6Al-4V pour différents taux de grattage, sous une action conjuguée de la corrosion et à l'usure. Pour cela, ils ont développé un nouveau système (tribo-corrosion), avec une attention particulière sur l'influence de taux d'usure sur le comportement de repassivation. Deux tests ont été réalisés : l'une était la mesure de l'OCP et l'autre était le test de R_p sous une action simultanée de l'usure. Une transition de l'usure abrasive à l'usure adhésive a été observée avec l'augmentation des taux de grattage. Les résultats ont montré que le Taux grattage élevé empêche la régénération des films passifs sur les surfaces usées, ce qui entraîne une génération relativement grandes de piqûres de corrosion et un changement dans le mécanisme d'usure. Ces résultats suggèrent que le taux de grattage a été un facteur important qui influe sur le processus d'endommagement.

Dans un travail réalisé par *Ohidul et al* [122], le comportement tribologique des alliages (Ti-6Al-4V et Ti-24Al-11Nb) soumis à l'usure par glissement sec contre un acier trempé, à été évalué à l'aide d'un tribomètre (pion sur plan) sous une charge normale varié de (15 à 45 N) et à une vitesse de glissement de $1,88 \text{ ms}^{-1}$. À l'équilibre, il a été démontré que Ti-24Al-11Nb avait une plus grande résistance à l'usure, environ 48 fois celle de l'alliage Ti-6Al-4V testé sous une charge de 45 N. Le délamination sévère s'est trouvé responsable de la faible résistance à l'usure du Ti-6Al-4V. Dans le cas de Ti-24Al-11Nb, deux mécanismes d'usure ont été constatés : le

délamination avec une faible sévérité et l'usure oxydative. Les auteurs pensaient que la capacité de Ti-24Al-11Nb pour former une couche d'oxyde protectrice pendant l'usure se traduit par les faibles taux d'usure dans cet alliage.

Le comportement tribologique d'un alliage Ti-6Al-4V, lors d'un glissement alternatif linéaire contre l'alumine, dans un nano tribomètre (bille-sur-plan) a été étudié par *F. Zivic et al* [123]. Des expériences ont été menées par glissement dans une solution de Ringer, dans une plage de charges (100-1000 mN) à des vitesses (de 4 à 12 mm.s⁻¹). Le comportement tribologique des couples a été étudié par l'analyse des courbes du coefficient de frottement dynamique et de COFrms. L'analyse mathématique de ces courbes fournit une explication supplémentaire sur la valeur calculée de COFrms et permet de déterminer plus facilement les différentes périodes de glissement, qui étaient fortement liées à des mécanismes d'usure.

C. Liu et al [124] ont montré que Ti-6Al-4V ne possède pas de bonnes propriétés tribologiques, notamment en milieu aqueux, problématique de tribocorrosion. Souvent, il est nécessaire de déposer un revêtement tel TiN pour améliorer sa résistance à la corrosion.

Aravind et al [125], en se référant aux mesures de frottement et aux observations microscopiques, ont montré les avantages apportés par le traitement de nitruration par plasma sur le comportement tribologique et surtout le frottement adhésif de l'alliage Ti-6Al-4V. L'efficacité de ce traitement offre une bonne résistance de cet alliage contre le dommage et la fatigue lors du contact de l'implant de la hanche avec l'os.

I.4 CONCLUSION

Nous avons reporté dans ce chapitre, quelque uns des aspects généraux ayant trait aux prothèses totales de hanches et leurs problèmes ; les différents biomatériaux ont été brièvement recensés. A fin de choisir les paramètres opératoires et les conditions de travail, une brève synthèse bibliographique à été effectuée sur les travaux de recherches réalisées sur le comportement électrochimique et tribologiques des aciers AISI 316L et des alliages à base de titane. L'utilisation de ces derniers dans le corps humain, nécessite à un contrôle sévère aussi bien dans leur fabrication que dans leur utilisation. Le fretting, la corrosion, le frottement et l'usure sont des facteurs conduisant à l'explantation de prothèses de hanche d'où la diminution de la durée de vie de l'implant. Le fonctionnement de l'articulation coxo-fémorale, les zones sensibles à la dégradation et leur problèmes à été bien détaillé.

La plupart des études présentées dans cette synthèse portent sur la caractérisation tribologique et électrochimique de ces derniers dans différentes conditions sous l'action de la force appliquée, du milieu agressif ou bien sous l'action conjuguée de ces deux facteurs à la fois.

Compte tenu des éléments dégagés dans cette revue bibliographique, le cheminement de notre travail s'appuiera sur la caractérisation métallurgique, électrochimique et tribologique de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb, sous différents conditions de charge et de vitesse ; trois vitesses (1, 15 et 25 mm.s⁻¹) et trois charge normales (3, 6 et 10 N) ont été choisies ce que nous permettra de tester neufs conditions différentes pour évaluer le comportement tribologique d'une part, et un choix de trois milieux physiologiques similaires au corps humains 9 g.l⁻¹ NaCl, PBS et une solution de Hank pour évaluer le comportement électrochimique, d'autre part.

I.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Caisse nationale d'assurance maladie des professions indépendantes, Contrôle d'un acte de spécialité réalisé en cliniques privées, *"la chirurgie de la prothèse de hanche"*. 29-32 (2002), 5-8. <http://www.canam.fr/docs/2f0--er-hanche.php>.
- [2] A.S. Loir, *"Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables"*, Thèse, université Saint-Etienne (2004).
- [3] P.H. Vallotton, *"Prothèse totale de hanche : Intégration du processus de soins et rôle des matériaux"*, Symbiose Orthopédie SA, Yverdon-les-Bains ; Cours EPFL Biomatériaux. (21.11.2008).
- [4] J. Geringer, *"Fretting-corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques"*, Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2005).
- [5] *"Prothèses Totales Primaires De La hanche"*. Evaluation Du Choix De La Prothèse et Des Techniques Opératoires octobre 2001 Agence Nationale d'accréditation et d'évaluation en Santé ; Service évaluation des technologies ; Service évaluation économique.
- [6] J. Thanner, *"The acetabular component in total hip arthroplasty. Evaluation of different fixation principles"*, Acta Orthopaedica Scandinavica. 70 (286) (1999), 1-41.
- [7] H. Migaud, J. Girard, O. May, M. Soenen, et al, *"Les arthroplasties de hanche aujourd'hui : principaux matériaux, voies d'abord"*, Revue du Rhumatisme. 76 (2009), 367-373.
- [8] H. Malehau, P. Herberts, T. Eisler, G. Garellick, et al, *"The Swedish total hip replacement register"*, The Journal of Bone and Joint Surgery. 84 (2002), 2-20.
- [9] A.S. Greenwald, J.P. Garino, *"Alternative bearing surfaces: The good, the bad, and the ugly"*, The Journal of Bone and Joint Surgery. 83 (2001), 68-72,
- [10] A. Lopez, *"Etude des phénomènes physico-chimiques d'un contact céramique-métal soumis à des sollicitations mécaniques en environnement corrosif"*, Thèse, ENSMSE. (1992), n°63T.
- [11] Norme ISO 14242-1, *"Loading and displacements parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test"*, Implants for surgery - Wear of total prostheses. Part 1 (2002).
- [12] T. Gruen, G.Mc Neice, H.C. Amstutz, *"Modes of failures of cemented stem type femoral components: a radiographic analysis of loosening"*, Clinical Orthopaedics. 141 (1979), 17-27.
- [13] F. Langlais, *"Prothèses articulaires : facteurs biologiques et mécanismes de tolérance"*, Conférences d'enseignement, cahiers d'enseignement de la SOFCOT n°19, Expansion scientifique française, Paris, (1983).
- [14] A. Grill, *"Diamond-like carbon : state of the art"*, Diamond and Related Materials. 8 (1999), 428-434.
- [15] M. Tiainen, *"Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications"*, Diamond and Related Materials. 10 (2001), 153-160.
- [16] A. Milles, *"Les biomatériaux propriétés, applications et perspectives"*, Mémoire d'ingénieur d'état Université de Batna. (2007).

- [17] G. Texier, *"Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales des alliages à base de titane à destination biomédicale"*, Thèse, INSA de Rennes. N° D 05-20 (2005).
- [18] Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li et V.E. Gjunter, *"Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure"*, Acta Materialia. 48 (2000), 3895-3904.
- [19] H.J. Breme, *"Surface Modification and Tailoring"*, Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons. (1998), 153-176.
- [20] S.G. Steinemann, *"Surface reaction of titanium in living tissue. Surface performance of titanium"*. TMS, (1997), 33-41.
- [21] N. Passuti, M. Baquey, M. Guillot, M. Reach, *"Les biomatériaux"*, Fondation pour la recherche médicale. (2000), 1. www.frm.org.
- [22] C. Wirth, *"Influence de l'état de surface de l'alliage nickel-titane sur le comportement cellulaire"*. Mémoire magister Présenté dans Ecole pratique des hautes études sciences de la Vie et de la Terre (2004).
- [23] A. Blaga, *"Propriétés et comportement des matières plastique"*, Archivé CBD-157-F http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/cbd/cbd157_f.html.
- [24] H.F. Hildebrand & J.C. Hornez, *"Biological response and biocompatibility"*, Metals as Biomaterials. éd. Wiley and Sons. (1998), 265-290.
- [25] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou, C. Hamonet, *"Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables"*, Proceedings du Colloque Mécano-Transduction. (2000), 123-130.
- [26] H.J. Breme, V. Biehl et J.A. Hielsen, *"Metals and implants"*, Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons. (1998), 36-71.
- [27] B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, *"Titane et alliages de titane"*, Techniques de l'Ingénieur. M 557 (1976).
- [28] R. Tricot, Matériaux et Techniques. 1-2 (1988), 47.
- [29] J.A. Planell, F.J. Gil, *"Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials"*, Anales de Química Int. E d. 93 (1997), 17-21.
- [30] K. Wang, L. Gustavson et J. Dumbleton, *"Low modulus, high strength, biocompatible alloy for medical implants"*, Titanium Science and Technology. 92 (1993), 2697-2704.
- [31] Y.V. Murty, *"Use of stainless steels in medical applications"*, in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA. (2004), 289-293.
- [32] J.H. Qiu, *"Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys"*, Surface and Interface Analysis. 33 (2002), 830-833.
- [33] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *"Les aciers inoxydables"*, Eds Les Ulis : Editions de physique, France. (1990).
- [34] D. Jenkinson, *"Stainless steel : The importance of being smooth and passive"*, Corrosion Materials. 27 (2002), 10-13.

- [35] H. Blehaut, D. Gognau, P. Flahaut, L. Khouchaf et al., *"Characterization of the effects of grinding on residual stresses"*, Material Science Forum. (2002), 179-184.
- [36] R.M. Pilliar, *"Metals and orthopaedics implants - Past successes, present limitations, futur challenges"*, Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA. (2004), 8-22.
- [37] C.-O.A. Olsson, D. Landolt, *"Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth"*, Electrochimica Acta. (2003), 48-55.
- [38] J.L. Gilbert, Z. Bai, j. Beringer, S. Megremis, *"The dynamics of oxide films on metallic biomaterials"*, Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA. (2004), 139-143.
- [39] V.S. Muralidharan, *"Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals, a review"*, Corrosion Review. 21 (2003), 327-347.
- [40] K. Rohly, N. Istephaneous, A. Belu, D. Untereker, et al., *"Effect of time, temperature and solution composition on the passivation of 316L stainless steel for biomedical applications"*, Materials Sciences Forum. (2003), 3017-3022.
- [41] M. Mozetic, *"Discharge cleaning with hydrogen plasma"*. Vacuum, 61 (2001), 367-371.
- [42] W. Graff, M. Matson, *"Rf and microwave plasma for resist and post-etch polymer removal"*, Solid State Technol. (2001), 37-42.
- [43] A. Rossi, B. Elsemer, G. Hähner, M. Textor, *"Spencer, XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steel"*, Surface and Interface Analysis. 29 (2000), 460-467.
- [44] C. Trépanier, A.R. Pelton, *"Effect of strain on the corrosion resistance of nitinol and stainless steel in simulated physiological environment"*, Materials and processes for medical devices conference", Anaheim, Calif. USA. (2004), 176-179.
- [45] J.C. Wataha, N.L. O'Dell, B.B. Singh, M. gahazi, et al., *"Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo"*, Biomedical and Materials Research. 58 (2001), 537-544.
- [46] M. Uo, F. Watari, A. Yaokoyama, H. Matsuno, et al., *"Tissue reaction around metal implants observed by X-ray scanning analytical microscopy"*, Biomaterials. 22 (2001), 677-685.
- [47] U. Hillen, M. Haude, R. Erbel, *"Contact allergies to metal components of the 316L steel in patients with coronary heart disease"*, Mat.-wiss. u. Werkst off tech. 33 (2002), 747-750.
- [48] U. Hillen, M. Haude, R. Erbel, M. Goos, *"Evaluation of metal allergies in patients with coronary stents"*, Contact Dermatitis. 47 (2002), 353-356.
- [49] N. Hallab, J.J. Jacobs, J. Black, *"Hypersensitivity to metallic biomaterials: A review of leukocyte migration inhibition assays"*, Biomaterials. 21 (2000), 1301-1314.
- [50] K.S. Kasprzak, F.W. Sunderman, K. Salnikow, *"Nickel carcinogenesis"*, Mutation Research. 533, (2003) 67-97.
- [51] L. Kanerva, R. Jolanki, T. Estlander, A. Savela, *"Incidence rates of occupational allergic contact dermatitis caused by metals"*, Contact Dermatitis. 11 (2000), 155-160.

- [52] A. Gimenez-Arneau, "Metal-induced generalized puriginous dermatitis and endovascular surgery", *Contact Dermatitis*. 43 (2000), 35-40.
- [53] A. Yamamoto, R. Honma, A. Tanaka, M. Sumita, "Generic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines", *Biomedical and Materials Research*. 47 (1999), 396-403.
- [54] S.D. Cook, G.J. Gianoli, A.J. Clemow, R.J.Haddad, "Fretting corrosion in orthopaedic alloys", *Biomaterials, medical devices, and artificial organs*. 11 (1983-1984), 281-292.
- [55] C. Leinenbach, C. Fleck, D. Eifler, "The cyclic deformation behaviour and fatigue induced damage of the implant alloy Ti-6Al-7Nb in simulated physiological media", *International Journal of Fatigue*. 26 (2004), 857-864.
- [56] S. Gokul, Lakshmi, V. Raman, N. Rajendran, M. Babi, et al, "In vitro corrosion behaviour of plasma nitrated Ti-6Al-7Nb orthopaedic alloy in Hank's solution", *Science and Technology of Advanced Materials*. 4 (2003), 415-418.
- [57] N.T.C. Oliveira, E.A. Ferreira, L.T. Duarte, S.R. Biaggio, et al., "Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys", *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 2068-2075.
- [58] C- E.B. Marino, L-H.Mascaro, "E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media-Dissolution process of the oxide barrier", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 568 (2004), 115-120.
- [59] Maan A, Kenneth G. Conroy, Anna M. Fenelon, Sinead T. Farrell, Carmel B. Breslin, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials", *Biomaterials*. 22 (2001), 1531-1539.
- [60] L. Hjiyej Andaloussi, N. Habti, T. Aboussaouira, J. Mitalane, "Etude de la cytotoxicité de l'acier inoxydable AISI 316L sur culture de myélomes de souris", *Biologie & Santé*. 6 (1) (2006).
- [61] A.I. Almarshad, D. Jamal, "Electrochemical investigations of pitting corrosion behavior of type UNS S31603 stainless steel in thiosulfate-chloride environment", *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004), 67-70.
- [62] S. Raghuvir, Narendra B. Dahotre, "Tribology of laser modified surface of stainless steel in physiological solution", *Journal of Materials Science*. 40 (2005), 5619-5626.
- [63] C. Carboni, P. Peyre, G. Beranger, C. Lemaitre, "Influence of high power diode laser surface melting on the pitting corrosion resistance of type 316L stainless steel", *Journal of Materials Science*. 37 (2002), 3715-3723.
- [64] S. El Messki, "Etude des mecanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L a haute temperature (700-1300°C).influence du mode d'introduction du lanthane et du cerium. protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse", thèse de U.F.R. N°539 N° d'ordre : D.U. 1765.
- [65] H. Chaouki, A. Chtaini, A. El Bouadili, "Résistance à la corrosion des alliages utilisés comme implants en milieu biologique", *Journal of Biologie & Santé*. 6 (1) (2006), 233-237.
- [66] C. Valero, A.I. Munoz, "Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids", *Corrosion Science*. 50 (7) (2008), 1954-1961.

- [67] K. Seah et X. Chen, "A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium", *Corrosion Science*. 34 (11) (1993), 1841-1851.
- [68] T. Mourae Silva, J. Monteiro, M. Ferreira & J. Vieira, "Corrosion behavior of AISI 316L stainless steel alloys in diabetic serum", *Clinical Materials*. 12 (1993), 103-106.
- [69] 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 (2011), 3262-3272.
- [70] M. Conradi, M. Schön, A. Kocijan, M. Jenko, "Surface analysis of localized corrosion of austenitic 316L and duplex 2205 stainless steels in simulated body solutions", *Materials Chemistry and Physics*. 130 (2011), 708-713.
- [71] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz, "Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids", *Corrosion Science*. 50 (2008) 1954-1961.
- [72] Y. Tang, S. Katsuma, S. Fujimoto, Sachiko Hiromoto, "Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures", *Acta Biomaterialia*. 2 (2006), 709-715.
- [73] Y. Okazaki, E. Gotoh, "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro", *Biomaterials*. 26 (2005), 11-21.
- [74] P. Kern, P. Schwaller, J. Michler, "Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants : Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties", *Thin Solid Films*. 494 (2006), 279-286.
- [75] Y. Khelfaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, "Electrochemical characterization of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel", *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006), 4523-4529.
- [76] I. Gurappa, "Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions", *Materials Characterization*. 49 (2002), 73-79.
- [77] M. A. Khan, R. L. Williams, D.F. Williams, "The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions", *Biomaterials*. 20 (1999), 631-637.
- [78] A.K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, "Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti-6Al-4V in simulated body fluid conditions", *Journal of Alloys and Compounds*. 389 (2005), 144-152.
- [79] S. Luiz, S. Wolyneec, I. Costa, "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques", *Electrochemical Acta*. 51 (2006), 1815-1819.
- [80] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, "In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment", *Biomaterials*. 17 (1996), 2117-2126.
- [81] Z Cai, T Shafer, I Watanabe, M E. Nunn, "Electrochemical characterization of cast titanium alloys", *Biomaterials*. 24 (2003), 213-218.
- [82] L. Thair, U. Kamachi, N. Bhuvaneshwaran, K.G.M. Nair, et al., "Nitrogen ion implantation and in vitro corrosion behavior of as cast Ti-6Al-7Nb alloy", *Corrosion Science*. 44 (2002) 2439-2457.

- [83] S. Gokul Lakshmi, S. Tamilselvi, N. Rajendran, M.A.K. Babi, "*Electrochemical behaviour and characterisation of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta orthopaedic alloy in Hanks solution*", Surface and Coatings Technology. 182 (2004) 287-293.
- [84] M.V. Popa, I. Demetrescu, E. Vasilescu, P. Rob, et al, "*Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids*", Electrochimica Acta. 49 (2004), 2113-2121.
- [85] A-W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen, "*Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions*", Electrochimica Acta. 47 (2002), 1913-1923.
- [86] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, "*Corrosion behaviour of Ti6Al7Nb and Ti6Al4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy*", Electrochimica Acta. 52 (2006), 839-846.
- [87] F. Contu, B. Elsener, H. Bohni, "*Serum effect on the electrochemical behaviour of titanium, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys in sulphuric acid and sodium hydroxide*", Corrosion Science. 46 (2004), 2241-2254.
- [88] B. Sing Ng, Ingegerd Annergren, Andrew M. Soutar, K.A.Khor, Anders E.W. Jarfors, "*Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement*", Biomaterials. 26 (2005), 1087-1095.
- [89] R. Narayanan, S.K. Seshadri, "*Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V*", Corrosion Science. 50 (2008), 1521-1529.
- [90] V. Raman, S. Tamilselvi, N. Rajendran, "*Electrochemical impedance spectroscopic characterization of titanium during alkali treatment and apatite growth in simulated body fluid*", Electrochimica Acta. 52 (2007), 7418-7424.
- [91] M.E.P. Souza, M. Ballester, C.M.A. Freire, "*E.I.S characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential*", Surface & Coatings Technology. 201 (2007), 7775-7780.
- [92] M. Amparo, Gallardo-Moreno, Miguel A. Pacha-Olivenza, Laura Saldan~a, Ciro, "*In vitro biocompatibility and bacterial adhesion of physico-chemically modified Ti6Al4V surface by means of UV irradiation*", Acta Biomaterialia. 5 (2009), 181-192.
- [93] I. Gurrappa, D-V. Reddy, "*Characterization of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions*", Journal of Alloys and Compounds. 390 (2005), 270-274.
- [94] Y.Z. Huang, D-J. Blackwood, "*Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at 136 different sweep rates*", Electrochimica Acta. 51 (2005), 1099-1107.
- [95] A.K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, "*Properties of passive film formed on CP titanium, Ti6Al4V and Ti13.4Al29Nb alloys in simulated human body conditions*", Intermetallics. 13 (2005), 631-637.
- [96] A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, "*Effect of fluoride ions on Ti6Al4V alloy passivation in lactated Ringer's serum*", Materials Research. 6 (2) (2003), 126-133.
- [97] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, "*The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution*", Biomaterials. 26 (2005), 245-256.

- [98] R. Wen-Wei Hsu, C.C. Yang, C.A. Huang, Y.S. Chen, "*Investigation on the corrosion behavior of Ti6Al4V implant alloy by electrochemical techniques*", *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004), 269-278.
- [99] V. Raman, S. Nagarajan, N. Rajendran, "*Electrochemical impedance spectroscopic characterisation of passive film formed over β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy*", *Electrochemistry Communications*. 8 (2006), 1309-1314.
- [100] E. Pelaez-Abellan, L. Rocha-Sousa, W.D. Muller, A.C. Guastaldi, "*Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution*", *Corrosion Science*. 49 (2007), 1645-1655.
- [101] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, "*Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications*", *Electroanalytical Chemistry*. 471 (1999), 109-115.
- [102] Natalia V. Pimenova, Thomas L. Starr, "*Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method*", *Electrochemical Acta*. 51 (2006), 2042-2049.
- [103] M. Karthega, V. Raman, N. Rajendran, "*Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution*", *Acta Biomaterialia*. 3 (2007), 1019-023.
- [104] M.F. Lopez, J.A. Jimenez, A. Gutierrez, "*Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys*", *Electrochimica Acta*. 48 (2003), 1395-1401.
- [105] C.X. Wang, M. Wang, X. Zhou, "*Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy : an electrochemical impedance spectroscopy study*", *Biomaterials*. 24 (2003), 3069-3077.
- [106] E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, et al., "*Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel ; microstructure and tribological behavior*", *Surface & Coatings Technology*. 202 (2008), 2945-2954.
- [107] F. Zivic, M. Babic, N. Grujovic, S. Mitrovic, et al., "*Influence of loose PMMA bone cement particles on the corrosion assisted wear of the orthopedic AISI 316LVM stainless steel during reciprocating sliding*", *Wear*. 300 (2013), 65-77.
- [108] Halit Dogan, Fehim Findik, Omer Morgul, "*Friction and wear behavior of implanted AISI 316L SS and comparison with a substrate*", *Materials and Design*. 23 (2002), 605-610.
- [109] E.P.J. Watters, P.L. Spedding, J. Grimshaw, J.M. Duffy, et al., "*Wear of artificial hip joint material*", *Chemical engineering journal*. 112 (2005), 137-144.
- [110] N. Kurgan, Y. Sun, B. Cicek. "*Production of 316L stainless steel implants materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties*", *Chinese Science Bulletin*. 57 (2012), 1873-1878.
- [111] J. Meng, N.H. Loh, B. Tay, G. Fu, S. Beng Tor, "*Tribological behavior of 316L stainless steel fabricated by micro powder injection molding*", *Wear*. 268 (2010), 221-228.
- [112] C.N. Kraft, B. Burian, O. Diedrich, M.A. Wimmer, "*Implications of orthopedic fretting corrosion particles on skeletal muscle microcirculation*", *Materials Science: Materials in Medicine*. 12 (2001), 1057-1062.

- [113] K. Meritt, S.A. Brown, "*Effect of proteins and pH on fretting corrosion and metal ion release*", Biomedical Materials Research. 22 (1988), 111-120.
- [114] K. Meritt, S.A. Brown, "*Release of hexavalent chromium from corrosion of stainless steel and cobalt-chromium alloys*", Biomedical Materials Research. 29 (1995), 627-633.
- [115] S.A. Brown, J.P. Simpson, "*Crevice and fretting corrosion of stainless-steel plates and screws*", Biomedical Materials Research. 15 (1981), 867-878.
- [116] C. Met, L. Vandembulcke, and M.C. Sainte Catherine, "*Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy*", Wear. 255 (2003), 1022-1029.
- [117] D. Iijima, T. Yoneyama, H. Doi, H. Hamanaka, N. Kurosaki, "*Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses*", Biomaterials. 24 (8) (2003), 1519-24.
- [118] V.A.R. Henriques, H.R.Z. Sandim, G.C. Coelho, C.R.M. da Silva, "*Microstructural evolution during hot pressing of the blended elemental Ti-6Al-7Nb alloy*", Materials Science and Engineering. A347 (2003), 315-324.
- [119] Z. Cai, G. Zhang, Y. Zhu, M. Shen, L. Wang, et al., "*Torsional fretting wear of a biomedical Ti6Al7Nb alloy for nitrogen ion implantation in bovine serum*", Tribology International. 59 (2013), 312-320.
- [120] C. Allen, A. Bloycet et T. Bellt, "*Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a surface modified titanium alloy Ti-6Al-4V*", Tribology International. 29 (6) (1996), 521-534.
- [121] J. Komotori, N. Hisamori, Yosuke Ohmori, "*The corrosion/wear mechanisms of Ti-6Al-4V alloy for different scratching rates*", Wear. 263 (2007), 412-418.
- [122] Md. Ohidul Alam, A.S.M. Haseeb, "*Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel*", Tribology International. 35 (2002), 357-362.
- [123] F. Živić, M. Babić, S. Mitrović, P. Todorovi, "*Interpretation of the friction coefficient during Reciprocating Sliding of Ti-6Al-4V Alloy against Al₂O₃*", Tribology in industry. 33 (1) (2011), 415-421.
- [124] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, "*Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti6Al4V artificial hip joints*", Surface and Coatings Technology. 163-164 (2003), 597-604.
- [125] A.Vadiraj, M. Kamaraj, "*Effect of surface treatment on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys*", Tribology International. 40 (2007), 82-88.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II INTRODUCTION

Le contexte de l'étude a été présenté dans la première partie. Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation métallurgique et tribologique telles que : Microscope optique, Microscope électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Potentiostat/Galvanostat (études électrochimiques), Microduromètre (profil de microdureté sur le substrat), Rugosimètre en deux et trois dimensions, et enfin usure en contact plan, linéaire et alternatif avec et sans lubrification.

II.1 CARACTERISATION METALLURGIQUE

II.1.1 Matériaux étudiés

Les matériaux utilisés dans cette étude sont :

- a) Un acier inoxydable austénitique (*AISI 316L*) correspondant à la norme AFNOR Z3CND17-12-02, Européenne X2CrNiMo17-12-02 et Américaine (AISI).
- b) Un alliage à base de titane (*Ti-6Al-7Nb*) : Les alliages de titane peuvent être composés de deux phases α et β en certaines proportions. On trouve ainsi des alliages contenant exclusivement de la phase α ou de la phase β , mais généralement ils sont composés d'un mélange de ces deux phases, depuis les alliages quasi α qui contiennent une faible teneur de phase β ($< 5\%$) jusqu'aux alliages quasi β (25 à 35 % de phase β) en passant par les alliages $\alpha + \beta$ (5 à 20 % de phase β) [1, 2]. L'addition d'éléments au titane va permettre de stabiliser une de ces deux phases et/ou de modifier la température de transformation de α en β . Il existe des éléments dits alphasènes qui favorisent la phase α en augmentant la température de transformation de α en β (O_2 , N_2 , B, C, Al) ou au contraire, des éléments bêtagènes qui élargissent le domaine de stabilité de la phase β en diminuant la température de transus β (H, Mo, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si).

L'alliage de titane étudié dans ce travail de thèse est le Ti-6Al-7Nb, qui est le principal alliage de titane rencontré dans l'industrie médicale. Le tableau IV-1 indique la proportion d'éléments d'addition composant l'alliage Ti-6Al-7Nb. C'est un alliage de type $\alpha + \beta$. L'ajout d'aluminium augmente la dureté de l'alliage et sa résistance à l'oxydation mais sert aussi à stabiliser la phase α . Le vanadium (dans les alliages de Ti-6Al-4V) est quant à lui un élément bêtagène qui sert à stabiliser la phase β et à abaisser la température de transus β . Dans le diagramme de phases de l'alliage Ti-6Al-7Nb pour un pourcentage de niobium fixé à 7 %, on remarque que cet alliage est composé de phase α et β pour un pourcentage massique de 6 % de

aluminium. Néanmoins, une phase γ (TiAl) peut apparaître si l'alliage est élaboré à basse température, ce qui peut modifier les propriétés mécaniques du matériau [3].

c) Une *céramique alumine* sous forme de plaque. La céramique ici est utilisée à titre de comparaison avec l'acier inoxydable AISI 316L et l'alliage de Ti-6Al-7Nb.

Nous avons récupéré ces matériaux sous forme de tiges fémorales destinées à l'usage biomédical. (Fig. II-1) qui ont été découpées et usinées en petits échantillons, pour la :

- ✓ Caractérisation métallurgique ;
- ✓ Caractérisation électrochimique ;
- ✓ Caractérisation tribologique.

La taille et la forme des échantillons :

- ✓ Echantillons de corrosion de forme circulaire de 0,56 et 0,8 cm² pour l'acier AISI 316L et pour le Ti-6Al-7Nb respectivement ;
- ✓ Echantillons de tribologie de forme rectangulaire de 25 mm de longueur, 15 mm de largeur et 12 mm de hauteur.

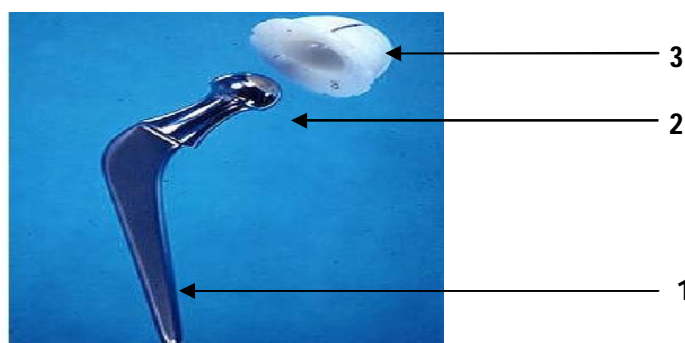


Figure II-1 : Prothèse totale de hanche, 1- la tige qui s'intègre dans le fémur, 2- la tête de fémur qui se fixe sur la tige, 3- la cupule qui s'intègre dans le bassin et permet la rotation de la tête de fémur.

II.1.2 Techniques de caractérisation

II.1.2.1 Analyse chimique

L'analyse spectrale a été effectuée à l'aide d'un spectromètre : SPECTROLAB (Fig. II-2). L'appareil d'essai permet l'évaporation du matériau de l'échantillon via une décharge destructive, les atomes et les ions libérés sont alors excités et émettent de la lumière, celle-ci est dirigée dans le système optique et mesurée à l'aide de la technique PMT (Photomultiplicateur : modules des tubes électroniques photosensible), il convertit la lumière en charge électrique.

Tableau II-1 : Caractéristiques du spectromètre.

Désignation	Valeurs
Connexion électrique	23V, 50/60 Hz
Plage de température	+ 10 à 30°C
Plage de l'humidité de l'aire	20 à 80 %
Pression d'alimentation de l'argon	20 bars
Pression d'entrée de l'argon	7,0 bars
Qualité de l'argon	99.998 % Argon

**Figure II-2** : Spectromètre SPECTROLAB utilisé pour l'analyse chimique.

II. 1.2.2 Analyse métallographique

a) Le polissage mécanique

La métallographie nécessite un polissage mécanique et une attaque chimique. Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers (SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0,1 μm) ont été déposées. Après le polissage, Les échantillons sont tous nettoyés par immersion dans un bain ultrasonique (l'eau distillée) afin d'éliminer les oxydes, puis séchés à l'air chaud après avoir rincés avec un solvant volatil (alcool).

Après le polissage, les échantillons sont attaqués chimiquement et électrolytiquement pour révéler la structure, notamment les joints de grains. La composition des réactifs d'attaque ainsi que les conditions sont les suivantes :

➤ AISI 316L

- ✓ *Attaque électrolytique* : les conditions de l'attaque électrolytique sont l'acide oxalique 4 %, la température ambiante, le voltage = 0,4 V, l'ampérage = 6 A ;
- ✓ *Attaque chimique* : Solution avec (1 part de HF, 2 parts HNO₃ et 3 parts de H₂O).

➤ Ti-6Al-7Nb

Le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique dans une solution HF/HNO₃ dont l'efficacité dépend de la composition du mélange (les ions fluorures étant les seuls à pouvoir attaquer le titane). Pour notre alliage de titane $\alpha + \beta$, l'attaque est effectuée par immersion dans un mélange :

- ✓ Le premier réactif HF/HNO₃ équimolaire à 5%-5% dans de l'eau distillée (réactif de Kroll) ;
- ✓ Le deuxième réactif 3 ml d'HF, 6 ml de HNO₃ et 100 ml H₂O, pour 10 secondes.

➤ Céramique : sans attaque

c. Observation métallographique

L'observation est assurée par un microscope optique type {LEIKA DMLM} assisté par un micro ordinateur, l'image transmise par une caméra vidéo CCD type {KAPPA}.

II. 1.2.3 Profil de microdureté

a. Principe

Le principe de l'essai de microdureté consiste à appliquer un indenteur de forme connue (bille, cône ou pyramide) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastique et plastique dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle persiste. Le nombre de dureté est calculé par le rapport entre la charge appliquée (P) et une surface représentative de l'empreinte (A). La relation générale s'écrit :

$$H = \frac{P}{A} \dots\dots\dots (II-1)$$

b. Condition et appareillage

Dans notre cas et afin d'effectuer le profil de microdureté, nous avons utilisé un microduromètre de type *Zwick Roell ZHV10* (Fig. II-3a), avec un pénétrateur sous forme de pyramide en diamant, la microdureté est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant dix seconde.

Les mesures de dureté ont été réalisées sous une charge de 50 grammes, l'échantillon destiné pour les mesures de la dureté à été préalablement enrobé à la résine puis poli. La mesure de la diagonale de l'empreinte d permet d'exprimer la dureté sous la forme suivante :

$$HV = \frac{1.8544P}{d^2} \dots\dots\dots (II-2)$$

Où P (N) : est la charge exercée sur la pointe de l'indenteur pendant l'essai, d (mm): diagonale de l'empreinte.

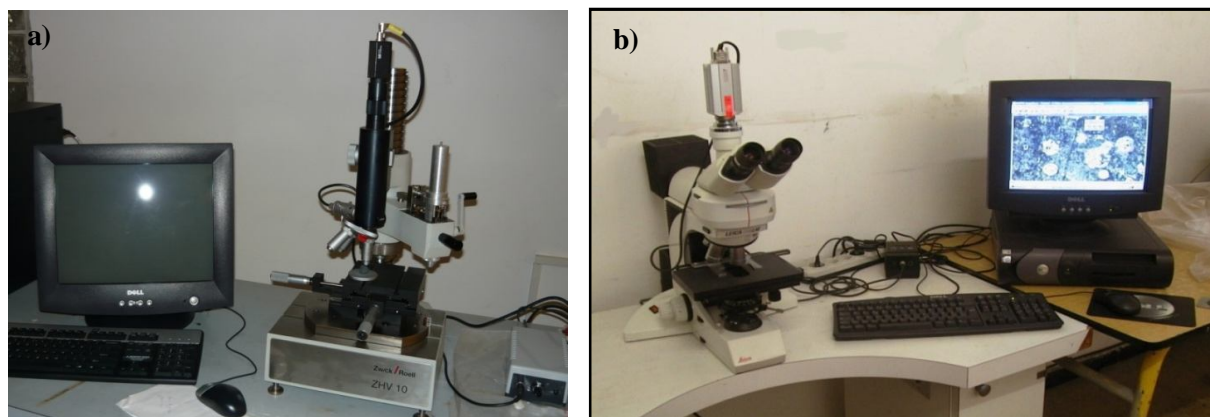


Figure II-3 : a- Microduromètre Zwick Roell ZHV10, b- Microscope optique type *LEIKA DMLM*.

II.1.2.4 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction par les rayons X permet l'identification des phases en présence et leurs évolutions, elle permet aussi la détermination de l'orientation des grains sur les couches superficielles du matériau (environ 10 μm). Les composés cristallisés obtenus sont caractérisés à partir de la position des raies et en se basant sur les données des fiches ASTM (*American Society for Testing Materials*), on peut identifier et indexer, dans les limites de précision de la technique, les phases et les constituants des matériaux.

La présence d'une phase nécessite l'identification d'au moins trois de ces pics caractéristiques, alors que sa prédominance est indiquée par ceux les plus intenses [6]. L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé au service d'analyse physico-chimique SAPC-UTC (université technologique de Compiègne) par un diffractomètre goniomètre/INTEL CPS 120/Brucker AXS ayant les caractéristiques suivantes :

- ✓ Détecteur INTEL CPS 120 4096 canaux ;
- ✓ Une anticathode en Fe.

Les conditions habituelles sont :

- ✓ Générateur INTEL et Rigaku 2,5 Kw, un voltage de 40 KV et un courant $I = 20$ mA.

II.1.2.5 Analyse par spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDS)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électron et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié.

II.1.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

a. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique.

b. Appareillage

A la fin de chaque test, les échantillons sont enlevés avec précautions et les traces d'usure examinés avec un microscope électronique à balayage. L'analyse microscopique sert à examiner

toute modification structurale en surface et la morphologie des débris d'usure générés par le frottement. On s'est servi d'un microscope électronique *Hitachi S-520* (Fig. II-4).



Figure II-4 : MEB de marque *HITACHI S-520* au MSMP Arts et Métiers ParisTech Lille.

II.1.2.7 Détermination de la rugosité

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. En plus de son influence sur l'aspect visuel et brillant et sur la sensation au toucher de la surface, il existe une relation directe entre la rugosité. Les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du matériau. En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres : écart de forme, d'ondulation et de rugosité. L'état de surface est décrit suivant des paramètres attribués à chaque écart géométrique. Les paramètres P sont calculés sur le profil primaire, les paramètres R sont calculés sur le profil de rugosité et les paramètres W sont calculés sur le profil d'ondulation. Pour exprimer la rugosité, il est important d'étudier un profil (ISO 3274) prélevé au niveau de la surface à caractériser. Il existe une cinquantaine de paramètres de rugosité différents permettant de caractériser les états de surface, tous ne sont pas normalisés, d'autres comme R_z , R_y ou R_m ont disparu et d'autres sont normalisés (ISO 4287, 12085, 13565).

Les paramètres d'état de surface des pièces étudiées avant et après usure sont obtenus au moyen :

➤ D'un profilomètre optique qui est un appareil permettant généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D. Il utilise l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution de surfaces étudiées en 3D. L'objectif est composé d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon (Fig. II-5). Le miroir représente le voisinage

d'un point à la surface de l'échantillon réfléchissant la lumière. L'interféromètre est utilisé en coin d'air, c'est-à-dire que les miroirs ne sont pas parfaitement orthogonaux. Le caractère ondulatoire de la lumière est à l'origine d'interférences lumineuses, là où les ondes se superposent mais uniquement pour une distance très précise entre les deux miroirs. Les franges d'interférence sont observées sur la surface à analyser et correspondent alors à des points de même altitude. Lors de l'acquisition, l'objectif muni de l'interféromètre balaye une hauteur correspondant au relief de l'échantillon ; le système muni d'un détecteur de franges identifie les points situés à la même altitude. Le profilomètre fournit alors une carte de profilométrie de la surface analysée où chaque point (x, y) est associé à une hauteur (z). La figure II-5 représente un schéma des composants du profilomètre optique *VEECOeco-Wyko q300 (MSMP, ENSAM- LILLE)*. L'analyse de rugosité, allant du nanomètre jusqu'au millimètre, se fait en utilisant deux modes de fonctionnement disponibles : le mode VSI (*Vertical Shift Interferences*) et le mode PSI (*Interferences Phase Shift*).

Le mode VSI, basé sur l'interférométrie à balayage de la lumière blanche en incidence verticale, est dédié à la mesure des topographies qui n'excèdent pas une hauteur d'1 mm. Le mode PSI, basé sur le déphasage optique, est dédié à des mesures de rugosité qui ne dépassent pas 150 nm de hauteur. L'option « *Stitching* » permet, grâce à une platine motorisée et des logiciels de numérisation, de balayer rapidement de grandes surfaces.

➤ D'un appareil dont le plus utilisé est le rugosimètre à palpeur (deux dimensions) de type : *surfest SJ-301* assisté avec une imprimante type *Mitutoyo*, ou profilomètre, qui délivre à partir de l'exploitation suivante une ligne de contact :

- a- un enregistrement de profil ;
- b- une évolution des écarts géométriques correspond Ra et Rz. et Ry.

Ra : représente la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts (Y_i) par rapport à la ligne moyenne.

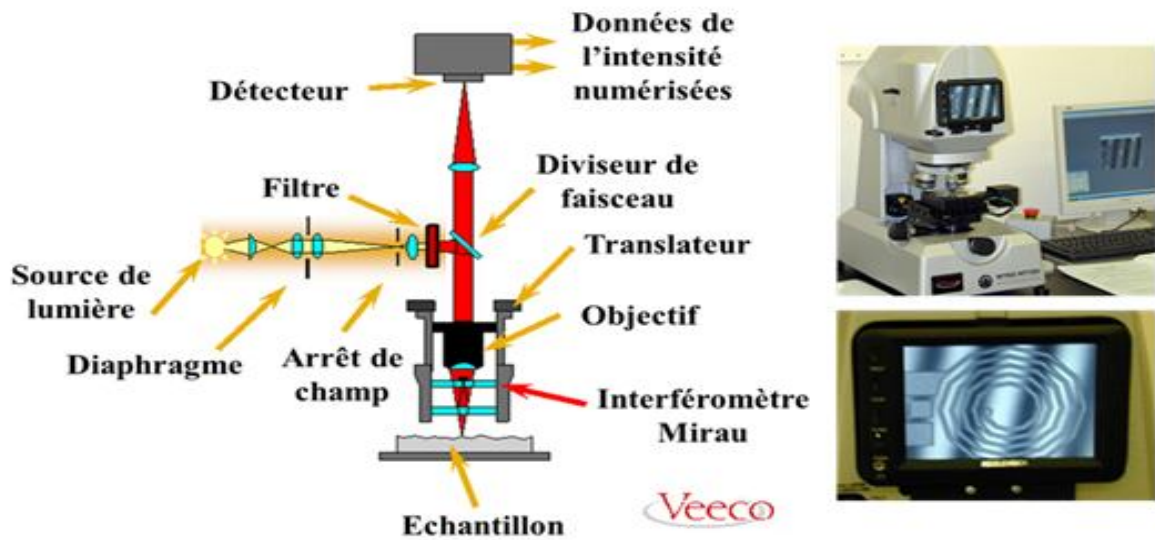


Figure II-5 : Schéma des composants du profilomètre optique VEECOeco-Wyko q00 (MSMP).

$$Ra = \sum_{i=1}^n |Y_i| \dots\dots\dots(II-3)$$

Ry : représente la somme de la hauteur Yp de la saillie la plus haute par rapport à la ligne moyenne et de la profondeur Yv du creux le plus bas par rapport à la ligne moyenne.

$$Ry = Yp + Yv \dots\dots\dots(II-4)$$

Rz : hauteur des irrégularités.

La distance parcourue est de l'ordre de 1 cm et la valeur moyenne représente la valeur de (08) parcours effectués sur différents endroits de l'échantillon.

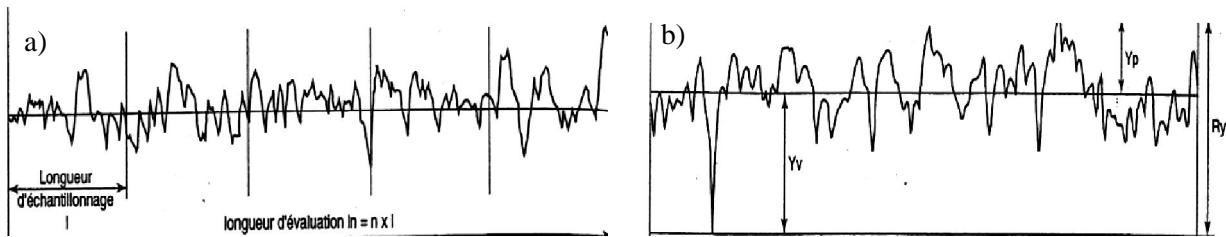


Figure II-6 : Définition schématique de quelques paramètres de rugosité [7].

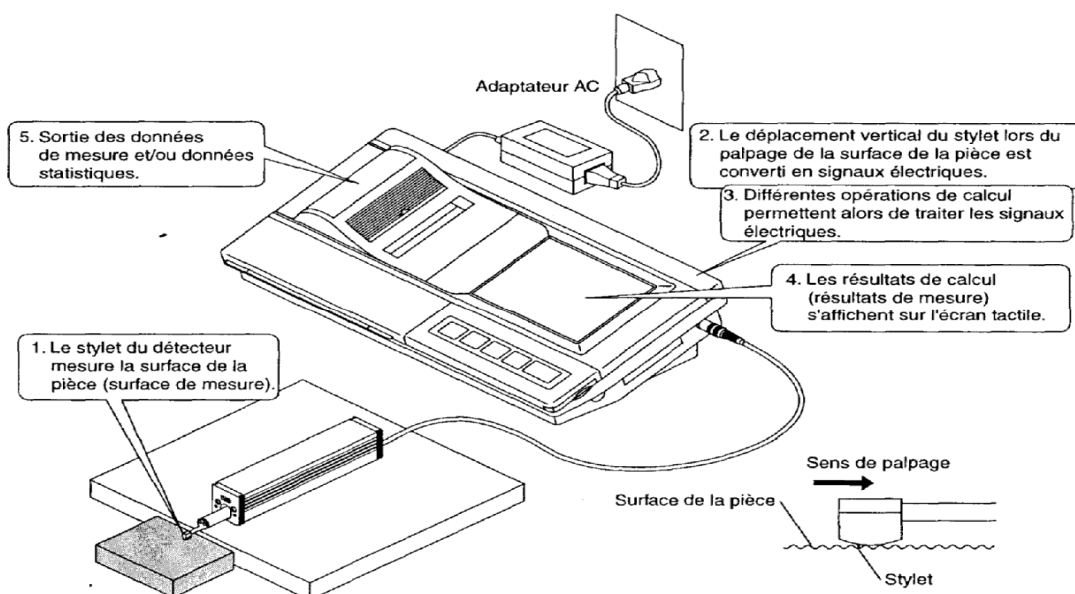


Figure II-7 : Rugosimètre *surfist SJ-301* assisté par une imprimante type *Mitutoyo* [7].

II. 2 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode-électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

II.2.1 Description de la cellule électrochimique

Les mesures de polarisation Potentiodynamique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure II.8, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat, Gamery 600-15005, piloté par un ordinateur. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel *Potentiostat Réf : 600-15005*, sur un large domaine de potentiel [-0.7 à 2 V]. Concernant les diagrammes d'impédance, nous les avons établis au moyen du Gamery mené d'un logiciel (EIS300). La gamme de fréquences est comprise entre 10^{-2} et 10^5 Hz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice (ΔE) doit être assez faible : pour toutes les expériences, une valeur de 10 mV a été fixée.



Figure II-8 : Schéma représentatif d'un montage utilisé pour l'essai de corrosion.

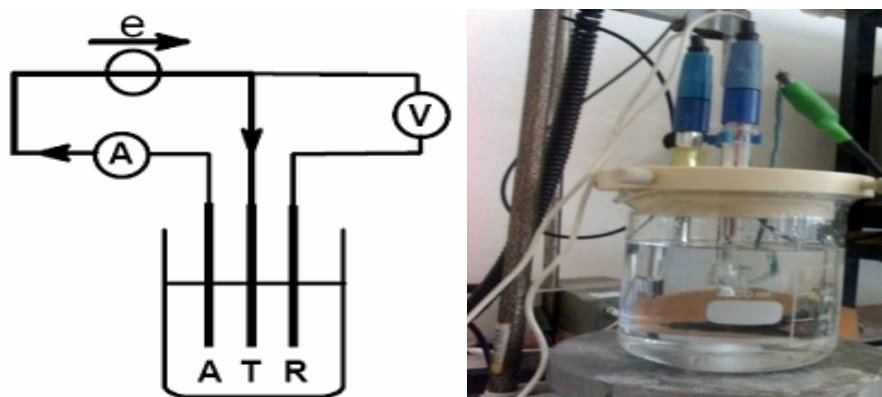


Figure II-9 : Schéma de principe du montage à trois électrodes (à gauche), et une cellule électrochimique à droite.

II.2.1.1 Choix des paramètres expérimentaux

Le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important. Dans notre étude, nous avons choisi une vitesse de 1 mV/s. La vitesse de balayage doit être déterminée de façon à ce que l'ensemble des processus électrochimiques, ou tout au moins les principaux, qui surviennent à l'interface matériau/électrolyte, se manifestent à travers la courbe de polarisation, une vitesse trop rapide ne permettant pas aux réactions ayant lieu pour les différents potentiels de se stabiliser, serait susceptible de masquer certains processus. Les paramètres utilisés sont présentés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Paramètres opératoires des essais électrochimiques.

Paramètre	Choix
Solution	1- NaCl, 2- PBS, 3- Hank.
Surface	0,8 cm ² et 0,56 cm ² pour Ti-6Al-7Nb et AISI 316L
Vitesse de balayage	1 mV/s
Intervalle de balayage	-0,7 à 2 V
Tension de perturbation	10 mV
Gamme de fréquences	10 ⁻² et 10 ⁻⁵ Hz
Electrode de référence	ECS
Distance ECH/ ECS	10 mm
Température	37 ± 1°C
Agitation	120 tr.min ⁻¹

Afin d'évaluer le comportement électrochimique de ces alliages, plusieurs milieux biologiques simulés au corps humain ont été choisis. La composition des ces derniers est représentée dans les tableaux suivants :

Tableau II-3 : Composition chimique de PBS et de Hank.

Elément	NaCl (g.l ⁻¹)	PBS (g.l ⁻¹) [8]	Hank (g.l ⁻¹) [9]
NaCl	9	8.77	8.0
Kcl	/	/	0.4
CaCl ₂	/	/	0.14
NaHCO ₃	/	/	0.35
MgSO ₄ ahydr.7H ₂ O	/	/	0.1
MgCl ₂ 6H ₂ O	/	/	0.1
Na ₂ Cl ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	/	1.42	0.06
KH ₂ PO ₄	/	2.72	0.06
Glucose	/	/	1.0

II.2.1.2 Précautions à prendre

En vue d'obtenir une reproductibilité des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques :

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible ;
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai ;
- L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution ;
- La température doit être maintenue constante ;
- L'électrode de référence doit être la plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte ;
- Afin de s'assurer d'une reproductibilité acceptable des résultats, les essais sont répétés plus de trois fois pour chaque expérience.

II.3 CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

a. Considérations générales

Dans de nombreux cas, une réduction de l'usure est recherchée, ainsi qu'une minimisation du frottement, cause de dissipation de l'énergie mécanique. Mais dans certains cas, beaucoup de frottement avec peu d'usure est souhaité (freins, embrayage) ou bien l'inverse, dans les procédés d'enlèvement de matière (usinage) [10].

Il existe différentes méthodes menant à l'acquisition de résultats relatifs à la qualification et à la quantification de la résistance à l'usure. Parmi elles, la mesure des coefficients spécifiques d'usure et de frottement ou la détermination du mécanisme dominant de la dégradation en usure.

Une autre méthode a connu un développement intéressant. Il s'agit de l'établissement de cartes d'usure pour un état de surface donné et une configuration de contact fixée [11]. Ces cartes peuvent être à deux ou trois dimensions et renseignent en général sur les mécanismes de dégradation pour de larges valeurs des paramètres.

b. Mécanismes d'usure

L'usure est le processus d'endommagement des surfaces en contact, sous l'effet du frottement. Les principaux mécanismes d'usure connus sont les suivants : usure par adhésion, usure par abrasion, usure par érosion, usure par fatigue et usure par corrosion. Précisons par ailleurs qu'un tribosystème est susceptible d'évoluer dans le temps et d'être le siège de plusieurs

mécanismes d'usure successifs ou simultanés qui agissent alors de manière conjuguée, en synergie (exemple : usure corrosive et abrasive). Dans notre cas trois tests sur bandes ont été réalisés et ont permis d'évaluer le comportement tribologique de ces matériaux, dans différentes conditions (Fig. II-10).

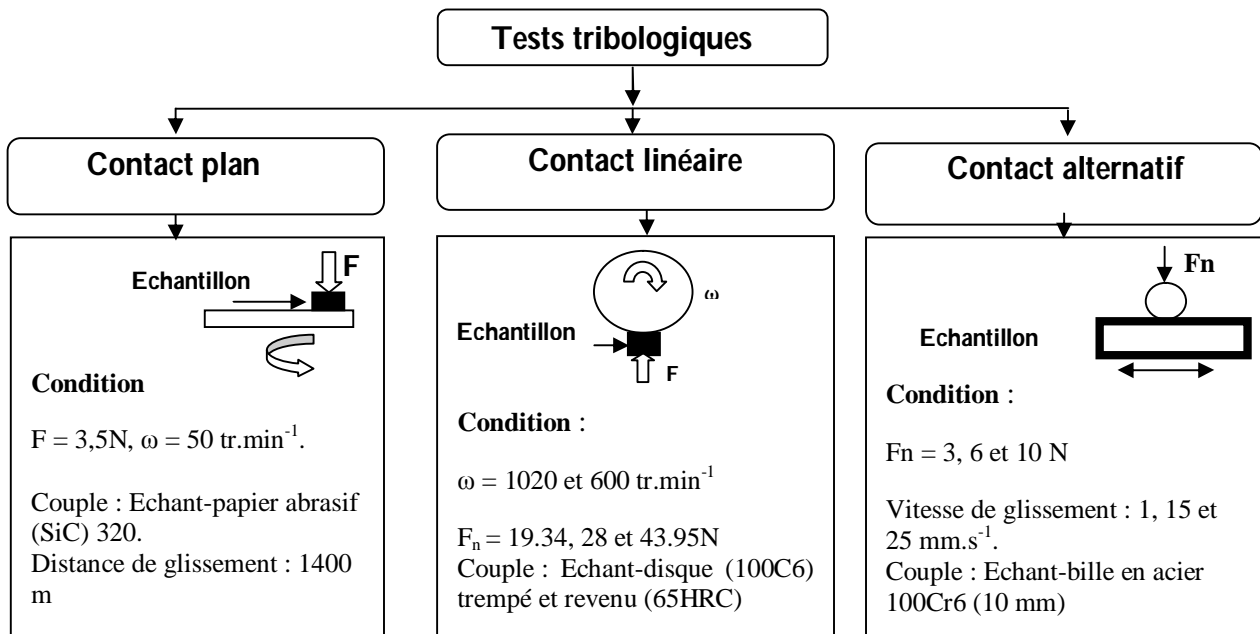


Figure II-10 : Conditions de réalisation des tests d'usure.

II. 3.1 Evolution du coefficient du frottement

II.3.1.1 Contact tribologique linéaire

Les analyses tribologiques sont utilisées pour déterminer les frottements engendrés par des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure d'un matériau. Les essais ont été réalisés au niveau de département de métallurgie et génie des matériaux. Pour étudier le comportement au frottement des pièces, nous avons découpé des échantillons en forme rectangulaire de chaque éprouvette.

Les essais réalisés dans cette étude sont des essais bille sur plan à mouvement de rotation continu, Au cours de l'essai, l'échantillon est déposé sur l'appareil de telle manière que la surface du matériau, soit en contact direct avec le galet 100C6 trempé et revenu, dont la dureté est de 65HRC et le diamètre 60 mm. Un schéma et une photographie de l'appareillage utilisé sont présentés dans les figures II-11 et II-12.

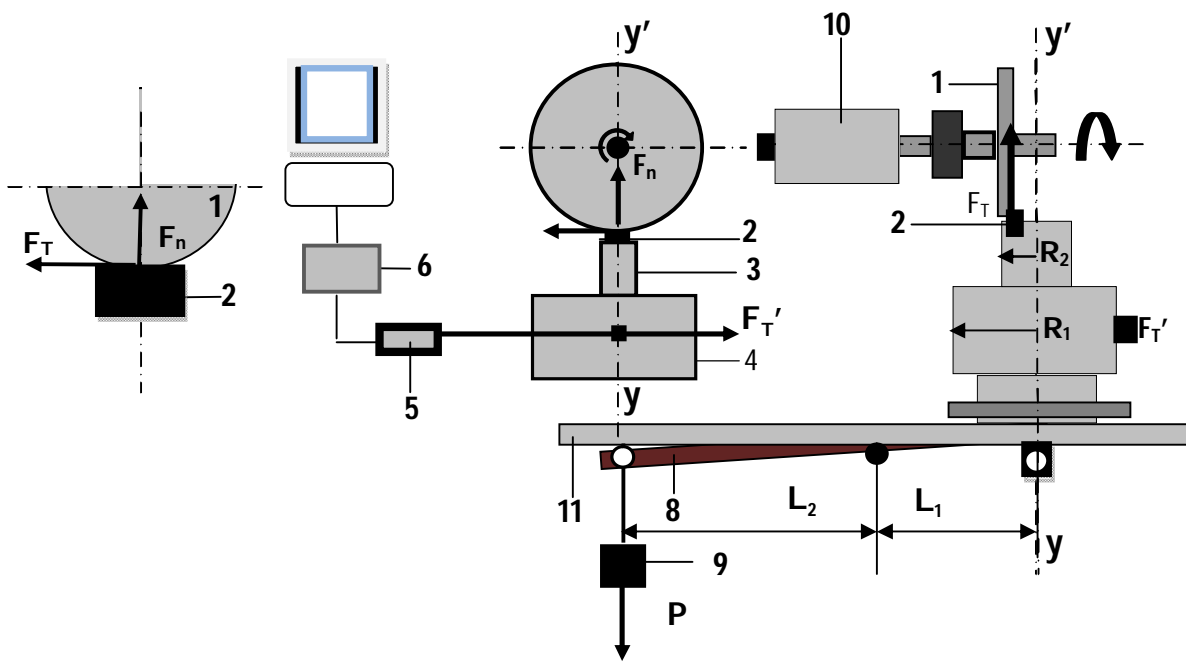


Figure II-11 : Schéma simplifié du montage d'usure en contact linéaire.

Les figures II-11 et II-12 montrent le schéma et une photographie du tribomètre qui comprend : *Un galet en acier 100C6 traité (1), au contact de l'échantillon (2) ; (3) porte échantillon ; une balançoire de chargement (8) reliée, d'un côté, au tambour (4) et de l'autre au poids (9) ; (6) interface ; (7) ordinateur ; (10) moteur ; (11) table, un capteur (5) pour mesurer l'effort tangentiel, relié au tambour .*

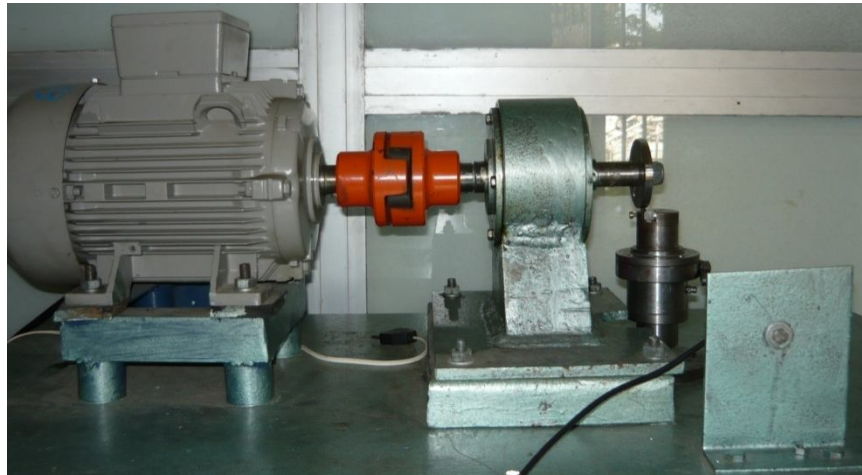


Figure II-12 : Photographie du tribomètre utilisé.

Dans des conditions de frottement (sec et lubrifié), à la température ambiante, nous avons effectué des essais tribologiques, pour différentes conditions de charge et de vitesse. Deux vitesses différentes (1020 et 600 tr.min^{-1}) et trois charges normales ($19,34$, 28 et $43,95 \text{ N}$) ont été appliquées, ce qui nous a permis de tester six conditions différentes. Le schéma du tribomètre

décrit dans la figure II-12 présente tous les paramètres géométriques qui entrent dans le calcul du coefficient de frottement, et qui sont :

- La distance $L_1 = 200$ mm, entre l'axe du balancier et l'axe du tambour ;
- La distance $L_2 = 620$ mm, entre l'axe du balancier et le poids ;
- Le rayon $R_1 = 45$ mm, entre l'axe du tambour et le poids d'application de la force F_T' ;
- Le rayon $R_2 = 14$ mm, entre l'axe du tambour et le poids d'application de la force F_T .

D'après le schéma, la force normale au point de contact avec le galet, en Newton, est :

$$F_N = \frac{L_2}{L_1} \times P \dots\dots\dots(\text{II-5})$$

Où P est le poids en Newton.

La somme des moments par rapport à l'axe du tambour est nulle ;

$$\sum M / yy' = 0 \Rightarrow F_T'(u) \times R_1 = F_T \times R_2 \dots\dots\dots(\text{II-6})$$

La force tangentielle au point de contact avec le galet en Newton est :

$$F_T = F_T'(u) \times 0.02 \frac{R_1}{R_2} \dots\dots\dots(\text{II-7})$$

$F_T'(u)$ est la force tangentielle mesurée par le capteur en unité (N).

Le coefficient de frottement sera alors :

$$Cf = \frac{F_T}{F_N} \dots\dots\dots(\text{II-8})$$

II. 3.1.2 Contact tribologique alternatif

Dans le cas d'un tribomètre bille sur plan, le contact est qualifié d'hertzien. Il permet d'accéder au coefficient de frottement et aux paramètres tribométriques d'un système tribologique en fonction des conditions opérationnelles. Ces analyses sont destructives et permettent de tester des échantillons circulaires et rectangulaires. La vitesse de frottement peut être modifiée ainsi que la charge appliquée. Ce tribomètre fonctionne avec une bille de diamètre 10 mm. La nature de cette bille peut quant à elle être modifiée mais la plupart des essais menés au laboratoire utilisent une bille en acier 100C6.

Le coefficient de frottement est défini comme le rapport de la force tangentielle et la force normale. La force tangentielle est mesurée par des jauges de contraintes et le logiciel associé au tribomètre trace l'évolution de ce rapport en fonction de la distance de frottement. Les résultats de mesures dépendent énormément des conditions d'essais : vitesse de glissement du disque, charge appliquée, état de surface des échantillons, distance de glissement, durée de l'essai (nombre de cycles), couple de matériaux en contact, humidité ambiante et température [12]. La charge appliquée va impliquer des déformations du matériau qui peuvent être plastiques ou élastiques et régit donc l'ensemble du réseau de contraintes superficielles.

Le tribomètre utilisé pour étudier la tenue à l'usure des échantillons est un dispositif de frottement « bille sur plan » oscillant. Ce dispositif possède deux mouvements possibles, le mouvement de rotation classique et un mouvement alternatif employé pour notre étude. Le bras supérieur (porte-bille) peut être motorisé par un système de positionnement vertical avec un capteur de position et un système de positionnement latéral avec un autre capteur de position. Sur ce micro-tribomètre, la force de frottement dynamique et le coefficient de frottement instantanés ont été mesurés en fonction de la durée des tests.

Les propriétés tribologiques d'usure par glissement (mouvement alternatif) pour les différents échantillons ont été évaluées à l'air sur un tribomètre muni d'un logiciel *tribotester* software suivant les normes : *ISO 7148*, *ASTM G99-95a*, *ASTM G 133-95*, avec une humidité relative de 33 à 38 %, à une température de 24 à 27°C et un état non lubrifié. La bille en acier 100C6 de 10 mm de diamètre, de dureté 835 HV et de module d'Young 310 GPa a été choisie comme antagoniste afin d'éviter des réactions chimiques supplémentaires. Pour nos essais alternatifs coulissants, les paramètres expérimentaux sont représentés (Tab. II-4). Une photographie de l'appareillage utilisé est présentée dans les figures II-13 et II-14.

Les principaux composants du système tribotester sont les suivants :

- (1) Table porte-échantillons en mouvement alternatif ;
- (2) Capteur de température et d'humidité ;
- (3) Bille en acier 100C6 ;
- (4) Masses correspondantes à la charge appliquée.

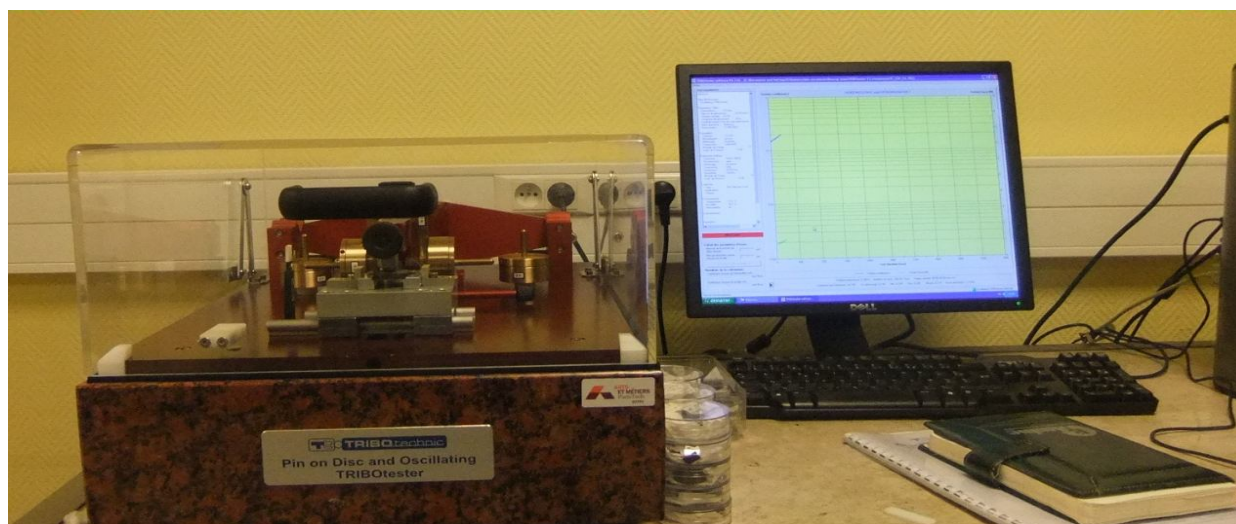


Figure II-13 : Tribomètre (bille sur plan).

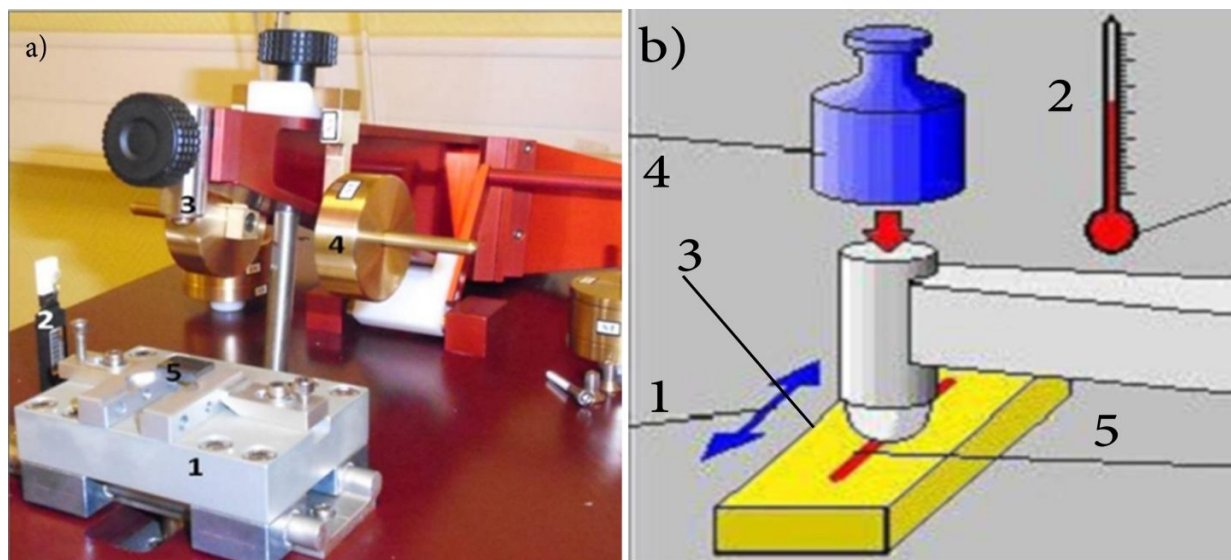


Figure. II-14 : Système Tribotester au MSMP Arts et Métiers ParisTech de Lille.

Tableau II-4 : Conditions de travail des tests d’usure en contact alternatif (bille sur plan).

Couple de frottement	1-100C6/Ti-6Al-7Nb, 2-100C6/Ti-6Al-7Nb et 3- 100C6/Céramique.
Vitesse de glissement	1, 15 et 25 mm.s ⁻¹
Charge appliquée	3, 6et 10 N
Diamètre de la Bille	10 mm
Amplitude du glissement	5 mm
Température	20 à 25°C
Humidité	32 à 35%

II.3.2 Evolution de l'usure

II.3.2.1. Contact tribologique plan

L'usure par abrasion se manifeste, généralement, par une perte de masse. L'abrasion de deux corps, l'un plus dur que l'autre, est la diminution de la rugosité du matériau le plus dur. Les deux corps en contact, qui constituent le couple tribologique à étudier, sont, pour ce cas, l'échantillon et le papier abrasif. Les paramètres pris en compte pour cet essai sont la charge appliquée, la vitesse de rotation et le temps d'essai qui doivent être maintenus constants ; la perte de masse est la différence de poids de l'échantillon, pesé avant et après l'essai avec une micro balance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} g (Fig. II-15).

Les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone avant chaque prise de poids, la rugosité de la surface testée de l'échantillon est mesurée avant et après le test. La perte en masse absolue a été déterminée selon la relation suivante :

$$\Delta P = P_0 - P \dots\dots\dots(\text{II-9})$$

Où P_i le poids mesuré après chaque temps d'usure et P_0 la teneur initiale. Le parcours X est déterminé comme suit :

$$X = V_l / \tau \text{ (m)} \dots\dots\dots(\text{II-10})$$

et comme la vitesse linéaire (V_l) est égale au produit de la vitesse angulaire (ω) par le rayon du papier abrasif (r),

$$V_l = \omega . r = \frac{2 . \Pi . n}{60} . r \dots\dots\dots(\text{II-11})$$

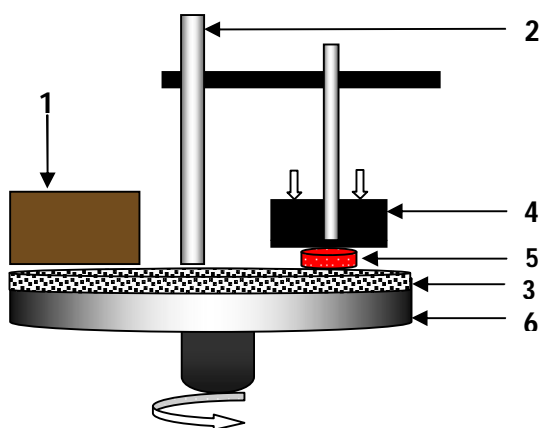


Figure II- 15 : a- Schéma simplifié du montage d'usure en contact plan, 1- régulateur de vitesse, 2- support, 3- plateau tournant, 4-la charge appliqué, 5- échantillon, 6-bâti, b- Balance électromagnétique.

$$X = \frac{\omega . r}{\tau} = \frac{2 . \Pi . n . r}{60 . \tau} \dots\dots\dots(\text{II-12})$$

La figure II-15 présente un schéma simplifié du test d'usure en contact plan, réalisé au laboratoire de métallurgie physique, département de métallurgie et génie des matériaux.

II. 3.2.2 Contact tribologique alternatif

II.3.2.2.1 Volume de métal perdu

a. Modèle d'usure

Le cas le plus simple de configuration du modèle de contact hertzien consiste dans le contact bille sur plan. Ce modèle implique que le contact soit soumis à un chargement tangentiel, monotone et qu'il suive la loi de Coulomb. Il s'agit d'un contact purement élastique sous faible charge où les contraintes ne dépassent pas la limite d'écoulement. D'après la loi de Hertz, le rayon du cercle équivalent à la zone de contact est fonction de la rigidité combinée des deux corps du contact. Le volume d'usure est obtenu par la loi d'Archard, (1953) qui s'exprime par la relation suivante :

$$V = (K.P.L)/H \dots \dots \dots (II-13)$$

Avec les paramètres suivants :

V : le volume d'usure du matériau mou, K : constante ou coefficient d'usure, P : la charge, L : la distance parcourue, H : la dureté du matériau le plus mou.

À noter que K est un facteur adimensionnel qui caractérise les modes d'usure. Cette approche est relativement classique et permet d'obtenir l'ordre de classement des couples étudiés.

b. Quantification de la dégradation

La résistance à l'usure de la surface du matériau peut être évaluée selon différentes méthodes. Selon la configuration du contact, le volume d'usure du tribosystème en glissement est communément évalué en considérant que la trace d'usure laissée sur la plaque est une calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement et qu'elle est produite plutôt par usure que par déformation plastique.

La méthode de calcul que nous avons adoptée est basée sur la mesure de la largeur de la trace d'usure sur les échantillons. Cette largeur a été mesurée à l'aide d'un profilométrie mécanique *Surftest SJ-301*, muni d'un logiciel d'acquisition d'image, permettant d'acquérir la grandeur des dimensions avec une précision de 1/10 de micromètres.

La figure II-16 illustre le profil et les données géométriques d'une trace d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan.

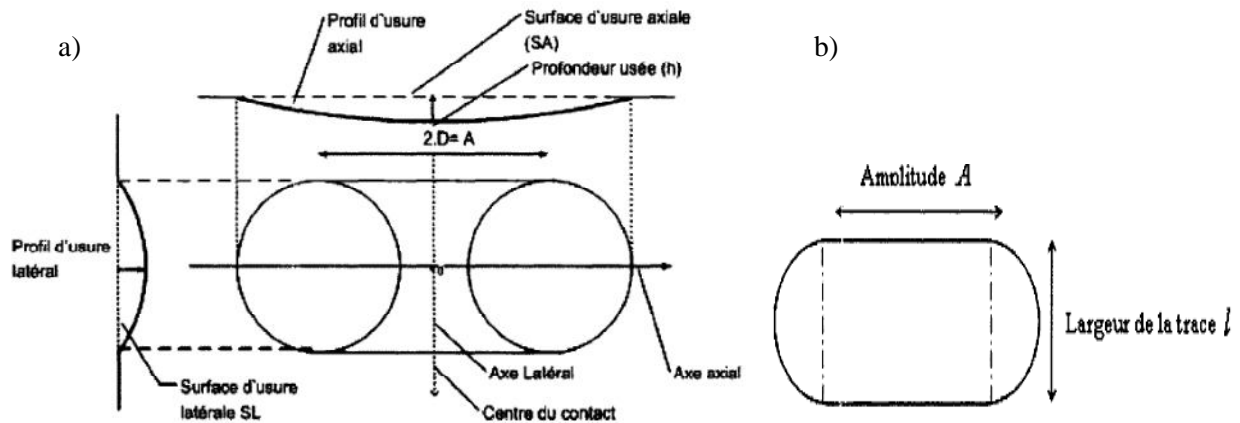


Figure II-16 : a- Présentation des paramètres d'usure, b- Profil géométrique d'une trace d'usure.

La section d'usure de la plaque est présentée comme une forme de calotte sphérique étendue dans le sens du mouvement dans le contact tel que schématisé ci-après (Fig. II-16). Le volume de cette section usée est calculé analytiquement par la formule suivante :

$$V = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) + (R^2 \alpha - l \frac{R}{2} \cos (\alpha)) \dots \dots \dots (II-14)$$

V : est le volume d'usure (μm^3), h : profondeur de la trace (μm), R : rayon de la bille (μm), α : angle entre l'axe de la bille et le bord de la trace (radian), l : largeur de la trace (μm), A : amplitude du mouvement (μm). Les paramètres h et a sont établis graphiquement à partir du rayon R et la largeur de la trace comme le montre le schéma suivant (Fig. II-17).

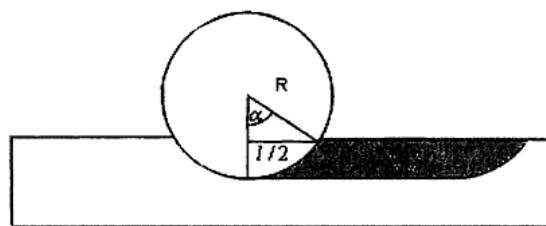


Figure II-17 : Enfoncement d'une bille dure dans une plaque molle.

Où $h = R (l - \cos \alpha) \dots \dots \dots (II-15)$

et $\alpha = \arcsin (l/2R) \dots \dots \dots (II-16)$

c. Evaluation d'usure de la bille

Le frottement d'une bille sur un plan peut engendrer la formation d'un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdu par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat dont il suffit de mesurer le diamètre (Fig. II-18).

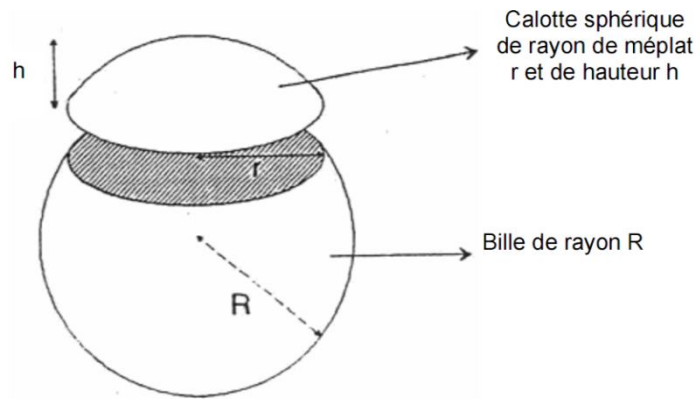


Figure II-18 : Schéma illustratif d'une bille avec un bout de trace usé.

L'expression permettant de calculer le volume d'usure de la bille, V_{Bille} , [11], est la suivante :

$$V_{Bille} = \pi \times h^2 \cdot \left(R - \frac{h}{3} \right) \dots \dots \dots (II-17)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2} \dots \dots \dots (II-18)$$

$$V_{Bille} = \pi \times (R - \sqrt{R^2 - r^2})^2 \times \left(R - \frac{R - \sqrt{R^2 - r^2}}{3} \right) \dots \dots \dots (II-19)$$

II.3.2.2.2 Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure dans les systèmes de contact étudiés (AISI 316L et Ti-6Al-7Nb/100C6) et (céramique/100C6), se rapporte à l'usure combinée des deux corps antagonistes. Il est établi à partir de la mesure de la trace d'usure produite sur la plaque. Cette grandeur est exprimée par le volume de la matière usée rapporté à la distance de glissement totale parcourue et à la charge appliquée au contact :

$$W = \frac{V}{F_n \cdot X} \dots \dots \dots (II-20)$$

Où W représente le taux d'usure ($\mu m^3/N \cdot \mu m$), V : Volume d'usure (μm^3), F_n : la force normale du contact (N) et X : la distance totale parcourue (μm).

II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre on a présenté avec détails, les différents systèmes tribologiques et les techniques électrochimiques utilisées pour étudier le comportement à l'usure et à la corrosion de l'acier AISI 316L et du Ti-6Al-7Nb à savoir :

1. Techniques de caractérisation de surface (EDX, MEB, DRX, Régosumétrie en deux et trois dimensions, Microdureté,...).
2. Les techniques électrochimiques : OCP, polarisation potentiodynamique, et les impédances électrochimiques (E.I.S).
3. Caractérisations tribologiques : plusieurs systèmes tribologiques sont utilisés (Contact plan, linéaire et alternatif).

II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Combres Y, B. Hampin, "*Traitements thermiques des alliages de titane*", Technique de l'ingénieur. M1335 (1995), 1-24.
- [2] Y. Combres, "*Mise en forme des alliages de titane*", Technique de l'ingénieur. M3160 (2010), 1-14.
- [3] J.B. Park, Y. Kon Kim, "*The biomedical engineering handbook*", Second Edition, CRC press, (1999).
- [4] A. Loir, "*Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*", thèse, Saint-Etienne (2004).
- [5] W.C. Oliver, and G.M. Pharr, "*An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*", Materials Research. 7 (1992), 1564-1583.
- [6] G. Maeder, "*Application de la diffraction des rayons X à la métallurgie- métallographie et techniques d'analyses*", PYC livres chapitre 10 (1998), 143-150.
- [7] Manuel du rugosimètre Mitutoyo SurfTest SJ-301.
- [8] M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell, C.B. Breslin, "*Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials*", Biomaterials. 22 (2001), 1531-1539.
- [9] C. Leinenbach, C. Fleck, D. Eifler, "*The cyclic deformation behavior and fatigue induced damage of the implant alloy Ti-6Al-7Nb in simulated physiological media*", International Journal of Fatigue. 26 (2004), 857-864.
- [10] L. Avril, "*Elaboration de revêtements sur un acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique*", thèse, ENSAM Paris. (N° d'ordre : 2003-16).
- [11] O. Vingsbo, J. Schön, "*Gross Slip Criteria in Fretting*", Wear. 162-164 (1993) 347-356.
- [12] A. Boucheham, "*Etude des alliages à base Co-Cr*", Mémoire de magister, Université de Constantine. (2010).
- [13] S. Passerat, J. Denape, P. Monge-Cadet, E. Mureau, "*Comportement tribologique de revêtements minces et durs sur un alliage de titane Ti-6Al-4V*", Matériaux et Techniques. 3-4 (2001), 13-19.

CHAPITRE III
CARACTERISATIONS METALLURGIQUES
ET DISCUSSION

III INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus pour les différentes caractérisations métallurgiques utilisées sur les matériaux étudiés AISI 316L, Ti-6Al-7Nb, céramique. Plusieurs techniques de caractérisations sont utilisées à savoir : Analyse spectrale, Analyse par EDS, Analyse métallographique, Analyse par DRX, Profil de microdureté, État de surface

III.1.1 Analyse spectrale

Des mesures quantitatives et qualitatives ont été effectuées afin de vérifier la composition chimique des matériaux étudiés. Celles-ci ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre : SPECTROLAB (Fig. II-2). Nous avons reporté les résultats des analyses effectuées sur nos échantillons dans le tableau III-1. La composition chimique obtenue correspond à celle de l'acier AISI 316L et de l'alliage de Ti-6Al-7Nb.

- *AISI 316L* : il présente une grande dureté et une ténacité élevée, les aciers de type austénitique [1] sont surtout utilisés pour des articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulations). Aussi, à l'instar de l'alliage AISI 316L (Fe, C : 0,02 %, Cr : 17 %, Ni : 12 %, Mo : 2 %), afin d'améliorer la résistance à la corrosion, des solutions solides en austénite stable (Ni > 12 à 14%) sont utilisées. Une concentration de Molybdène supérieure à 2 % assure une plus haute résistance envers la corrosion perforante alors qu'une faible teneur en carbone ($\leq 0,03$ %) inhibe la formation de carbures et de martensite de déformation. Par ailleurs, pour les instruments chirurgicaux comme les scalpels, les ciseaux ou les aiguilles, on a souvent recours à des aciers chromés qui supportent des contraintes plus élevées.
- *Ti-6Al-7Nb* : Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles [2], mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ($= 4,6 \text{ g.cm}^{-3}$) [3] comparées à celles des autres alliages déjà utilisés, mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables. Aussi, afin de proposer des alliages de titane présentant une meilleure biocompatibilité, de nombreuses équipes [4] ont développé et proposé l'alliage (Ti-6Al-7Nb), qui ne contient pas d'éléments toxiques tels que le vanadium. Certaines propriétés mécaniques de ces matériaux sont présentées dans les tableaux III-1.

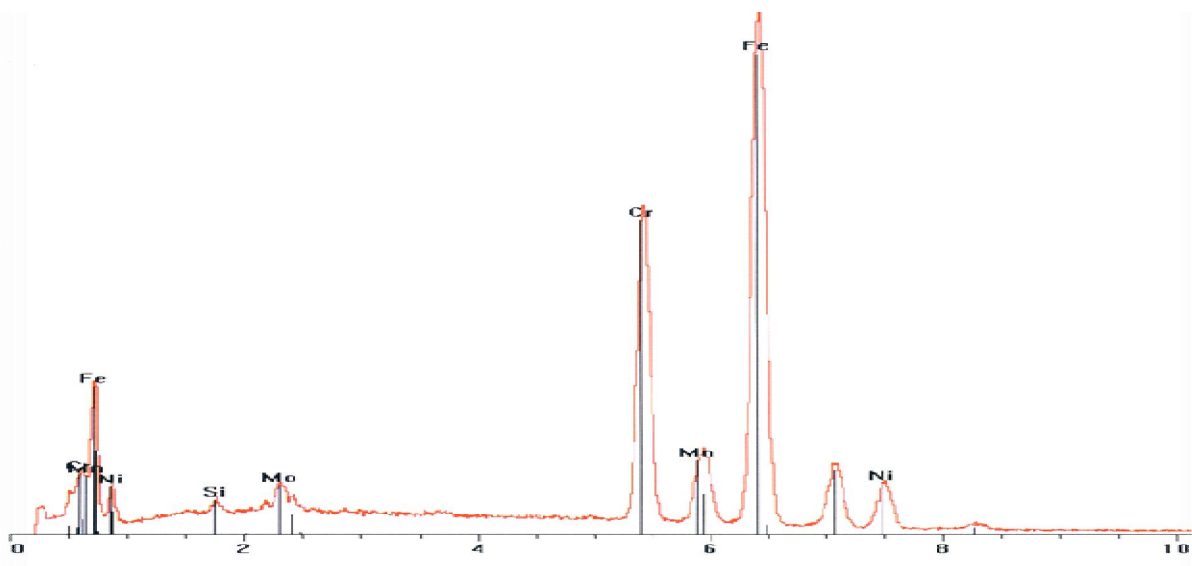
Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb.

AISI 316L											
Fe	C	Si	Mn	P	Cu	Cr	V	Mo	Ni	Nb	S
Bal	0,013	0,280	1,890	0,017	0,07	21,47	0,1	2,07	10,24	0,005	0,001
Microdureté : 318 HV						Microstructure : 100 % Austenite					
Ti-6Al-7Nb											
Ti	C	Mo	Ta	Fe	O	Al	Nb	Y			
Bal	0,004	0,007	0,003	0,10	0,10	6,103	7,02	0,005			
Microdureté : 355 HV						Microstructure : 80 % α – 20 % β					

Les matériaux utilisés dans cette étude sont polis miroir c'est-à-dire que leur rugosité de surface Ra est de l'ordre de 0,02 μm (Paragraphe II.1.2.2 pour le polissage des substrats). En effet, comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996 [5], concernant les éléments fémoraux des prothèses totales de hanche, les matériaux métalliques bioimplantables sphériques doivent présenter une rugosité de surface inférieure ou égale à 0,05 μm .

III.1.2 Analyse par EDS

Des mesures semi-quantitatives et semi-qualitatives ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage analytique environnemental PHILIPS XL 30 ESEM-FEG (cf. II.1.2.5).

**Figure III-1** : Spectre EDS de l'acier AISI316L.

L'analyse par EDS représente l'apparition des pics des éléments majoritaires tels que le fer 60,7 %, le chrome 22,3 %, le nickel 7,7 % et le molybdène 4,7 % (Fig. III-1) pour l'acier AISI 316L et de 48,87 %, titane, niobium 47,05 % et l'aluminium 4,08 % pour l'alliage de titane (Fig. III-2)

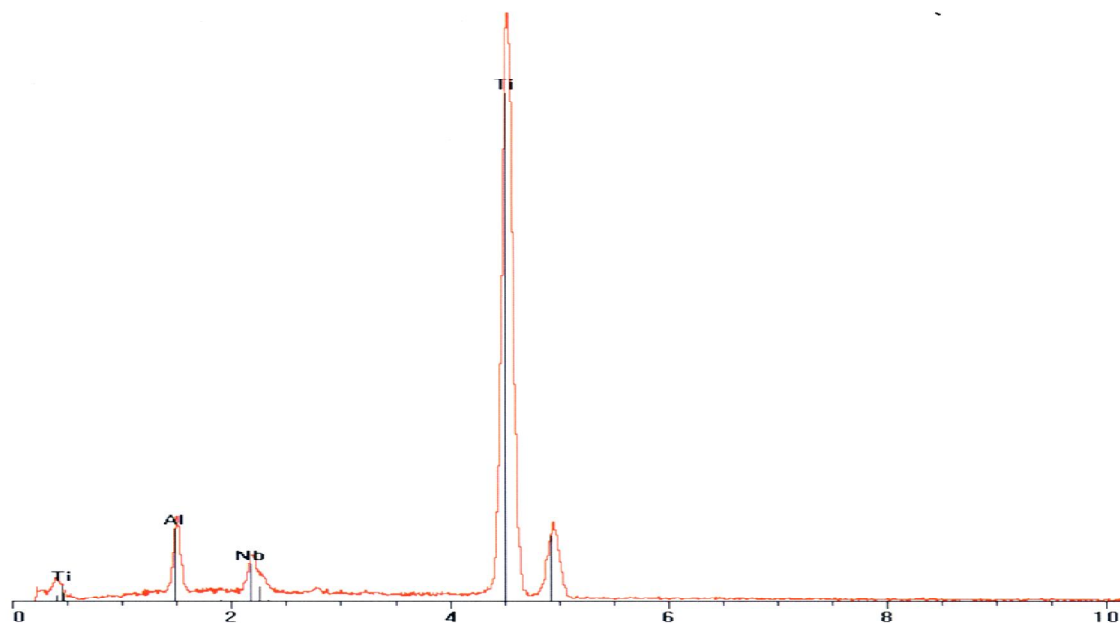


Figure III-2 : Spectre EDS de l'alliage Ti-6Al-7Nb.

III.1.3 Analyse métallographique

Les figures de III- 3 à III-5 montrent les résultats d'observation à l'échelle microscopique de l'acier AISI 316L, de titane Ti-6Al-7Nb et de la céramique Al_2O_3 . L'observation sur l'acier révèle une structure austénitique équiaxe avec une distribution uniforme des grains. L'acier inoxydable AISI 316L contient une grande densité de macles. Ces aciers sont dits austénitiques, car ils conservent, à température ambiante, la structure gamma (γ) de type cubique face centrée obtenue à haute température (1050 à 1200°C) (phénomène d'hyper trempe). Cette structure dépend essentiellement de la proportion relative de chrome élément alphagène (c'est à dire favorisant la formation de la phase ferritique α), qui rétrécit le domaine γ et stabilise la ferrite (ou α selon la température), et des éléments gamagènes qui étendent le domaine γ , comme le nickel et surtout le carbone. La basse teneur en carbone de l'acier AISI 304L permet de limiter les phénomènes de corrosion intergranulaire et sous contrainte.

En effet, la présence de carbone a tendance à provoquer la précipitation intergranulaire de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$, en particulier lors d'une exposition prolongée à une température élevée. La basse teneur en carbone est alors compensée par l'addition de nickel afin de stabiliser la

structure austénitique. On remarque la présence des particules rondes réparties aléatoirement sur la coupe perpendiculaire. Ces particules ont été analysées récemment [6] au microscope électronique à balayage, qui a permis de distinguer :

- ✓ Des particules lisses et de forme relativement ronde d'une taille comprise entre quelques nanomètres et 2 μm . L'analyse chimique décelle la présence soit de silicium, de calcium et d'aluminium, soit de soufre et de manganèse ;
- ✓ Des particules déchaussées de forme complexes d'un aspect plus sombre que les précédentes. Leur taille est comprise entre 1 et 6 μm . leur composition chimique est proche de celle de la matrice.

Pour l'alliage de titane l'observation montre que cet alliage est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type $\alpha + \beta$. La phase β , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire. D'après la classification des éléments d'alliages du titane, la phase β est une solution solide d'insertion, de structure hexagonale. La phase α est une solution solide de substitution d'éléments bétagènes, de structure cubique centrée.

Pour la céramique (Fig. III-5), on observe une structure composée de deux phases : le corindon alpha Al_2O_3 en couleur grise et la phase aluminium-bore $\text{Al}_8\text{B}_2\text{O}_{15}/4\text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ en couleur blanc (Fig. III-8).

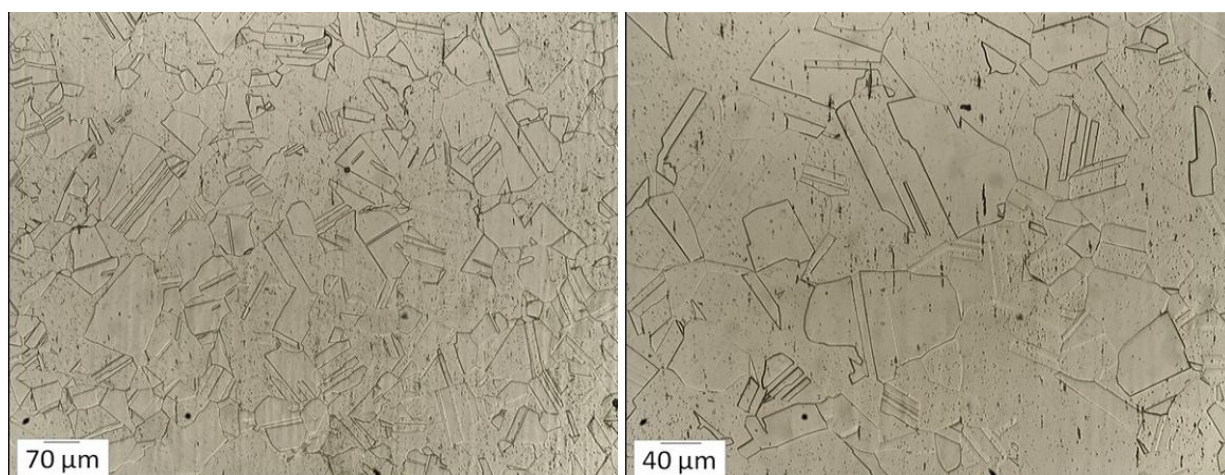


Figure III-3 : Micrographie de l'acier inoxydable AISI 316L (attaque par le réactif ; 1 part de HF, 2 parts HNO_3 et 3 parts de H_2O).

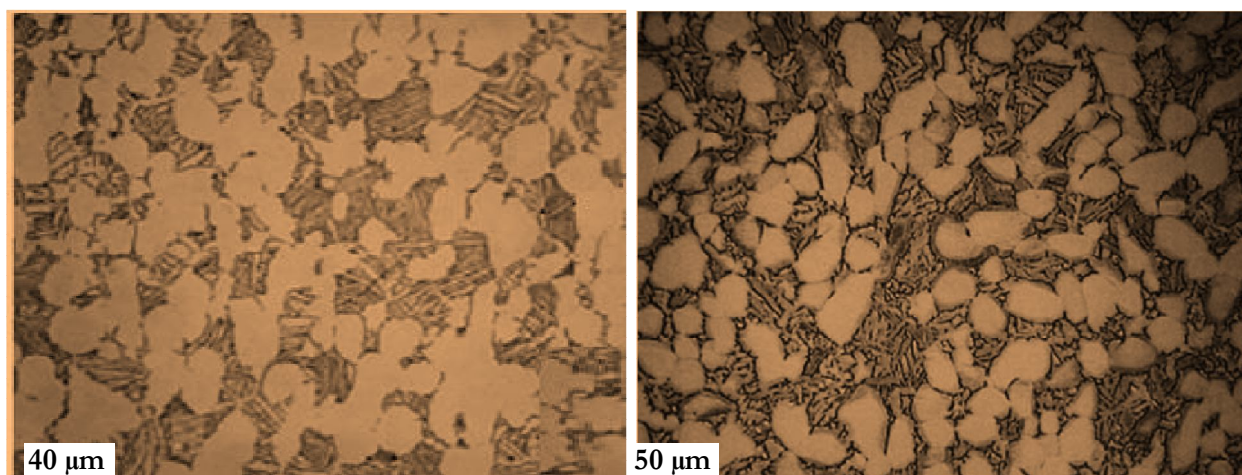


Figure III-4 : Micrographie de l'alliage Ti-6Al-7Nb (attaque par le réactif ; 3 ml d'HF, 6 ml de HNO₃ et 100 ml H₂O pendant 10s).

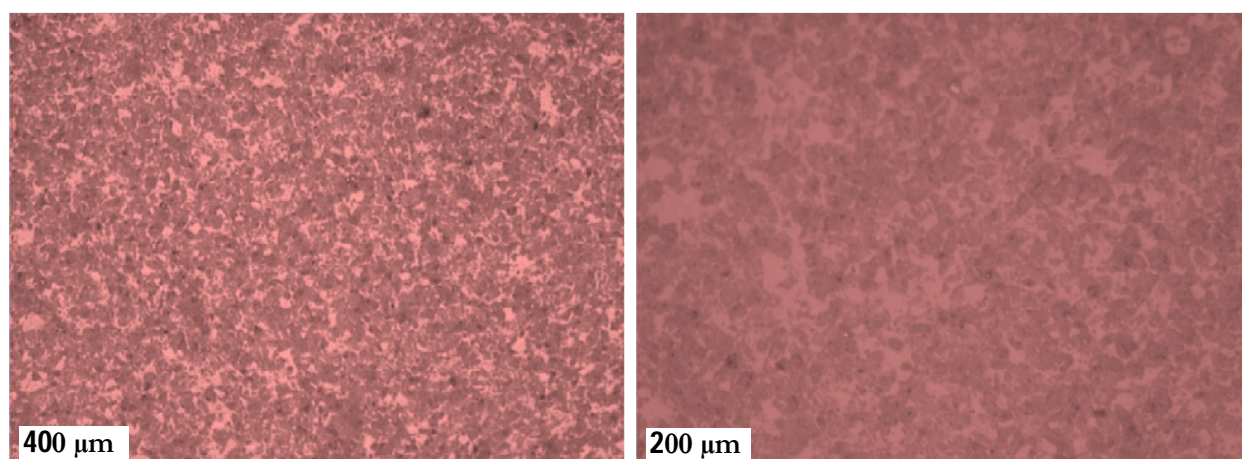


Figure III-5 : Micrographie de la céramique.

III.1.4 Analyse par DRX

Afin de vérifier ces structures, des spectres de diffraction de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb ont été effectués. La diffraction des rayons X a été réalisée sur des plaquettes d'une surface de 1cm², à l'aide d'un diffractomètre goniomètre/INTEL CPS 120/ Brucker AXS, les diagrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ variant de 20° à 110° afin d'observer les pics les plus significatifs. La vitesse de balayage a été fixée à 0,005°/s.

Les figures de III-6 à III-8 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux étudiés : AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et de la céramique, ainsi que les éléments majoritaires de chaque matériau. En se basant sur la comparaison avec les fiches ASTM, seuls les pics de l'austénite ($2\theta = 55,46^\circ, 64,77^\circ$ et $98,98^\circ \dots$) sont détectés dans le cas de l'acier AISI 316L (Fig. III-6). La présence des pics de Ti hexagonal (α) et les pics de Ti cubique (β) a été observée,

et pour la céramique on a deux phases : Corindon alpha Al_2O_3 et la phase aluminium-bore $Al_8B_2O_{15} / 4Al_2O_3B_2O_3$.

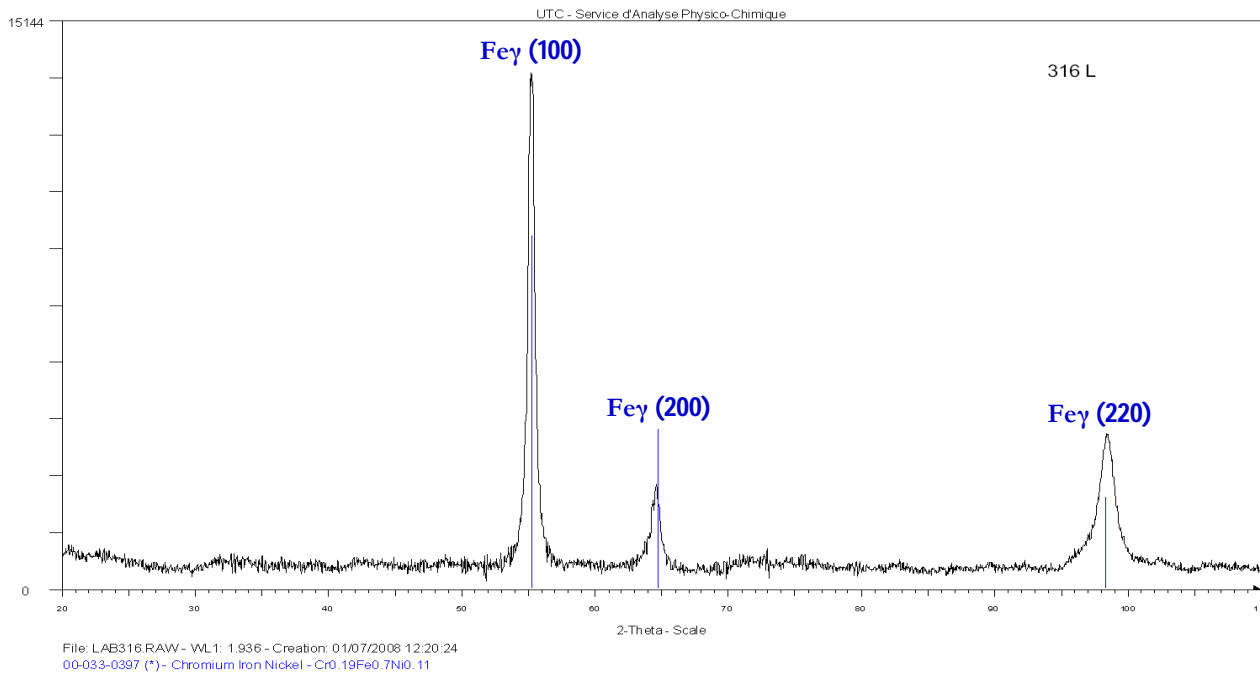


Figure III-6 : Diagramme de diffraction de l'acier inoxydable AISI 316L.

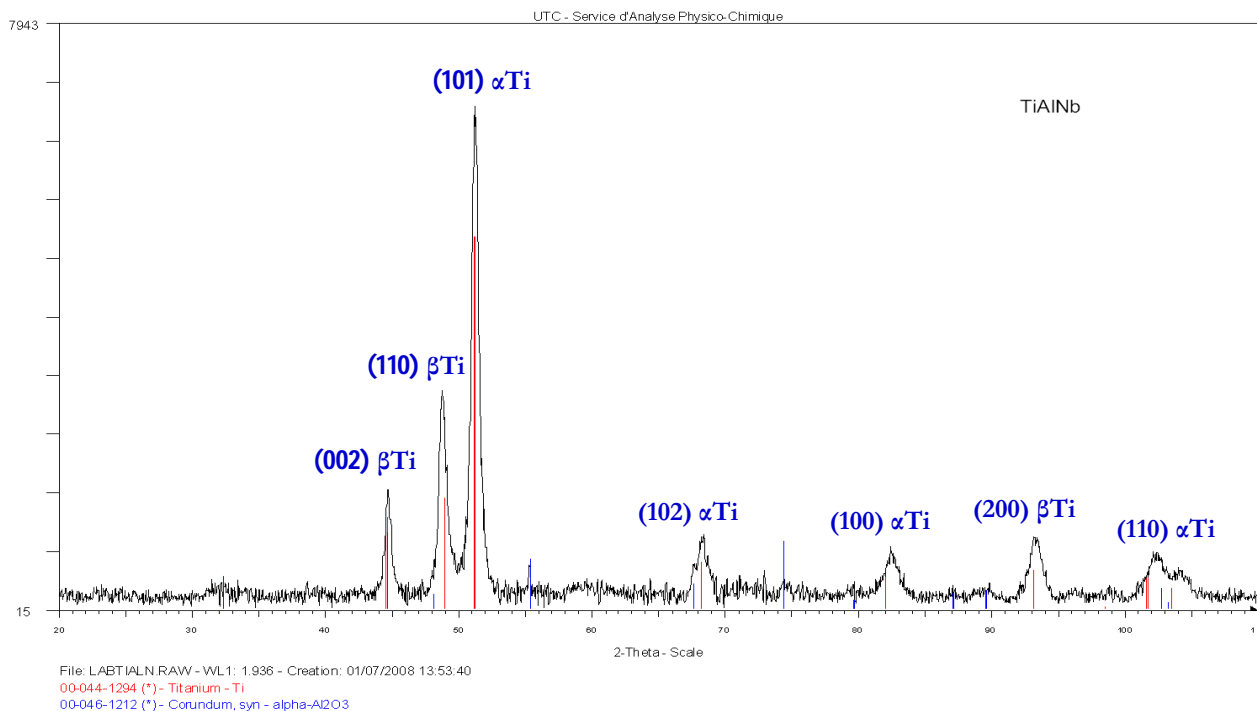


Figure III-7 : Diagramme de diffraction de Ti-6Al-7Nb.

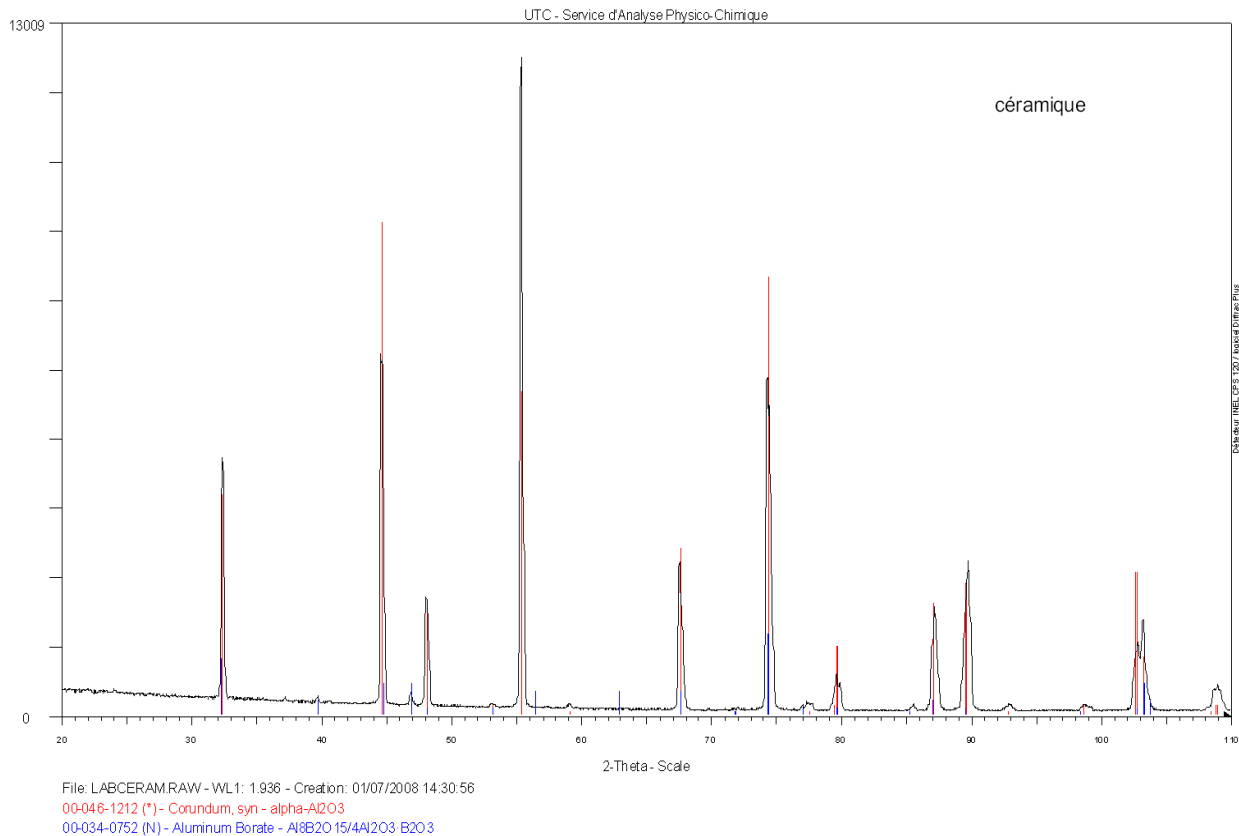


Figure III-8 : Diagramme de diffraction de la céramique.

III.1.5 Profil de microdureté

La microdureté est une caractéristique importante pour les alliages destinés à des applications biomédicales notamment à cause des problèmes d'usure par frottement des prothèses. Ce frottement libère des fragments d'alliages qui peuvent nuire à l'organisme. La caractérisation en microdureté a été effectuée sous une charge de 50 g à l'aide d'un micro duromètre *Zwick Roell ZHV10* (Fig. II-3a). Pour s'assurer de la reproductibilité des essais, chaque échantillon a subi trois indentations distantes de 100 μm .

La figure III-9 représente le profil de microdureté des matériaux étudiés. On observe une dureté de 426 HV en surface et de 318 HV au cœur pour l'acier AISI 316L et de 492 HV en surface et de 355 HV au cœur pour le Ti-6Al-7Nb; il se peut que les échantillons aient subi un traitement de surface, ce qui explique cette différence de dureté entre la surface et le cœur.

À titre de comparaison deux matériaux similaires (Ti-6Al-4V et AISI 316L (I)) ont été testés, les résultats montrent que la dureté de ces matériaux est beaucoup plus faible que celle de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb, une dureté moyenne de 325 HV pour le Ti-6Al-4V et de 221 HV pour AISI 316L(I) à été mesurée. La dureté mesurée pour la céramique est de l'ordre de 2100 HV.

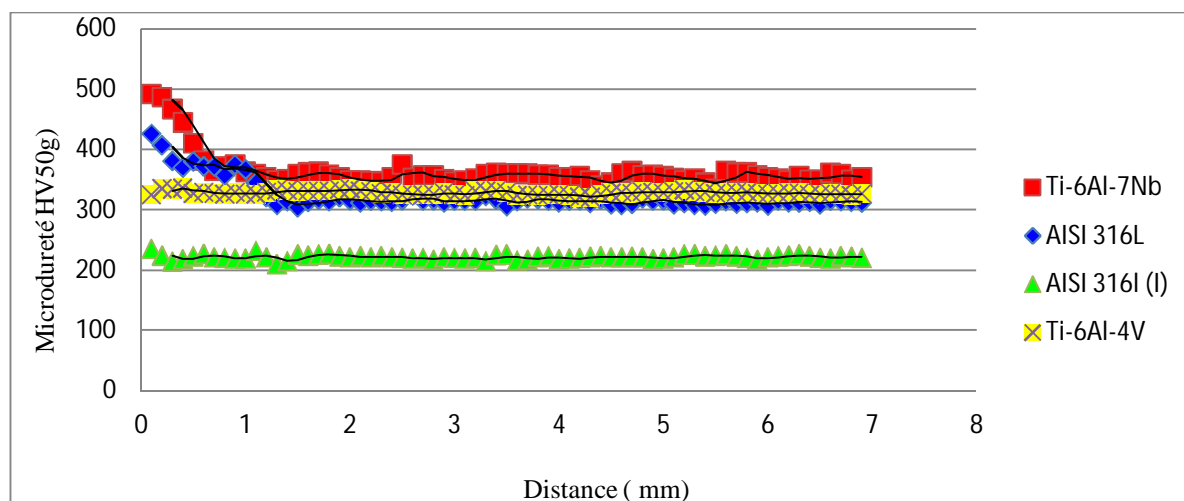


Figure III-9 : Profil de microdureté de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb sous une charge de 50 g.

III.1.6 État de surface

L'état de surface est une des caractéristiques importantes pour les biomatériaux. En effet, pour l'application biomédicale visée, l'état de surface que doivent présenter les parties constituant la prothèse de hanche (tête sphérique et cupule) doit satisfaire à une norme internationale [5,7]. La topographie des surfaces étudiés à l'état de réception et après le polissage, a été observée par microscopie optique et la rugosité par un profilomètre de surface *surf test SJ-301* (deux dimensions), et un rugosimètre en trois dimensions type *VEECO-Wyko q300*.

L'état de surface des matériaux étudiés avant et après la préparation est illustré par les micrographies et les profils de rugosité, correspondants reportés sur les figures III-10 à III-15. Pour chaque matériau, les paramètres de surface ont été déterminés à partir de l'analyse des profils de rugosité. Les valeurs sont représentées dans les tableaux III-2 et III-3.

III.1.6.1 État de surface à l'état de réception

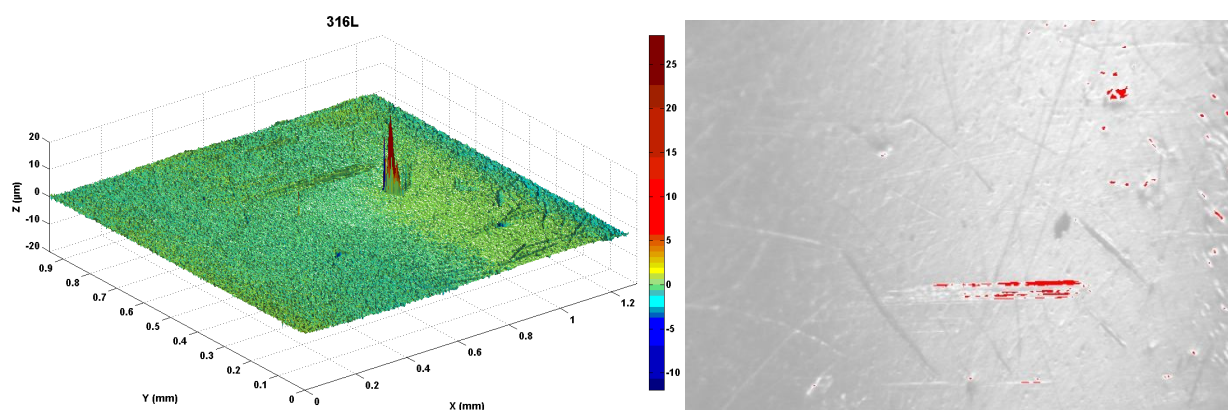


Figure III-10 : État de surface en trois dimensions de l'acier AISI 316L à l'état de réception.

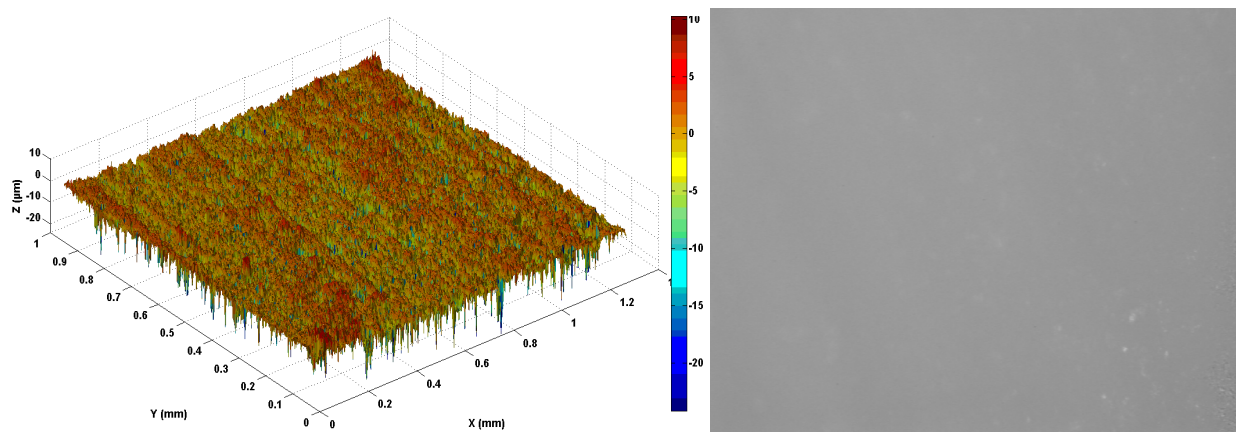


Figure III-11 : État de surface en trois dimensions de l’alliage de Ti-6Al-7Nb à l’état de réception.

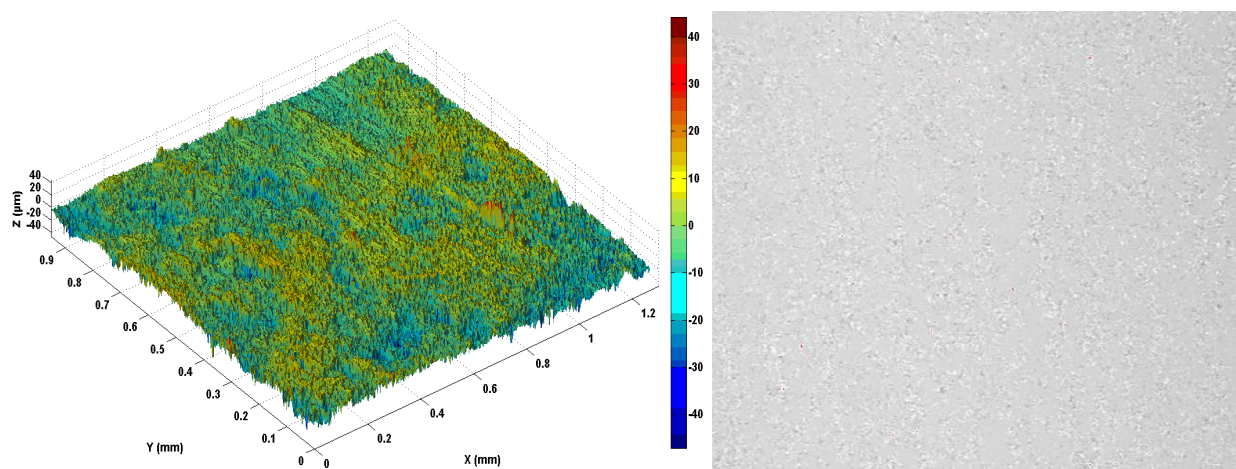


Figure III-12 : État de surface en trois dimensions de la céramique à l’état de réception.

Tableau. III-2 : Paramètres de l’état de surface en trois dimensions de l’acier AISI 316L, de Ti-6Al-7Nb et de la céramique à l’état de réception.

Paramètres	AISI 316L	Ti-6Al-7Nb	Céramique
Ra (µm)	0,26	6,03	1,70
Rq (µm)	0,38	7,65	2,57
Rz (µm)	18,67	75,20	33,27
Rt (µm)	40,23	90,34	34,40

III.1.6.2 État de surface après préparation

Comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996 [5], Concernant les éléments fémoraux des prothèses totales de hanche, les matériaux métalliques bioimplantables sphériques doivent présenter une rugosité de surface inférieure ou égale à 0,06 µm. En effet Les matériaux utilisés dans cette étude sont polis miroir c’est-à-dire que leur état de surface Ra est de l’ordre de 0,02 µm

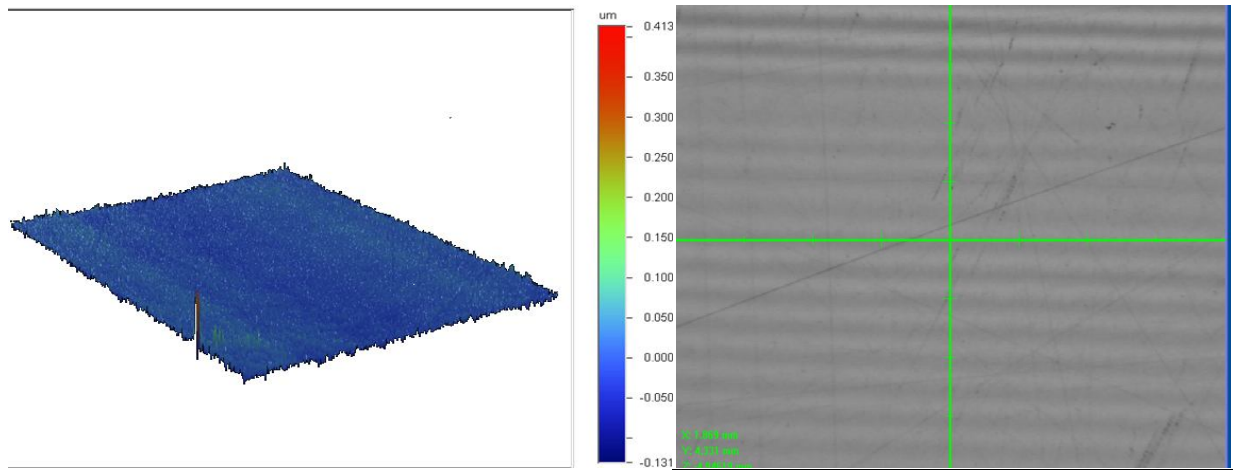


Figure III-13 : État de surface en trois dimensions de l'acier AISI 316L après le polissage.

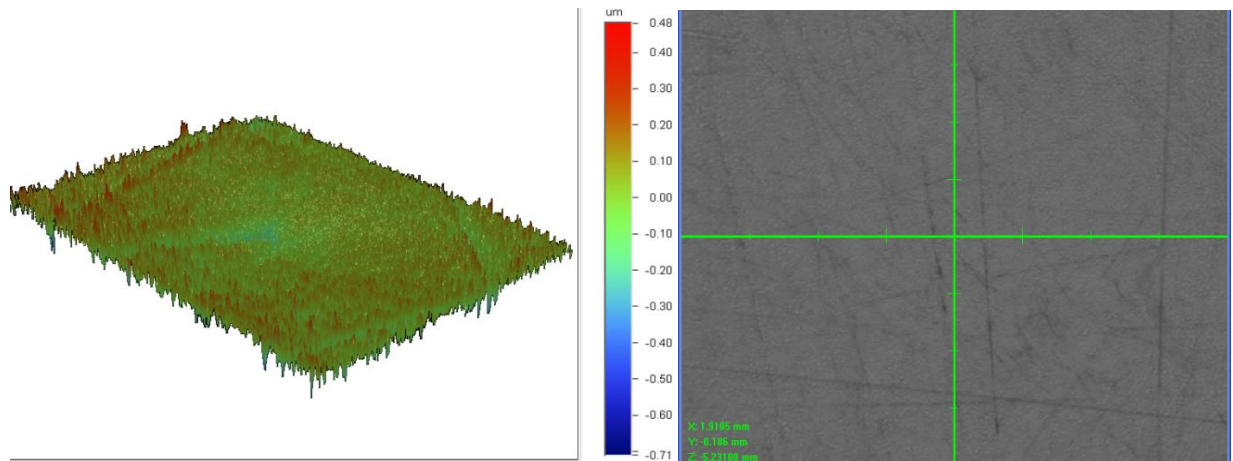


Figure III-14 : État de surface en trois dimensions de Ti-6Al-7Nb après le polissage.

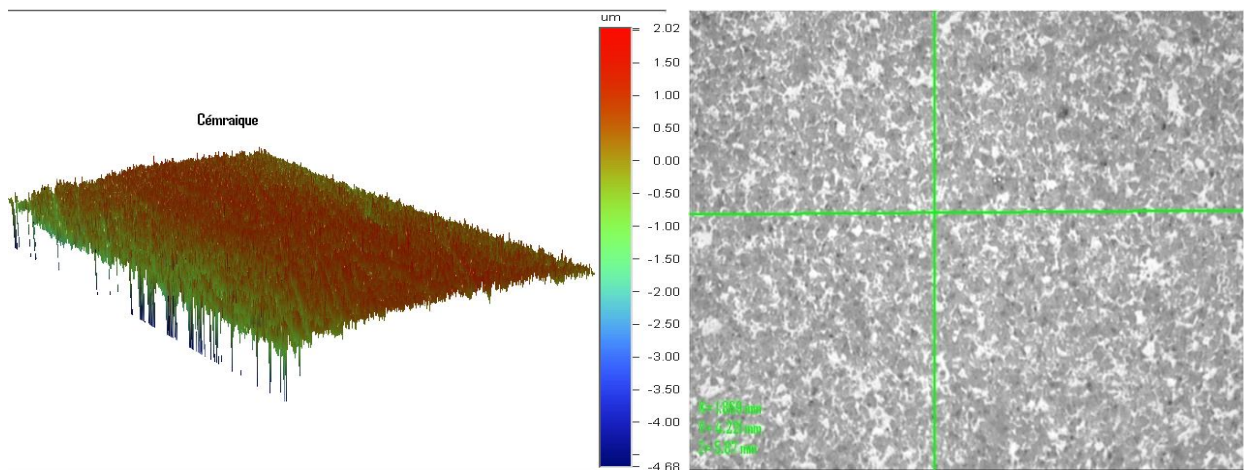


Figure III-15 : État de surface en trois dimensions de la céramique après le polissage.

Tableau III-3 : Paramètres de l'état de surface en trois dimension de l'acier AISI 316L, de Ti-6Al-7Nb et de la céramique après préparation.

Paramètres	AISI 316	Ti-6Al-7Nb	Céramique
Ra (μm)	0,01	0,05	0,48
Rq (μm)	0,02	0,08	0,63
Rz (μm)	0,34	0,58	3,95
Rt (μm)	0,54	0,99	6,70

III.1.6.3 Discussion

Les substrats en acier AISI 316L et en Ti-6Al-7Nb sont des substrats d'intérêt biomédical. Ils doivent donc respecter des normes imposées par le domaine du biomédical, notamment au niveau de l'état de surface du matériau déposé sur les surfaces articulaires des prothèses de hanche. La rugosité obtenue, de l'acier AISI316L et du Ti-6Al-7Nb, après polissage, respecte les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à 0,06 μm comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996 [5,7].

Les résultats de rugosité avant l'usure montrent une diminution des paramètres des états de surfaces des matériaux étudiés. Par exemple, pour un écart moyen arithmétique de AISI 316L : Ra diminue de la valeur 0,26 μm jusqu' à 0,01 μm . Rz (hauteur des irrégularités) : diminue de la valeur 18,67 μm jusqu'à 0,34 μm . Et pour l'alliage de Ti-6Al-7Nb, Ra diminue de la valeur 6,03 μm jusqu'au 0,05 μm , Rz diminue de la valeur 75,20 μm jusqu'à 0,58 μm .

III.2 CONCLUSION

Ce chapitre décrit l'ensemble des caractérisations métallurgique préliminaires principales réalisées sur les matériaux étudiés AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb,

L'étude métallographique combinée au RX et EDS, nous a permis de mettre en évidence la présence d'une phase austénitique équiaxe avec une distribution uniforme des grains pour l'acier AISI 316L, et pour l'alliage de titane l'observation montre que cet alliage est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type $\alpha+\beta$. La phase β , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire.

Le profil de microdureté, montre que la dureté varie de 426 HV en surface jusqu'à 318 au cœur pour l'acier AISI 316L et de 492 HV en surface jusqu'à 355 HV au cœur pour le Ti-6Al-7Nb ; il se peut que les échantillons aient subi un traitement de surface.

Les résultats de rugosité en trois dimensions obtenues après une préparation de surface, respectent les normes du biomédical à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à 0,06 μm comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996.

L'ensemble des résultats obtenus respecte les normes imposées par le domaine du biomédical notamment au niveau de l'état de surface (dureté, rugosité,...) des prothèses totales de hanche.

III.3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.J. Breme, V. Biehlet J.A. Hielsen, *"Metals and Implants. Metals as Biomaterials"*, éd. Wiley and Sons. (1998), 36-71.
- [2] R.R. Boyer, *"An overview on the use of titanium in the aerospace industry"*, Materials Science and Engineering A. 213 (1-2) (1996), 103-111.
- [3] B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, *"Titane et alliages de titane"*, Techniques de l'Ingénieur. M 557 (1976).
- [4] M. Semlitsh, T. Staub et H. Weber, *"Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants"*, Biomedical technology. 30 (1985), 334-339.
- [5] Norme internationale, *"Implants chirurgicaux-Prothèses partielles et totales de l'articulation de la hanche – Partie 2 : Surfaces articulaires constituées de matériaux métalliques, céramiques et plastiques"*, ISO 7206-2 : (F) 1996.
- [6] A.M. El-Rahman, *"An investigation on the microstructure, tribological and corrosion performance of AISI 321 stainless steel carbonitrided by RF plasma process"*, Surface and Coatings Technology. 205 (2) (2010), 674-681.
- [7] Norme française AFNOR NF S 94-072, *"Détermination de l'adhérence en traction des revêtements phosphocalciques pour applications biomédicales"*, Matériaux pour implants chirurgicaux. ISSN 0335-3931 (1998).

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Les applications des aciers AISI 316L et des alliages de titane dans le domaine médical comme implants ou prothèses entre autres utilisations, ont conduit à définir pour les besoins de la recherche, des milieux biologiques simulés au corps humain avec des concentrations égales à celles des ions, à l'instar du plasma sanguin. La température est maintenue à 37°C et le pH avoisinant 7,4.

Ces milieux sont caractérisés par deux aspects :

- la salinité qui influe sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion et d'hydrolyse.
- l'existence de nombreuses molécules et espèces cellulaires dans les tissus qui ont la capacité de catalyser certaines réactions chimiques ou détruire rapidement certains composants identifiés comme étrangers.

Vu la grande complexité et l'impossibilité de présenter toute la composition chimique du plasma sanguin ou de l'os, plusieurs milieux physiologiques sont proposés et qui en contiennent les principaux éléments. Les milieux proposés dans notre étude sont 9 g.l⁻¹ NaCl, PBS et Hank, leur composition est présentée dans le tableau II-4.

Toutes les manipulations dans cette étude ont été répétées 4 fois, exactement dans les mêmes conditions.

IV.1 La problématique des matériaux métalliques implantés dans le corps humain

A coté de l'exigence fondamentale de biocompatibilité dans le choix d'un biomatériau métallique, une autre exigence, tout aussi importante, est la résistance à la corrosion, spécialement quand il s'agit d'un implant de longue durée. La corrosion peut en effet conduire au rejet de l'implant.

Les matériaux métalliques sont utilisés comme dispositifs biomédicaux dans différentes parties du corps humain, considéré comme un environnement physiquement et chimiquement peu hospitalier : 37°C, milieu salin, hautement oxygéné, pH ~ 7,4. Il est bien connu que les solutions contenant des ions chlorures agressent et corrodent les métaux. La surface des métaux exposés peut subir une dissolution électrochimique du fait du contact avec des fluides biologiques (plasma, lymphe, sang, salive). Ces fluides contiennent des ions minéraux (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$, HCO_3^-), et des composés organiques acides ou basiques (aminoacides, protéines, acides organiques). Le pH de ce fluide est légèrement basique, variant de 7,15 à 7,4, mais peut s'abaisser jusqu'à 5,2 pendant un processus d'inflammation. La teneur en oxygène ; qui joue un rôle capital

dans les processus de corrosion métallique dépend, de la partie du corps concernée : par rapport à la composition normale de l'air, la teneur en oxygène dans le fluide intercellulaire est de 1,25 à 25 % tandis que dans les artères sanguines, elle atteint 67 %.

A cause des conditions physico-chimiques et du fait que les implants restent en contact prolongé avec le tissu, la réponse du tissu à l'implant n'est pas toujours favorable. A coté des processus inflammatoires qui peuvent toujours intervenir, un autre problème est celui des conséquences d'une éventuelle corrosion de l'implant. Comme tout solide métallique, un implant de titane ou bien de l'acier AISI 316L peut libérer des ions métalliques nocifs dans le corps. La tenue à la corrosion est donc un aspect incontournable de la biocompatibilité d'un métal. Elle doit toujours être prise en considération dans l'évaluation du comportement d'un biomatériau, en tenant bien compte des conditions dans lesquelles il doit remplir sa fonction.

IV.2 Techniques stationnaires

IV.2.1 Etude du potentiel d'équilibre

Afin d'étudier le comportement de l'acier inoxydable AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb vis-à-vis de la corrosion humide, nous avons choisi les techniques électrochimiques stationnaires, à savoir l'évolution du potentiel d'abandon, également appelé potentiel en circuit ouvert ou potentiel de corrosion (E_{corr}). C'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un milieu corrosif ; une grandeur thermodynamique complexe et assez mal définie qui varie en fonction du temps. Il dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. Cette méthode nous permet, selon l'évolution du potentiel d'abandon, de prévoir le type de comportement mis en jeu à l'interface métal/solution et oxyde/solution.

Toutefois il est très utile de connaître le potentiel d'abandon puisqu'il pourra identifier la différence de potentiel (ddp) réelle des piles, et surtout permettre le tracé des courbes des potentiodynamiques $E = \log(i)$ rencontrées au cours du phénomène de corrosion.

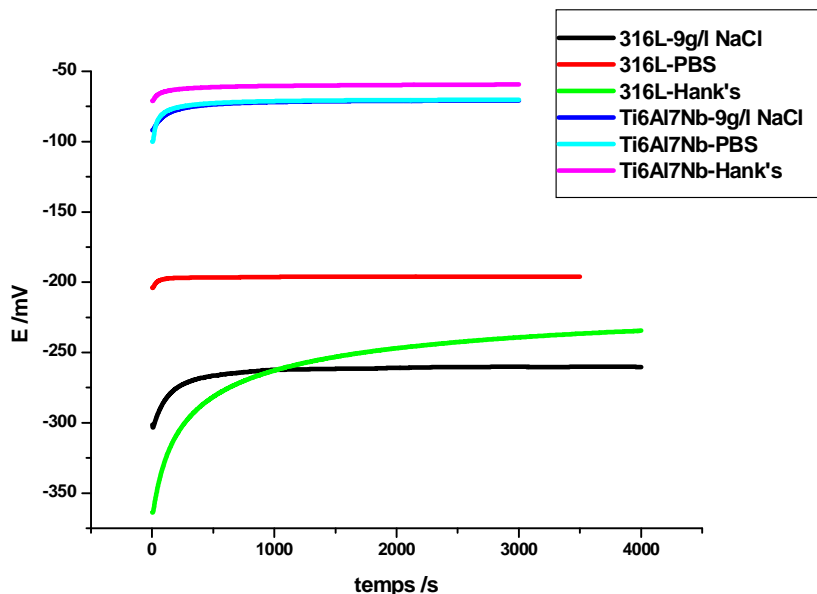


Figure IV-1 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps dans différents milieux physiologiques.

Tableau IV-1 : Evolution du potentiel de corrosion avec le temps dans différents milieux physiologiques.

	NaCl 9 g.l ⁻¹	PBS	Hank
AISI 316L	-260,0	-196,0	-234,5
Ti-6Al-7Nb	-70,67	-70,29	-59,38

La figure IV-1 et le tableau associé (Tab. IV-1), présentent les valeurs du potentiel d'abandon obtenues à la fin de chaque expérience. Ce dernier n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement, le potentiel augmente vers les valeurs plus positives puis se stabilise après 15 min. Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte.

L'augmentation de la valeur du potentiel au premiers temps peut être expliquée par la réaction électrochimique qui commence à avoir lieu entre le milieu et la surface exposée du substrat métallique, plus ou moins adhérente, et qui provoque une stabilité relative du potentiel d'abandon. Mais nous sommes toutefois en présence de la formation d'une couche d'oxyde jusqu'à la stabilité quasi-totale du potentiel libre au bout d'une heure.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs des potentiels de corrosion sont restés relativement stables dans le temps quelque soit le milieu, avec des potentiels plus nobles pour le Ti-6Al-7Nb (-70 à -59 mV) contre (-260 à -196 mV) pour l'acier AISI 316L.

IV.2.2 Résistance de la polarisation

Avec le potentiel de repos, on peut estimer la tendance à l'oxydation, le degré de noblesse, et fixer un caractère général d'anode ou de cathode à chacun des membres d'un couple galvanique. Cependant la mesure du potentiel de repos ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion. Pour cela il est nécessaire de mesurer la valeur de l'intensité du courant de corrosion

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus globale de corrosion qui est composé de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

Le tracé des courbes potentiodynamiques nécessite le choix d'une vitesse de balayage en potentiel adéquate, c'est-à-dire qui permet à la majorité des réactions électrochimiques de se produire, y compris les plus lentes, tout en minimisant la durée de l'essai afin d'éviter une modification trop importante de la surface du matériau, d'où la recherche d'un compromis. Dans cet objectif, la valeur qui a été attribuée à ce paramètre : 1 mV/s.

Les courbes de polarisation sont obtenues après une durée d'immersion de 2h30 min dans le milieu d'essai. Les résultats obtenus sont alors représentés par la variation du courant en fonction du potentiel appliqué dans un repère semi-logarithmique, c'est-à-dire en traçant la courbe $\log(I) = f(E)$. Pour comparer les différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondant à une surface de 1 cm².

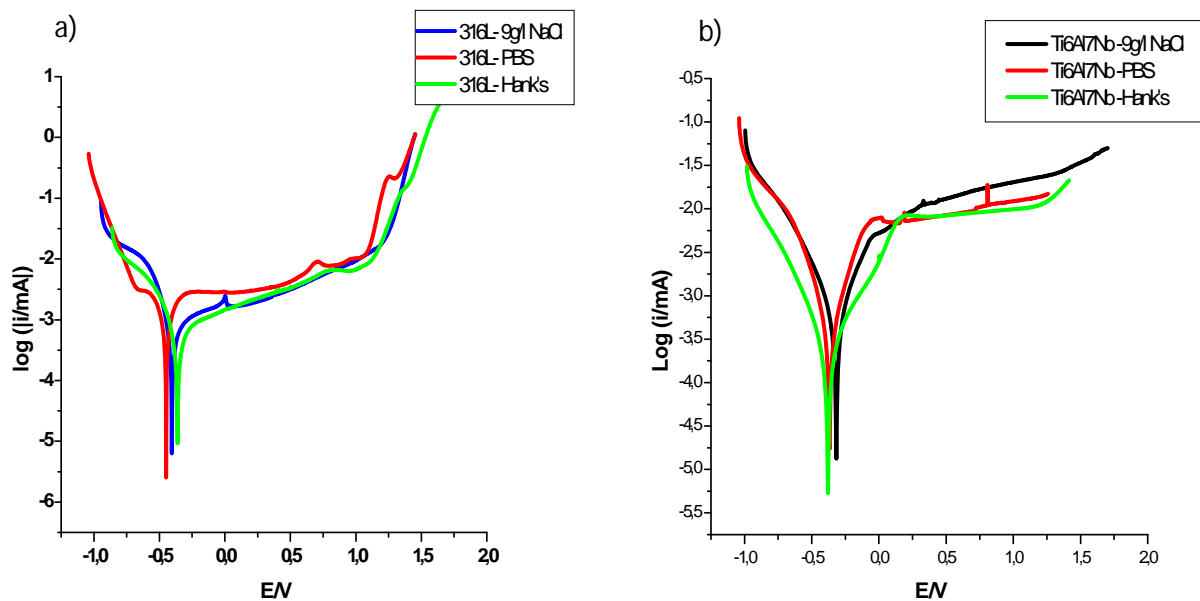


Figure IV-2 : Courbes de polarisation dynamique de ; a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

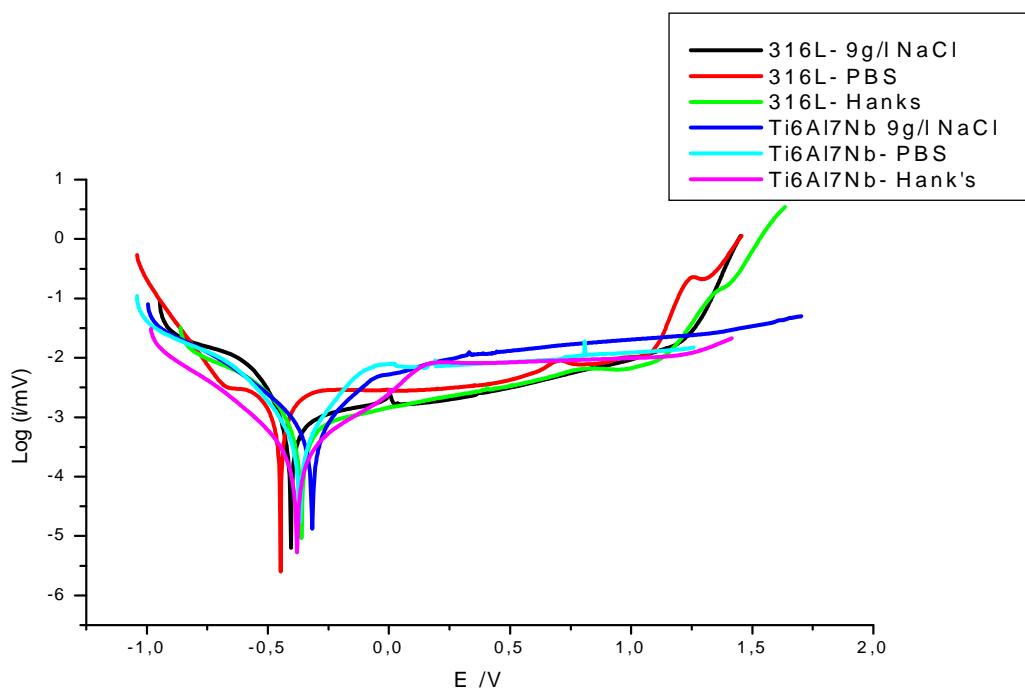


Figure IV-3 : Courbes de polarisation dynamique de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

L'ensemble des échantillons testés a présenté un comportement passif avec un palier de passivation. Toutes les courbes $I=f(E)$ sont proches. Les courants de corrosion étaient globalement du même ordre de grandeur et très faibles de l'ordre de 0,49 à 1,05 μA pour le Ti-6Al-7Nb et de 0,89 à 1,51 μA pour l'acier AISI 316L, ce qui se traduit par des vitesses de corrosion très faibles

(Tab. IV-2). Aucun des six essais n'a montré une corrosion accrue (pas de phénomène de piqûration notable, tous les échantillons sont passifs).

Tableau IV-2 : Valeurs de I_{corr} extrapolées sur les courbes de polarisation $I = f(E)$ par la méthode de Tafel, et les vitesses de corrosion correspondantes (logiciel ECLAB)

Matériau	Milieu	$E_{\text{corr}}/ \text{mV}$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A.cm}^2)$	β_c/ mV	β_a/ mV	χ^2	χ/\sqrt{N}	$V_{\text{corr}} (\times 10^{-4} \text{ mm/ an})$	$RP (\times 10^5 \Omega)$
AISI 316L	NaCl	-404,8	1,48	223	847	0,87	0,08	3,5	2,68
	PBS	-447,8	0,89	263	290	2,68	0,35	1,8	5,01
	Hank	-362,1	1,51	337	282	1,09	0,09	3,1	2,76
Ti6Al7Nb	NaCl	-317,0	0,94	397	373	0,08	0,02	1,9	5,21
	PBS	-362,1	0,49	238	215	0,38	0,05	0,72	7,70
	Hank	-245,3	1,05	434	676	0,07	0,02	1,5	5,50

L'extraordinaire résistance à la corrosion de titane et de l'acier inoxydable austénitique, résulte de la succession de plusieurs étapes qui confèrent à l'implant une inertie biologique idéale. Tout d'abord, possédants un potentiel normal très négatif (Tab. I-2), le Ti-6Al-7Nb et l'acier AISI 316L tendent spontanément à s'oxyder à l'air, mais aussi en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide. La couche passivante (TiO_2 , Fe_2O_3 ,...), épaisse de quelques nanomètres à la surface de l'alliage provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

Les courbes (Figs. IV-2 et IV-3) et dans des conditions physiologiques, la rupture de la couche de passivation du titane n'intervenant pas (le potentiel de rupture $E_T(\text{Ti}) \geq 2, \text{ V/ECS}$), la couche de TiO_2 est chimiquement stable ce qui a été confirmé par plusieurs auteurs [1] à la différence de la couche de passivation de l'acier AISI 316L ($E_T(316\text{L}) = 0,7 \text{ à } 1 \text{ V/ECS}$). De plus, après dégradation, la reconstruction de la couche est immédiate (temps de repassivation voisin de 40 ms).

IV.3 Technique non-stationnaire (ou transitoire) : impédances électrochimiques

Le comportement électrochimique interracial des matériaux est évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour l'ensemble des solutions étudiées. Les résultats obtenus sont présentés d'abord séparément pour chaque matériau dans les milieux d'étude. Le grand avantage de cette technique est de pouvoir séparer les contributions du processus électrochimique global en raison de leurs propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus ou moins distinctes, lesquelles sont indiscernables en courant continu.

Les diagrammes d'impédance de l'interface de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb immergés dans différentes solutions, sont présentés sur les figures IV-5 à IV-10. Les spectres d'impédance ont été réalisés à un potentiel imposé (potentiel d'équilibre), dans différents milieux pour nous permettre d'attribuer et de discriminer les processus associés aux différentes constantes de temps.

Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps. Celle-ci est le reflet de la combinaison de deux processus : le transfert de charges et l'effet de film associé à la couche d'oxyde (TiO_2 , F_2O_3 ,...) La prépondérance du comportement du CPE, traduit par l'exposant n , peut être facilement déterminée en traçant la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques $\log |Z| = f(\log(f))$.

De façon à pouvoir conclure sur le comportement électrochimique des matériaux, il est possible de calculer les valeurs du circuit électrique équivalent et de les comparer, la figure IV-4 représente le circuit type Randles utilisé pour simuler les courbes d'impédance.

Les valeurs des paramètres R_s , CPE, n et R_p extraites de la procédure d'ajustement sont rassemblées dans le tableau IV-3.

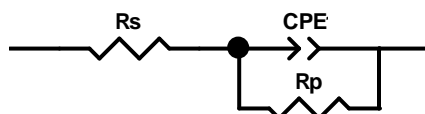


Figure IV-4 : Modèle de circuit type Randles utilisé pour simuler les courbes d'impédance.

Les diagrammes d'impédance, représentés dans le plan de Nyquist (Fig. IV-5 et IV-6), caractéristiques du comportement de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb, révèlent la présence d'une seule constante de temps. Rappelons que la différence entre ces six boucles est liée uniquement au milieu. La valeur réelle de l'impédance en HF correspond à la résistance de l'électrolyte. Pratiquement, cette valeur varie en fonction du milieu, elle est de l'ordre de 22,59 à 28,14 Ω pour l'acier AISI 316L et de 16,69 à 18,64 Ω pour le Ti-6Al-7Nb.

Tableau IV-3 : Résultats électrochimiques obtenus dans les différents milieux choisis.

Matériaux	Milieu	R_s (Ω)	CPE ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	R_p ($\times 10^5 \Omega$)	χ^2 (10^{-3})
AISI 316L	NaCl	28,14	23,72	0,81	1,28	3,24
	PBS	22,59	42,05	0,86	1,46	2,68
	Hank	25,98	33,31	0,82	1,42	7,07
Ti-6Al-7Nb	NaCl	18,13	35,12	0,85	1,60	1,36
	PBS	16,69	54,17	0,9	1,93	1,34
	Hank	18,64	42,16	0,87	1,54	1,89

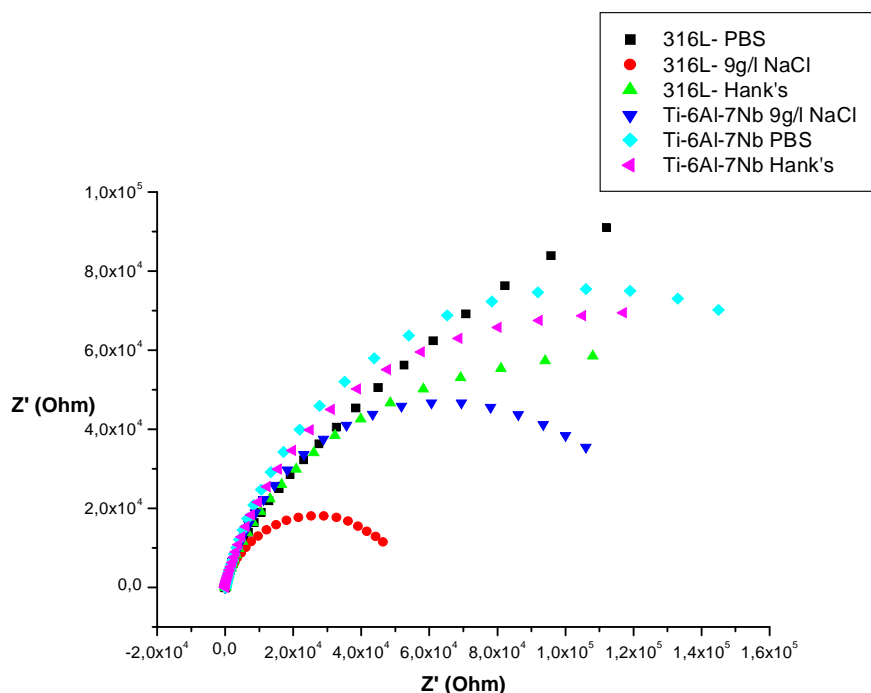


Figure IV-5 : Diagrammes de Nyquist de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux. $-Z''/Z'$

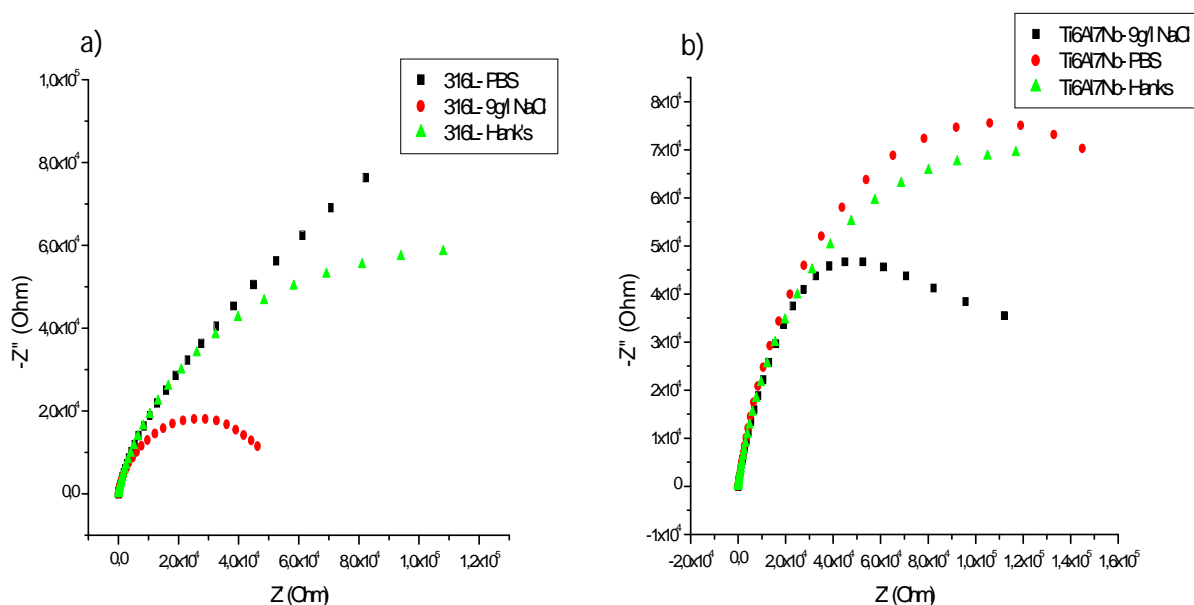


Figure IV-6 : Diagrammes de Nyquist, a- l'acier AISI 316L et, b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Le diagramme de Nyquist (Fig. IV-5 et IV-6), présente un arc de cercle, dont le diamètre est proportionnel à la résistance de transfert de l'échantillon en milieu correspondant, ce comportement est presque capacitif avec une résistance de transfert de charges, cette dernière dans NaCl 9 g.l⁻¹ est de l'ordre de $1,28 \times 10^5 \Omega$ et une capacité égale à $23,72 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, pour l'acier AISI 316L et de l'ordre de $1,6 \times 10^5 \Omega$, et une capacité de $35,12 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le Ti-6Al-7Nb (Tab. IV-3).

La taille de la boucle, augmente dans le PBS en présence du phosphate, la résistance de transfert devient égale à $1,93 \times 10^5 \Omega$ avec une capacité de $54,17 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le titane, et de $1,46 \times 10^5 \Omega$ avec une capacité de $42,05 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'acier AISI 316L. L'accroissement de la boucle capacitive est un signe de la croissance de film passif. Les impédances mesurées sont très élevées, et la protection reste très efficace surtout dans le cas de titane quelle que soit la polarisation.

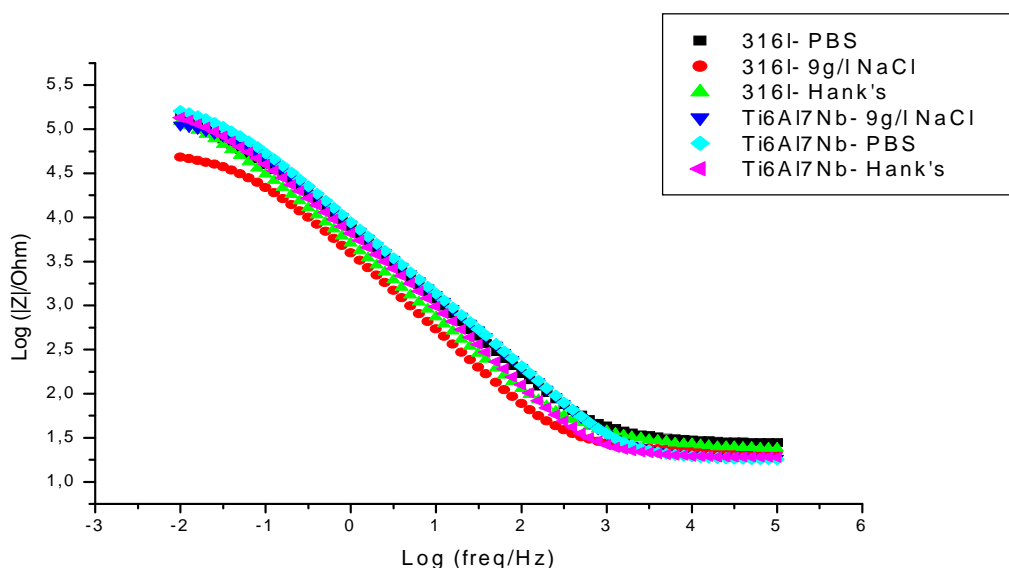


Figure IV-7 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

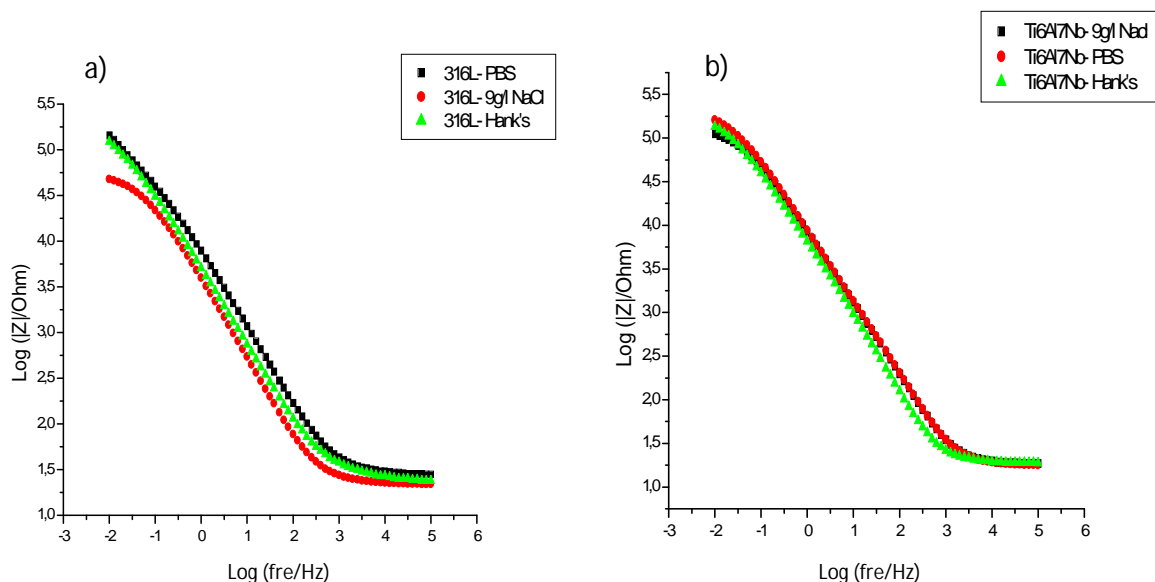


Figure IV-8 : Diagrammes de Bode représentant le module de l'impédance en fonction de la fréquence de ; a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Les diagrammes de Nyquist montrent, sur un large domaine de fréquences, la présence d'un seul arc, tandis que le diagramme de Bode (Fig. IV-7 à IV-10) indique, en moyenne fréquences,

un angle de déphasage voisin de 75° pour le Ti-6Al-7Nb et 80° pour l'acier AISI 316L. Il est résistif en hautes fréquences (déphasage voisin de 0°), ce qui est la réponse de l'électrolyte en termes de résistance (région résistive).

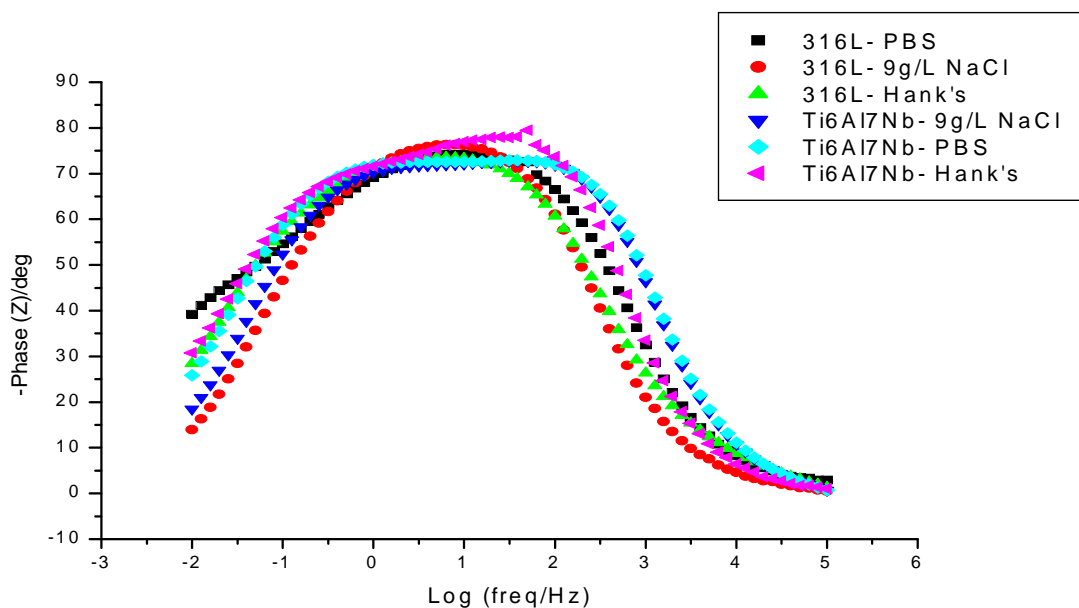


Figure IV-9 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

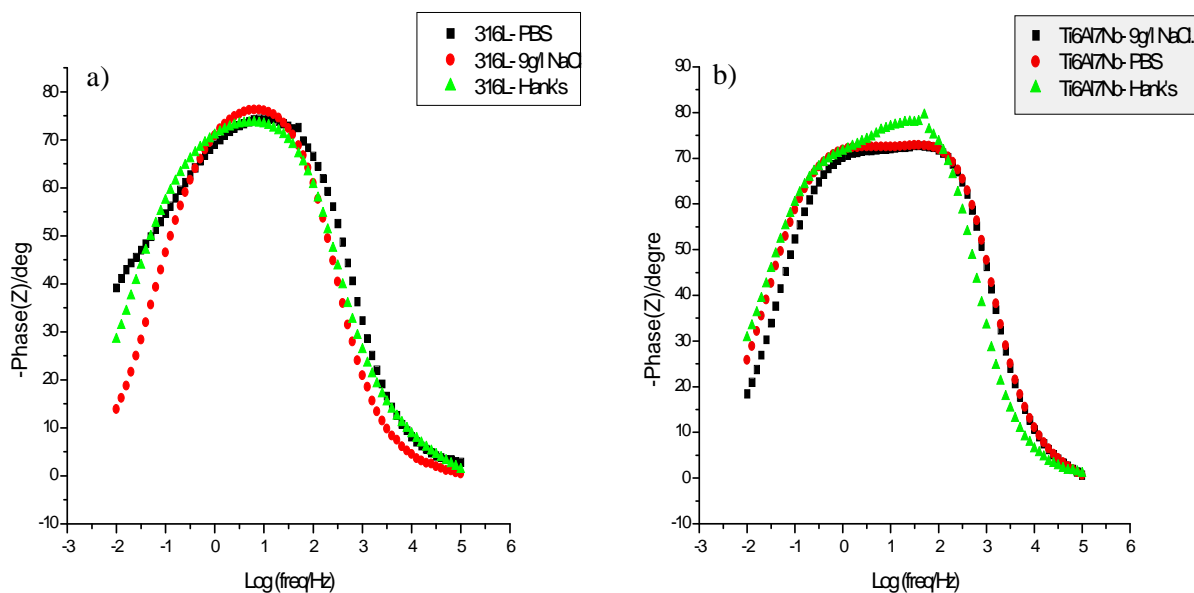


Figure IV-10 : Diagrammes de Bode représentant le déphasage en fonction de la fréquence de ; a- l'acier AISI 316L et de b- Ti-6Al-7Nb dans différents milieux.

Nous devons considérer en fait l'élément de constante de phase $Z(CPE)$, défini par la relation $1/C(j\omega)^n$. La pente en moyennes fréquences, déterminée par l'exposant n de la relation précédente, est varié entre 0,8 et 0,9 (Tab. IV-3), correspondant à un film d'oxyde passif et compact. Ce

comportement capacitif pur est associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux surtout en milieu (PBS), avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

IV.4. DISCUSSION

L'excellente tenue à la corrosion du titane et ses alliages est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur comme il a été montré par plusieurs auteurs [1-8]. Ce film passif se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à la vitesse de corrosion du métal. En fait, cette capacité d'auto régénération est peut être la propriété la plus importante des films passifs. Malgré les nombreuses études réalisées dans ce domaine, on ne connaît pas parfaitement la structure et la composition chimique des films passifs discuté par *D. Landolt* [9].

Le mécanisme de formation de l'oxyde de titane est le suivant :



On notera aussi l'effet négatif du chlorure qui se traduit par :



Ou la réaction globale :



Dans le cas des aciers, le chrome joue le rôle le plus important : lorsqu'il est présent à partir d'un taux de 15 à 23 % dans l'alliage, il permet la formation spontanée d'une couche d'oxyde de chrome en surface (c'est la passivation) et sa reformation (c'est la repassivation), qui protège contre la corrosion. La formation de la couche d'oxyde nécessite pour se former et se maintenir la présence d'oxygène, au contraire une acidité ou une concentration importante en ions chlorure détériorent cette couche [10]. Cette couche est principalement composée de Cr_2O_3 dans sa partie interne et dans sa partie externe. Alors en milieu aqueux du fait de la présence de protons issus de la dissociation de l'eau ou/et de l'oxygène dissous dans le liquide, une couche passivante ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \dots$), épaisse de quelques nanomètres, observée à la surface de l'alliage, provoque l'arrêt brutal du processus de corrosion en réduisant à l'extrême les échanges électroniques.

IV.4.1 Effet du milieu

Parmi les nombreux ions rencontrés dans le corps humains, les ions fluorures et chlorures sont les principaux incriminés dans les phénomènes de corrosion, tandis que certains autres éléments tels que les protéines, le calcium et le phosphate, jouent un rôle protecteur.

Le potassium et le sodium interviennent également dans la formation de sels capables de protéger l'alliage lors de leur précipitation.

➤ Ions chlorures

Le corps humain présente dans des conditions normales une teneur importante en ions chlorures, or ceux-ci ont souvent été décrits comme des acteurs importants dans les phénomènes de corrosion par piqûres. L'attaque par les ions chlorures est probablement le mode dominant de corrosion des dispositifs orthodontiques. Ces ions seraient capables d'attaquer la couche d'oxyde protectrice des alliages [11].

De plus, quand un biomatériau est mis en contact avec le milieu biologique, le système immunitaire s'active à sa surface et donne lieu à un ensemble de réactions en chaîne, qui produit des composés O_2^- et H_2O_2 , nuisibles à la couche passive. Finalement le dernier facteur important, responsable de la corrosion des biomatériaux et spécialement de l'acier, est la forte teneur en ions chlorure dans le sang ($[Cl^-] \sim 0.4 \text{ g.dL}^{-1}$) [12, 13, 14]. Les ions Cl^- sont adsorbés sur la surface puis pénètrent au sein de la couche passive. Ils affaiblissent alors les liaisons métal-oxygène et forment des chlorures métalliques, détériorant ainsi la structure même du film comme a été expliqué par *V.S. Muralidharan* [15]. D'autre part *P. Lacombe* [16] *H.-H. Strehblow* [17] ont expliqué que cette destruction de la couche se situe préférentiellement sur des défauts de structure (fissures ou dislocations),

Afin de comparer le comportement à la corrosion des matériaux étudiés, en présence des ions Cl^- les résultats obtenus montrent une différence entre les caractéristiques électrochimiques, le Ti-6Al-7Nb a présenté une bonne résistance à la corrosion par rapport à l'acier AISI 316L, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Seah et Chen* [18] lors d'une étude comparative de l'acier AISI 316L. Le Ti-6Al-7Nb et du titane poreux dans un milieu physiologique ($9 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}$ à 37°C). Les mêmes résultats ont été obtenus par *Gurappa et al* [19] dans une solution désaérée de Hank lors d'une étude comparative entre l'alliage de titane et d'un acier AISI 316L, Gurappa a montré que l'alliage de titane présente un faible taux de corrosion avec une bonne stabilité du film passif.

D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions Cl^- diminue le potentiel de repassivation de l'acier AISI 316L, ces résultats sont confirmés par *A.I. Almarshad et D. Jamal*, [20] dans leur étude sur l'influence des solutions de chlorures et de thiosulfates sur le comportement électrochimique d'un biomatériau acier AISI 316L.

Dans les milieux choisis, et en présence des ions Cl^- , le titane présente un large domaine de passivation dû à la formation d'une couche compacte d'oxyde de TiO_2 pour une gamme de potentiel étudié 2 V, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Pela'Ez-Abella N et al* [21], dans une solution de Hank. le même auteur a montré que pour un potentiel appliqué supérieur à 3 V, il y a formation de peroxyde instable TiO_3 et la couche a perdu de sa compacité.

➤ Ions calcium et phosphates

Lors des phénomènes de corrosion galvanique, l'augmentation de pH qui survient à la région cathodique est suffisante pour donner lieu, en présence de calcium, à la précipitation de sels de phosphates insolubles. *Gal et al* [22] ont montré que cette précipitation inhibe la corrosion dans la région concernée.

Des changements de composition dans le film passif accompagnent les phénomènes de corrosion. De faibles quantités de calcium et de phosphore, provenant des ions du plasma sanguin, s'incorporent dans l'oxyde de surface comme il a été confirmé par plusieurs auteurs [23, 24, 25]. *T. Hanawa et al* [23] ont noté que des tests *in vitro* de cultures cellulaires sur l'acier inoxydable montrent aussi la présence en surface d'une couche organique adsorbée riche en azote et en nickel.

Les mesures d'impédances électrochimiques et potentiodynamiques obtenus montrent que les ions de phosphates et de calcium jouent un rôle très important sur la formation du film passif pendant l'immersion. Ces derniers agissent l'un sur l'autre sélectivement avec le film passif de dioxyde de titane et de fer sur l'acier AISI 316L et du Ti-6Al-7Nb en augmentant leurs résistances à la corrosion dans des milieux biologiques. Cette observation a été confirmée par le comportement résistif et capacitif du film d'oxyde, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Hodgson et al* [26]. D'autre part, Les résultats obtenus montrent bien que les ions phosphates agissent comme un inhibiteur anodique, et que la résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de ces derniers, surtout dans le cas de l'acier AISI 316L. Les mêmes conclusions ont été conclues par *Valero* [27] lors d'une étude comparative entre l'acier inoxydable 316L et le Co-Cr-Mo.

IV.5 CONCLUSION

Les alliages de titane et de l'acier AISI 316L, grâce à leurs remarquables propriétés physico-chimiques et mécaniques, ont depuis longtemps démontré leurs intérêts dans de multiples domaines médicaux et de nombreuses applications odontologiques. Leurs aptitudes à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane et à l'acier AISI 316L une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité. Les nombreuses études recensées dans ce travail sont unanimes sur ce point. Cependant il existe des conditions spécifiques, propres au milieu physiologique et à l'exercice de l'art orthopédique, dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, circuit ouvert (OCP), et les techniques de polarisation potentiodynamique proposées en découlant, permettent d'obtenir des informations sur le comportement en corrosion de ces deux matériaux passifs lorsqu'ils sont en contact avec différents milieux simulant le liquide physiologique. Nous avons constaté que :

- le domaine transpassif est atteint à environ 1000 mV dans le cas de l'acier AISI 316L, alors qu'à 2000 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti-6Al-7Nb, et de sa grande résistance particulièrement dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 316L ;
- Les courbes de polarisation dynamique montrent clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable AISI 316L, par contre, dans le cas de Ti-6Al-7Nb, l'anoblissement du potentiel d'équilibre et des faibles courants de corrosion montre que le film passif est stable.

D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, dûe à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'acier AISI 316L lors de son contact avec la solution aqueuse en présence des ions Cl⁻ vont être Cr₂O₃, Fe₃O₄. Par contre, dans l'alliage Ti-6Al-7Nb, le film formé est TiO₂.

Finalemant, il ressort de cette étude que le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti-6Al-7Nb est meilleur que celui de l'acier inoxydable AISI 316L dans les conditions considérées.

IV.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.B. Marino, H. Mascaró, "E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media- Dissolution process of the oxide barrier", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 568 (2004), 115-120.
- [2] B.S. Ng, I. Annergren, A.M. Soutar, K.A. Khor, "Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement", *biomaterials*. 26 (2005), 1087-1095.
- [3] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, T. Zehnder, H. Siegenthaler, "Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices", *Surface & Coatings Technology*. 200 (2005) 1913-1919.
- [4] J.P. Gueneau de Mussy, J- V. Macpherson, J.L. Delplancke, "Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes", *Electrochimica Acta*. 48 (2003), 1131-1141.
- [5] W. Zhang, C. Wang, W. Liu, "Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V", *Wear*. 260 (2006) 379-386.
- [6] N.T. Oliveira, E.A. Ferreira, L.T. Duarte, S.R. Biaggio, et al., "Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys", *Electrochimica Acta*. 51 (2006), 2068-2075.
- [7] C.M. Lin, S.K. Yen, "Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering C*. 26 (2006), 54-64.
- [8] A.K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, "Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloy in simulated human body conditions", *Intermetallics*. 13 (2005), 631-637.
- [9] D. Landolt, "Traité des matériaux", Corrosion et chimie de surface. (1997).
- [10] T. Eliades, A.E. Athanasiou "In vivo aging of orthodontic alloys : Implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility", *Angle Orthodontics*. 72 (3) (2002), 222-237.
- [11] N. Schiff, B. Grosgeat, M. Lissac, F. Dalard, "Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires", *Biomaterials*. 25 (19) (2004), 4535-4542.
- [12] K.J. Bundy, "Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials", *Critical Reviews in Biomedical Engineering Fields*. 22 (1994), 139-251.
- [13] R. Schmidt, "Comportement des matériaux dans les milieux biologiques", Eds P.P.e.u. romandes, Springer-Verlag, Berlin. (1999), 21-58.
- [14] D. Jenkinson, "Stainless steel : The importance of being smooth and passive", *Corrosion Materials*. 27 (2002), 10-13.
- [15] V.S. Muralidharan, "Role of anions in the dissolution, passivation and pitting of metals, a review", *Corrosion review*. 21 (2003), 327-347.
- [16] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, "Les aciers inoxydables", Editions de physique, France. (1990).
- [17] H.H. Strehblow, "Breakdown of passivity and localized corrosion : Theoretical concepts and fundamental experimental results", *Werkst. Korr*. 35 (1984), 437-448.

- [18] K. Seah et X. Chen, "A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium", *Corrosion Science*. 34 (11) (1993), 1841-1851.
- [19] I. Gurappa, "Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions", *Materials characterization*. 49 (2002), 73-79.
- [20] A.I. Almarshad, D. Jamal, "Electrochemical investigations of pitting corrosion behavior of type UNS S31603 stainless steel in thiosulfate-chloride environment", *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004), 67-70.
- [21] E. Pelaez-Abellan, L. Rocha-Sousa, W.D. Muller, A.C. Guastaldi, "Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution", *Corrosion Science*. 49 (2007), 1645-1655.
- [22] J.Y Gal, Y. Fovet, M. Adib Yadzi "About a synthetic saliva for in vitro studies", *Talanta*. 53 (6) (2001), 1103-1115.
- [23] T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda, et al., "XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments", *Material Transaction*. 43 (2002), 3088-3092.
- [24] M. Vinnichenko, T. Chevolleau, M.T. Pham, L. Poperenko, et al., "Spectroellipsometry, AFM and XPS probing of stainless steel surfaces subjected to biological influences", *Applied Surface Science*. 201 (2002), 41-50.
- [25] J.E. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, A. Berggren, et al., "Auger electron spectroscopic studies of stainless-steel implants", *Journal of biomedical and Materials Research*. 19 (1985), 663-671
- [26] A.W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, S. Virtanen, "Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions", *Electrochimica Acta*. 47 (2002), 1913-1923.
- [27] C. Valero, A.I. Munoz, "Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids", *Corrosion Science*. 50 (7) (2008), 1954-1961.

CHAPITRE V

CARACTERISATIONS TRIBOLOGIQUES

ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Ce chapitre, est divisé en deux parties :

- ✓ Dans la première on se propose d'étudier le comportement à l'usure et au frottement des différents matériaux (AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et céramique) et de corréler les propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et frottement en contact plan, linéaire et contact en mouvement alternatif à grand débattement expérimentalement.
- ✓ Dans la deuxième partie les résultats obtenus sont analysés et discutés.

V.1 RESULTATS TRIBOLOGIQUES

V.1.1 EVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT

V.1.1.1 Contact linéaire

Dans des conditions de frottement (sec et lubrifié) et à la température ambiante, nous avons effectué des essais tribologiques de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et de la céramique, contre un pion en acier 100C6, pour différentes conditions de charge et de vitesse. Deux vitesses différentes (600 et 1020 tr.min⁻¹) et trois forces normales (19,34 , 28 et 43,95 N) ont été appliquées, ce qui nous a permis de tester six conditions différents. Les résultats de ces essais sont complétés par des comparaisons avec ceux obtenus dans le cas de contact tribologique alternatif.

Tableau V-1 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions (frottement sec).

Vitesse de glissement (tr.min ⁻¹)	1020 tr.min ⁻¹			600 tr.min ⁻¹		
Fn (N)	19,43 N	28 N	43,95 N	19,43 N	28 N	43,95 N
AISI 316L	0,422	0,52	0,723	0,469	0,572	0,82
Ti-6Al-7Nb	0,406	0,504	0,681	0,451	0,58	0,733
Céramique	0,167	0,184	0,241	0,221	0,323	0,292

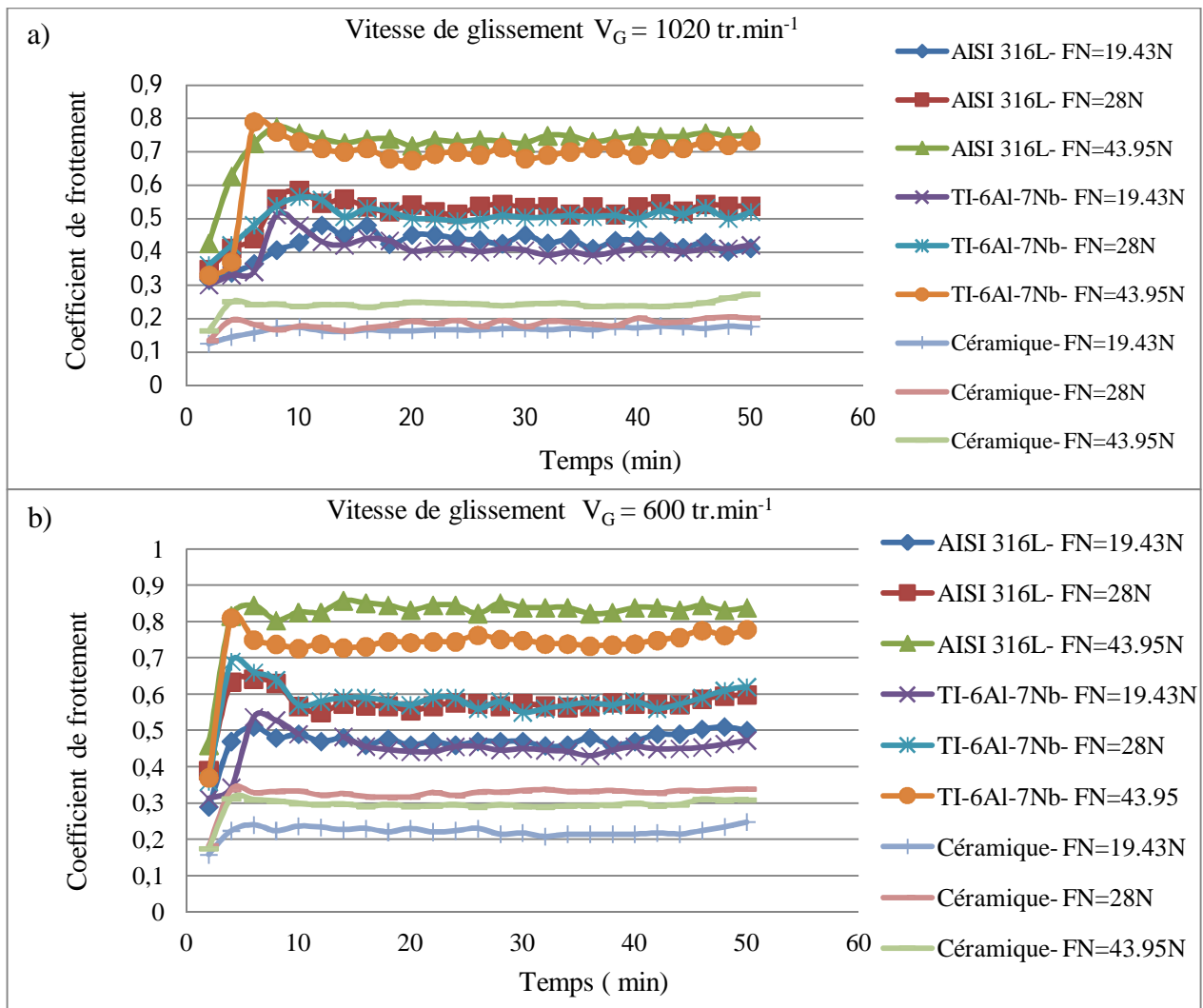


Figure V-1 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps sous une vitesse de, a- 1020 tr.min⁻¹ et b- 600 tr.min⁻¹ (Glissement sec).

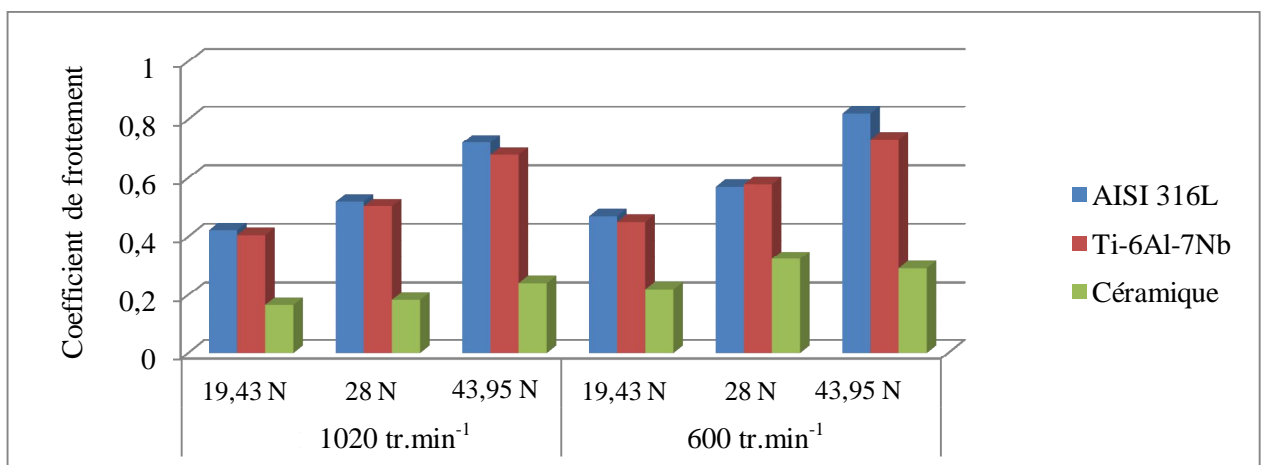


Figure V-2 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions (Glissement sec).

Les courbes d'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps (Figs. V-2 et V-3) ont presque la même forme dans toutes les conditions de charge, de vitesse et du lubrification.

L'analyse de ces courbes permet de distinguer quatre périodes ou régimes successifs de frottement et d'usure :

- ✓ La première période, rapide, correspond à une accommodation de la surface du premier corps le plus ductile ce qui a été expliqué par *L. Avril* [1]. Le relief est donc atténué, les aspérités de la surface étant réduites par la déformation plastique ;
- ✓ La deuxième période est caractérisée par une légère diminution du coefficient de frottement. Probablement, le troisième corps généré sur la piste de frottement par l'usure de l'acier joue un rôle comparable à celui d'un lubrifiant solide ;

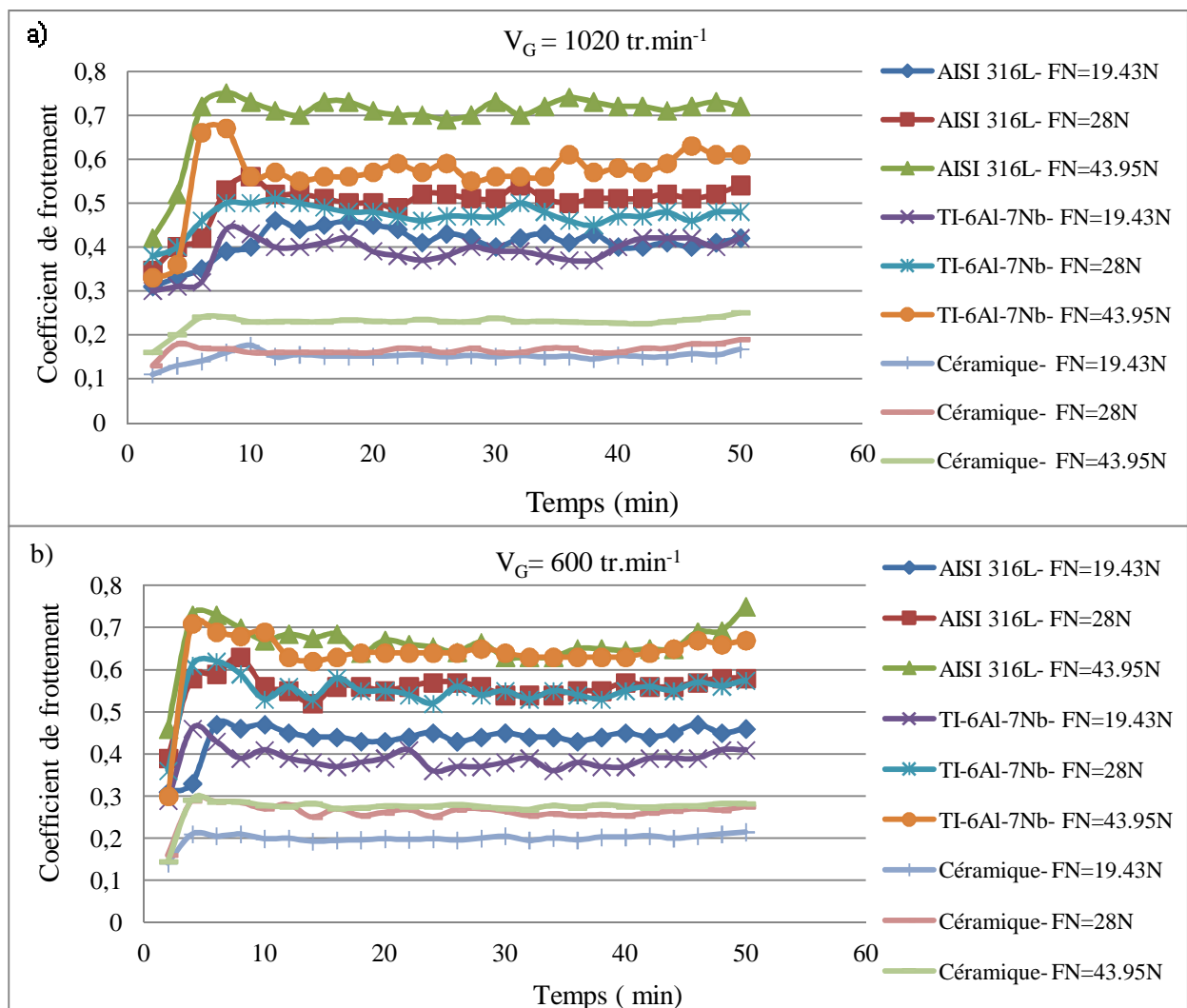


Figure V-3 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse de, a- $V_G = 1020 \text{ tr.min}^{-1}$ et b- 600 tr.min^{-1} (glissement lubrifié)

- ✓ La troisième période est définie par une augmentation sensible du coefficient de frottement. Le troisième corps qui se fragmente et s'oxyde joue très probablement un rôle abrasif ;

- ✓ La quatrième et dernière période correspond à la quasi stabilisation du coefficient de frottement.

La figure V-3 représente l'évolution du coefficient de frottement des matériaux étudiés après 50 minutes de frottement sous différentes conditions de vitesse (600 et 1020 tr.min⁻¹) et de charge appliquée en présence de lubrifiant (9 g.l⁻¹ de NaCl).

Tableau V-2 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (glissement lubrifié).

Vitesse de glissement	600 tr.min ⁻¹			1020 tr.min ⁻¹		
Fn (N)	19,43 N	28 N	43,95 N	19,43 N	28 N	43,95 N
AISI 316L	0,418	0,5	0,698	0,436	0,556	0,671
Ti-6Al-7Nb	0,389	0,47	0,568	0,386	0,54	0,64
Céramique	0,151	0,165	0,228	0,199	0,261	0,271

Le tableau V-2 regroupe les valeurs moyennes du coefficient de frottement (glissement lubrifié) en fin d'essai pour les différentes conditions utilisées afin de tester le comportement tribologique des matériaux étudiés en présence d'un liquide physiologique.

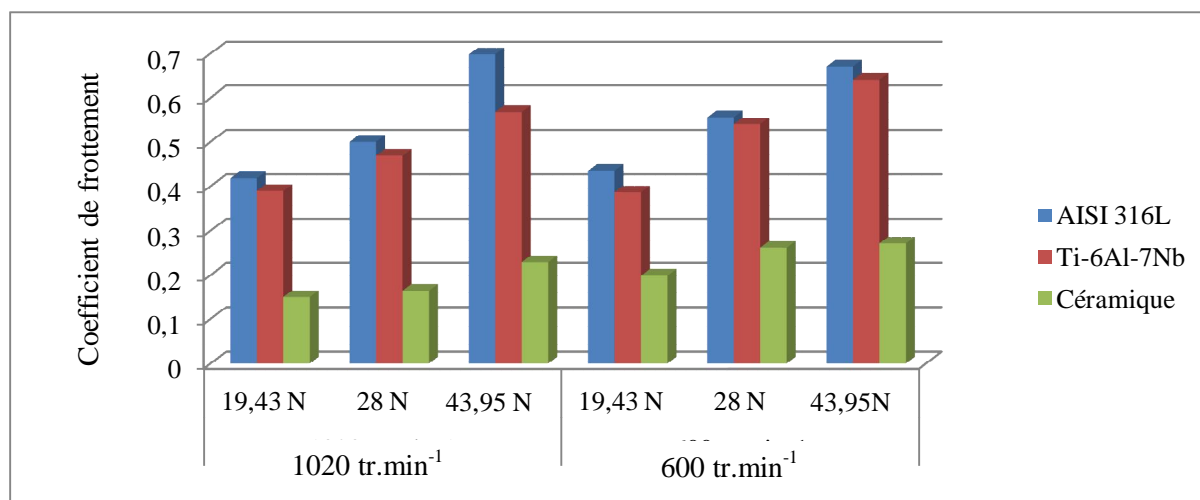


Figure V- 4 : Coefficient de frottement moyen sous différentes conditions (glissement lubrifié).

Le tableau V-3 qui a été aussi schématisé sous forme d'un histogramme (Fig. V-5) regroupe les valeurs moyennes du coefficient de frottement, sous différentes conditions de charge, de vitesse et de lubrifiant. Les résultats obtenus montrent une légère diminution des valeurs moyennes du coefficient de frottement en présence de lubrifiant pour toutes les charges appliquées.

Tableau V-3 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions.

	$V_G / \text{tr.} \cdot \text{min}^{-1}$	600 $\text{tr.} \cdot \text{min}^{-1}$			1020 $\text{tr.} \cdot \text{min}^{-1}$		
Glissement	Charge F_n (N)	19,43 N	28 N	43,95 N	19,43 N	28 N	43,95 N
Sec	AISI 316L	0,42	0,52	0,72	0,46	0,57	0,82
	Ti-6Al-7Nb	0,40	0,50	0,68	0,45	0,58	0,73
	Céramique	0,16	0,18	0,24	0,22	0,32	0,29
Lubrifié	AISI 316L	0,41	0,5	0,69	0,43	0,55	0,67
	Ti-6Al-7Nb	0,38	0,47	0,56	0,38	0,54	0,64
	Céramique	0,15	0,16	0,22	0,19	0,26	0,27

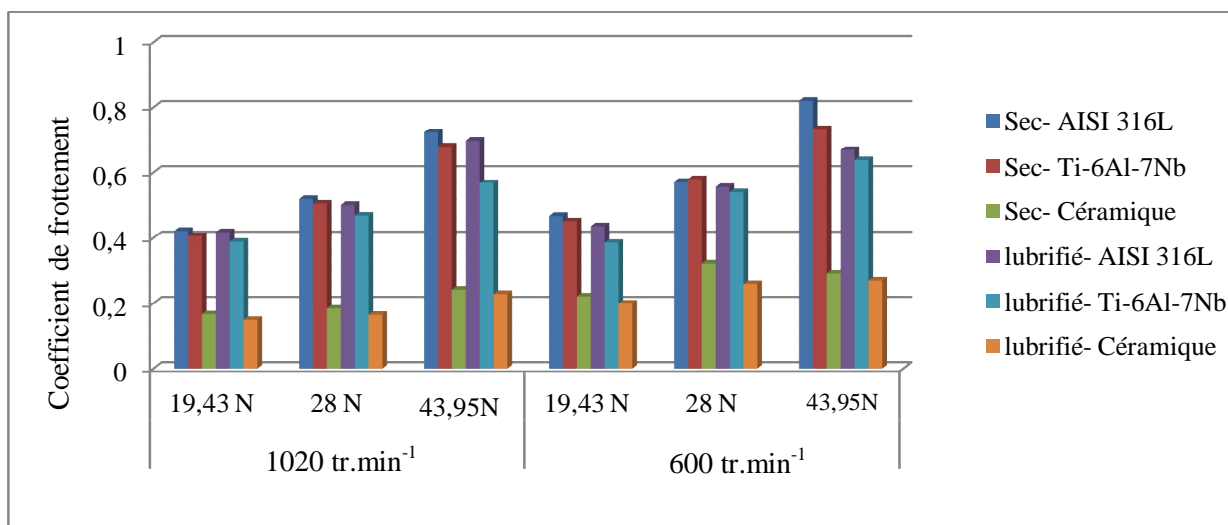


Figure V-5 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement sous différentes conditions.

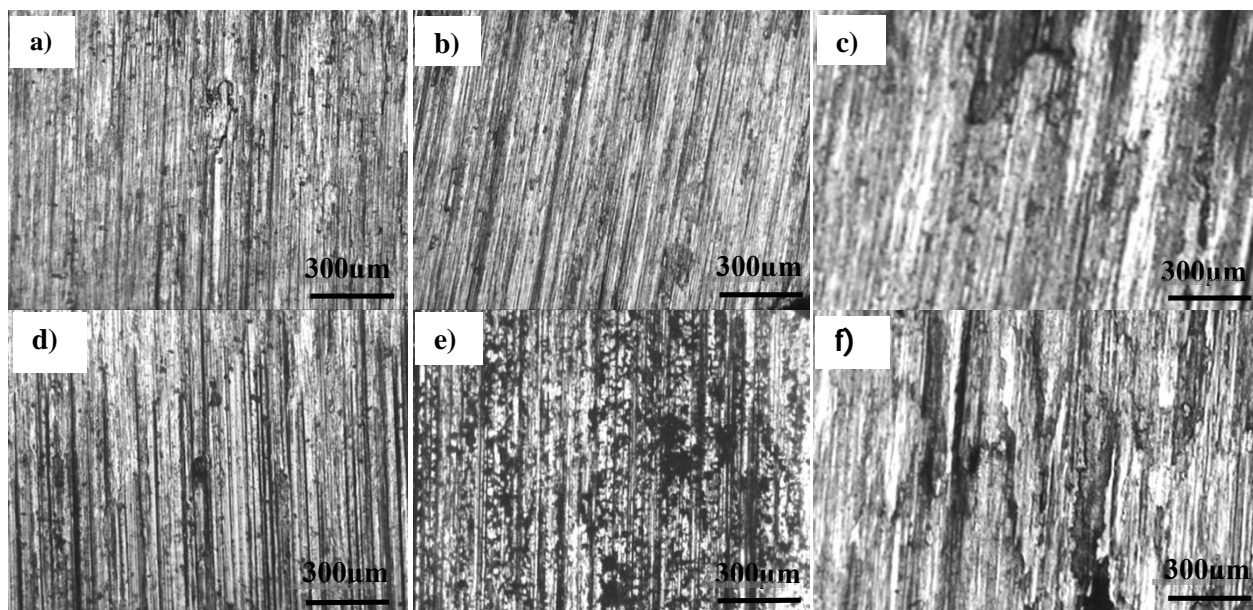


Figure. V-6 : Traces et pistes d'usure à une vitesse de 600 $\text{tr.} \cdot \text{min}^{-1}$ pour différentes charges, a- 19,43 N, b- 28 N, c- 43,59 N de l'acier AISI 316L et du Ti-6Al-7Nb, d- 19,43 N, e- 28 N et f- 43,59 N.

➤ Conclusion

En général, pour toutes les conditions des essais effectués, on constate que la valeur du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb et de la céramique (Tab. V-3) et (Fig. V-5).

L'existence de ce frottement plus élevé est vraisemblablement dû à la difficulté de formation d'un troisième corps pulvérulent dans le contact, souvent recherché pour réduire le frottement. Les observations de la piste de frottement de l'acier AISI 316L ne montrent que peu de particules de troisième corps en dehors de la piste de frottement (Fig. V-6).

Selon les vitesses et les charges normales appliquées, la valeur moyenne du coefficient de frottement (frottement sec) de l'acier inoxydable AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb varie entre (0,42 à 0,82) et (0,40 à 0,73) respectivement. Par contre, en présence de lubrifiant, la valeur varie de (0,41 à 0,67) et (0,38 à 0,64) pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement. Pour la céramique elle varie de 0,15 à 0,27.

Après avoir vu l'influence du lubrifiant sur le coefficient de frottement on peut conclure que le lubrifiant sert à :

- réduire le frottement requis pour initier ou maintenir le mouvement entre les surfaces en contact ;
- minimiser l'usure des surfaces en contact ;
- contrôler dans des limites raisonnables, les élévations de température engendrées par le frottement ;
- évacuer les débris d'usure.

V.1.1.2 Contact alternatif

Les essais réalisés dans ce type de contact sont des essais à mouvement alterné (Fig. V-7). Les tests sont réalisés dans les conditions décrites dans le paragraphe II.3.1.2. Un tribomètre de type « bille sur plan » a été utilisé. Le pion était une bille d'acier 100C6, qui frotte sur des échantillons. Les essais sont réalisés à l'air, avec une humidité relative de 33 à 38 %, à une température de 24 à 27°C sans lubrification. La sollicitation entre les deux antagonistes est un mouvement alternatif (5 mm). La vitesse de glissement est de 1, 15 et 25 mm.s⁻¹.

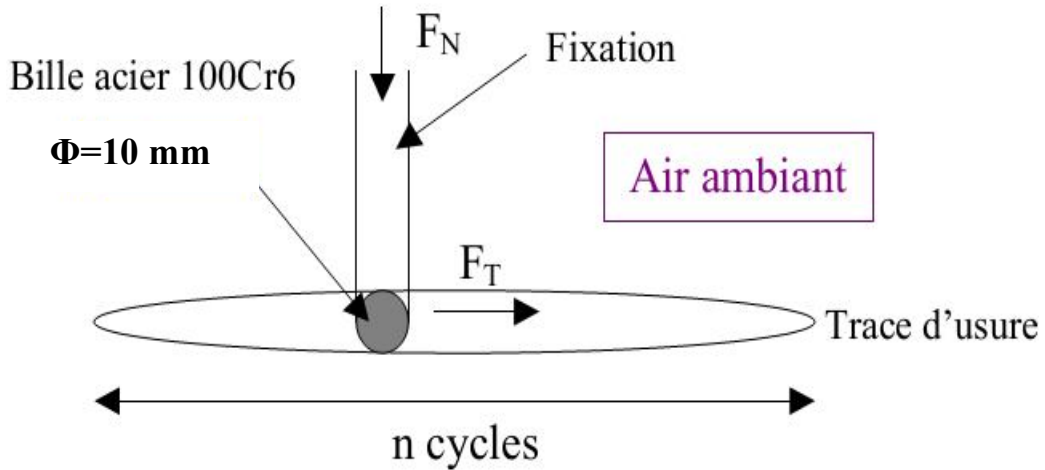


Figure V-7 : Schéma de principe des analyses tribologiques (contact alternatif).

Durant les essais de frottement, la force normale F_N est maintenue constante (3, 6 ou 10 N) et la force tangentielle F_T est mesurée pendant chaque cycle. Le rapport (F_T/F_N) permet de connaître le coefficient de frottement instantané.

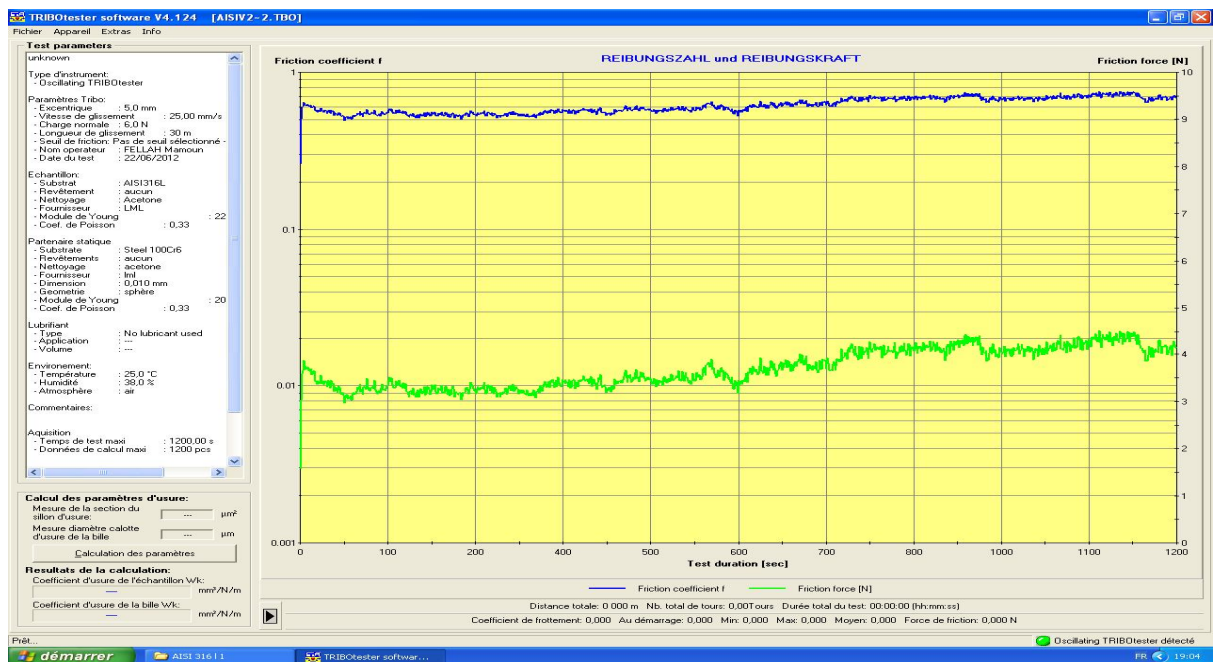


Figure V-8 : Evolution du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L sous une charge de 6 N à une vitesse de $25\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, exemple d'une interface de logiciel *TRIBOtester*.

À la différence de la variation du coefficient de frottement en fonction du temps (contact linéaire) comme on vient de l'établir, on peut représenter l'évolution en fonction du nombre de cycles de ce paramètre. La figure V-9 illustre le cas des couples suivants : 100Cr6/AISI 316L, 100Cr6/Ti-6Al-7Nb et de 100Cr6/Céramique.

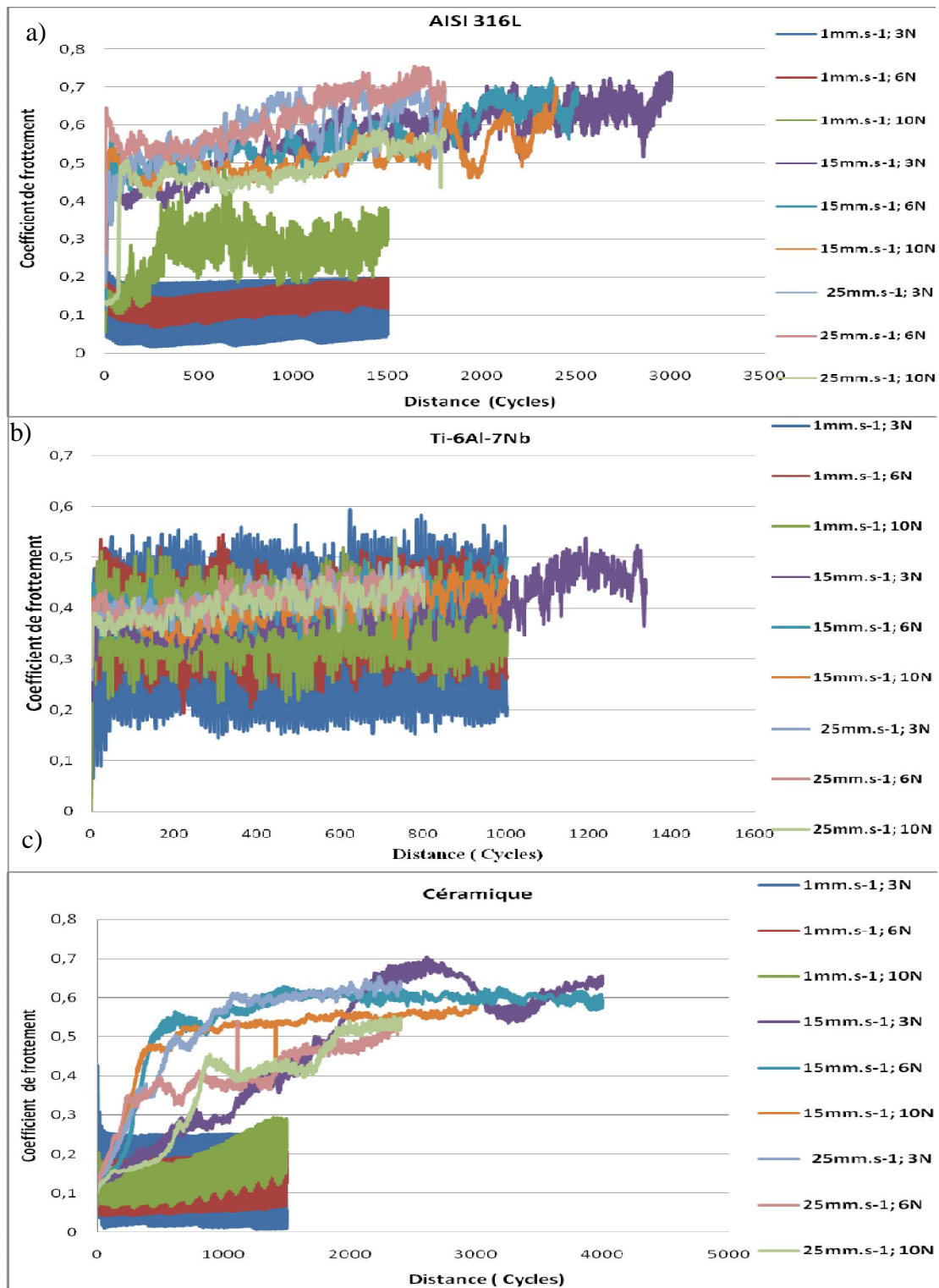


Figure V-9 : Evolution du coefficient de frottement, a- AISI 316L, b- Ti-6Al-7Nb et c- de la céramique, sous différentes conditions.

L'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de cycles dans ces contacts pour les matériaux étudiés présente certains traits communs qui consistent dans le fait qu'il existe un certain temps d'incubation. Dépendamment des matériaux et les paramètres opératoires, cette période correspondant aux premiers cycles durant lesquels le coefficient de frottement atteint une valeur maximale.

Pour tous les échantillons étudiés, le coefficient de frottement instantané évolue en fonction du nombre de cycles et également selon la variation des paramètres opératoires. Toute évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact. Il s'ensuit que le suivi minutieux de la mesure du coefficient de frottement au cours de l'essai est susceptible de nous renseigner sur le mécanisme de dégradation à grand débattement (participation du troisième corps à la cinétique d'usure. Par ailleurs, nous avons déterminé expérimentalement les valeurs du coefficient de frottement CF_d , CF_{\min} , CF_{moy} et CF_{\max} sous différents niveaux de force F_n et de vitesse de glissement (Tab. V-4).

Le tableau V-4 regroupe les valeurs moyennes du coefficient de frottement en fin d'essai pour les différentes conditions utilisées pour tester le comportement tribologique des matériaux.

Une première analyse de ces résultats montre que le coefficient de frottement augmente dès les premiers cycles de frottement ; il s'agit de la période de transition ou de rodage observée classiquement dans ce type d'essais. Par la suite, après être passé par un maximum (fin de la période transitoire que nous nommerons simplement par la suite « transition »), le coefficient se stabilise après un certain nombre de cycles variable selon l'état de surface et les paramètres opératoires.

Tableau V- 4 : Valeurs du coefficient de frottement (CF_d , CF_{\min} , CF_{\max} , CF_{moy}).

Matériau	V_G	1 mm.s ⁻¹				15 mm.s ⁻¹				25 mm.s ⁻¹			
	F_n (N)	CF_d	CF_{\min}	CF_{\max}	CF_{moy}	CF_d	CF_{\min}	CF_{\max}	CF_{moy}	CF_d	CF_{\min}	CF_{\max}	CF_{moy}
AISI 316L	3 N	0,175	0,017	0,212	0,112	0,195	0,17	0,74	0,568	0,235	0,235	0,715	0,582
	6 N	0,163	0,069	0,198	0,128	0,124	0,124	0,726	0,566	0,505	0,493	0,755	0,617
	10 N	0,103	0,103	0,508	0,258	0,263	0,263	0,7	0,519	0,136	0,127	0,59	0,476
Ti-6Al-7Nb	3 N	0,129	0,068	0,589	0,339	0,248	0,248	0,538	0,4	0,349	0,349	0,49	0,419
	6 N	0,325	0,197	0,546	0,36	0,405	0,339	0,508	0,413	0,333	0,333	0,482	0,418
	10 N	0,251	0,213	0,518	0,357	0,397	0,325	0,48	0,398	0,367	0,344	0,54	0,407
Céramique	3 N	0,427	0,009	0,427	0,133	0,119	0,119	0,705	0,473	0,129	0,126	0,654	0,518
	6 N	0,182	0,042	0,212	0,121	0,109	0,109	0,631	0,552	0,116	0,116	0,547	0,402
	10 N	0,087	0,064	0,293	0,152	0,139	0,128	0,581	0,505	0,108	0,108	0,552	0,37

Il semble qu'un tout petit nombre de cycles soit nécessaire pour que la couche de débris s'établisse. L'évacuation des débris est faible et dans tous les cas la couche d'oxydes de faibles dimensions s'établit rapidement. La tendance générale relative au nombre de cycles correspondant à la stabilisation est que, plus la force normale est importante, plus vite la stabilisation est atteinte.

Le comportement du coefficient de frottement peut donc être classé en trois régions caractéristiques de l'évolution de la friction avec le temps dans ces contacts. La première

correspond au temps d'incubation (I), la deuxième à une période de modification des propriétés de frottement des surfaces (II) et la dernière à la condition stabilisée du frottement (III). Le schéma (Fig. V-10) élaboré ci-après et la figure V-11, montrent sommairement ces trois phases d'évolution du CF :

- le temps d'incubation correspond à l'adaptation des deux surfaces par élimination des oxydes de surface pour donner lieu à l'interaction métal-métal d'où une augmentation rapide du CF;
- une période de transition caractérise le passage du frottement à l'état stabilisé avec formation du 3^{ème} corps dont la vie accommode l'usure des deux partenaires de contact.

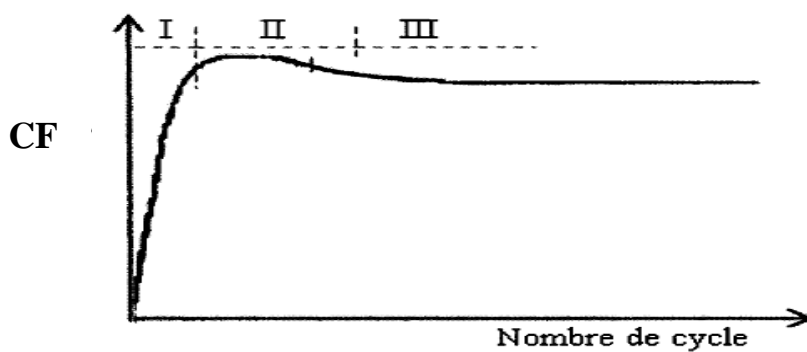


Figure V-10 : Schéma illustratif de l'évolution du CF en fonction de nombre de cycle.

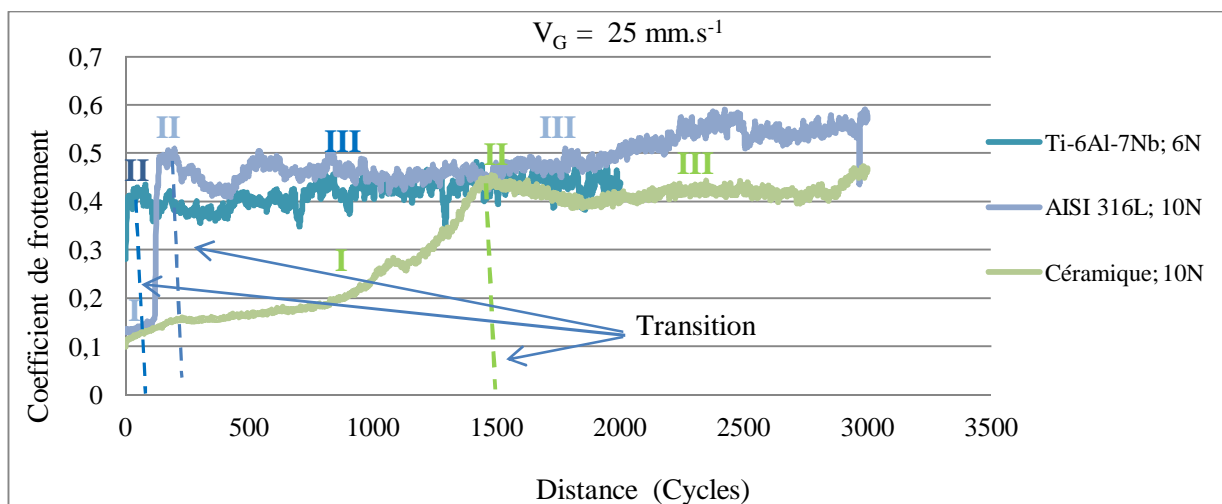


Figure V-11 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de nombre de cycles (trois régions du CF).

Lorsque le nombre de cycles augmente, les particules détachées de la surface traitée participent à la cinétique d'usure dans le contact et nous avons vérifié que la situation passe à chaque fois d'un contact à deux corps acier 100C6-Echantillon à un contact à trois corps, débris-acier 100C6-échantillon.

V.1.1.2.1 Influence des paramètres opératoires

Les essais de frottement sec menés avec un tribomètre type bille sur plan présenté dans les paragraphes précédentes ont donné des valeurs de coefficient de frottement pour des gammes de vitesses de glissement (V_G) et d'efforts normaux (F_n) permettant d'obtenir une base de données conséquente. Nous rapportons maintenant ces valeurs de CF, mais aussi les tendances observées en faisant varier ces paramètres.

a. Influence de la charge

Le glissement de la bille sur les surfaces étudiées, s'effectue sous diverses charges dans le but de quantifier l'usure pendant le frottement. Afin de bien comprendre le comportement tribologique des matériaux étudiés, des analyses tribologiques supplémentaires ont été effectuées sur Ti-6Al-4V et AISI 316L (I). Les résultats ont été présentés séparément pour chaque matériau sous les mêmes conditions en tenant compte la vitesse de glissement et la force normale afin de comparer l'évolution du coefficient de frottement moyen et voire l'influence de la charge normale appliquée.

➤ Vitesse de glissement : $V_G = 1 \text{ mm.s}^{-1}$

Les valeurs des coefficients moyens sont reportées dans les figures V-12 et V-13. On constate que les coefficients de frottement pour une faible vitesse de 1 mm.s^{-1} , relatifs au Ti-6Al-7Nb sont légèrement plus élevés que ceux relatifs à l'acier AISI 316L. Le coefficient de frottement de la céramique est toutefois proche de celui de l'acier AISI 316L. Notons, que les essais tribologiques supplémentaires effectués sur Ti-6Al-4V et AISI 316L (I), montrent que Ti-6Al-4V est toutefois proche de celui de Ti-6Al-7Nb pour différentes charges. Le coefficient de frottement de l'acier AISI 316L (I) pour les faibles charges (3 et 6 N) est supérieur à celui de l'acier AISI 316L, il devient plus proche pour la charge 10 N avec une valeur de 0,25.

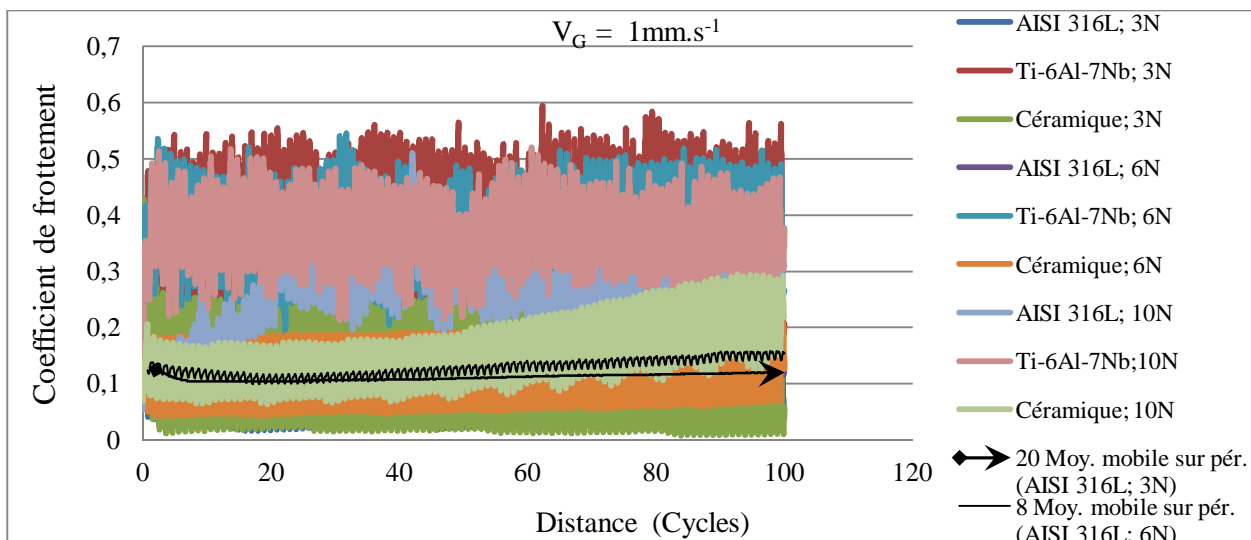


Figure V-12 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse 1 mm.s^{-1} .

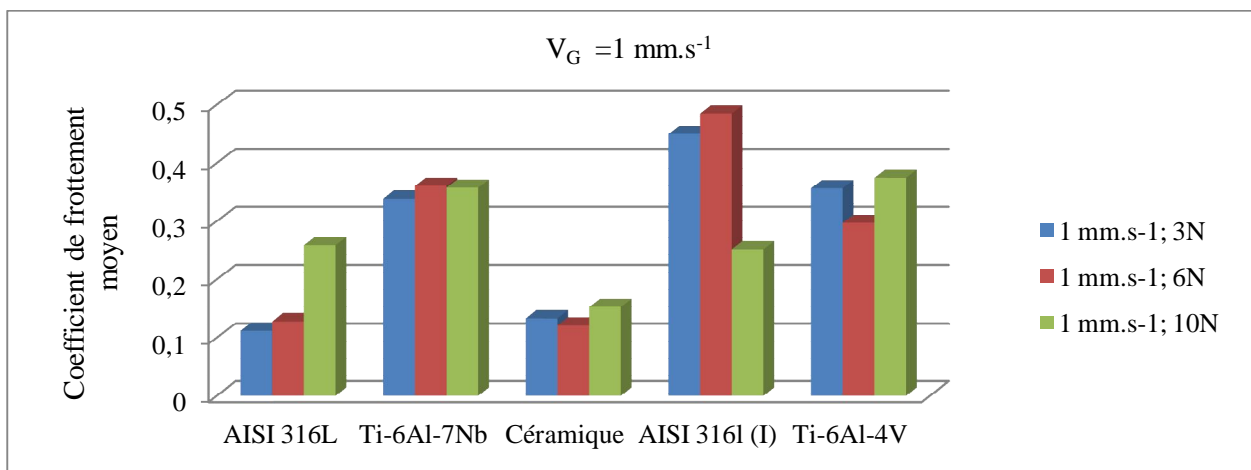


Figure V-13 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 1 mm.s^{-1} .

➤ **Vitesse de glissement : $V_G = 15 \text{ mm.s}^{-1}$**

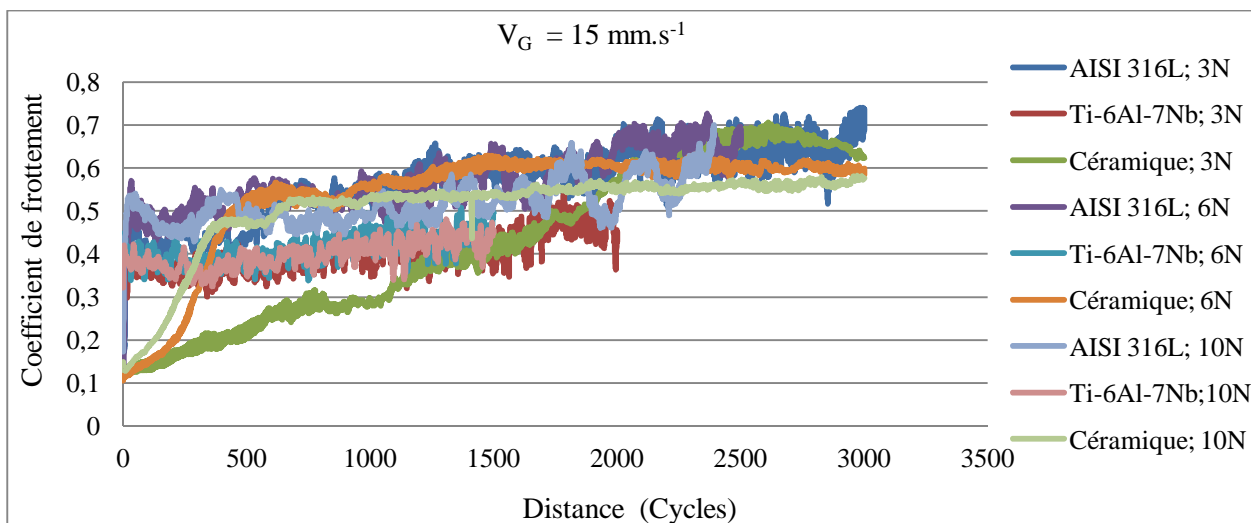


Figure V-14 : Evolution du coefficient de frottement sous une vitesse de 15 mm.s^{-1} .

La figure V-14 représente l'évolution du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et de la céramique, sous différentes charges appliquées à une vitesse de 15 mm.s^{-1} . Les valeurs moyennes du coefficient de frottement sont schématisés sous forme d'un histogramme (Fig. V-15). Les résultats obtenus montrent bien que le Ti-6Al-7Nb est plus résistant pour une vitesse de 15 mm.s^{-1} , il possède un faible coefficient de frottement 0,4, 0,416 et 0,398 pour les charges 3, 6 et 10 N respectivement. En revanche le coefficient de frottement de l'acier AISI 316L est relativement plus élevé 0,568 , 0,566 et 0,519 pour les charges 3, 6 et 10 N respectivement.

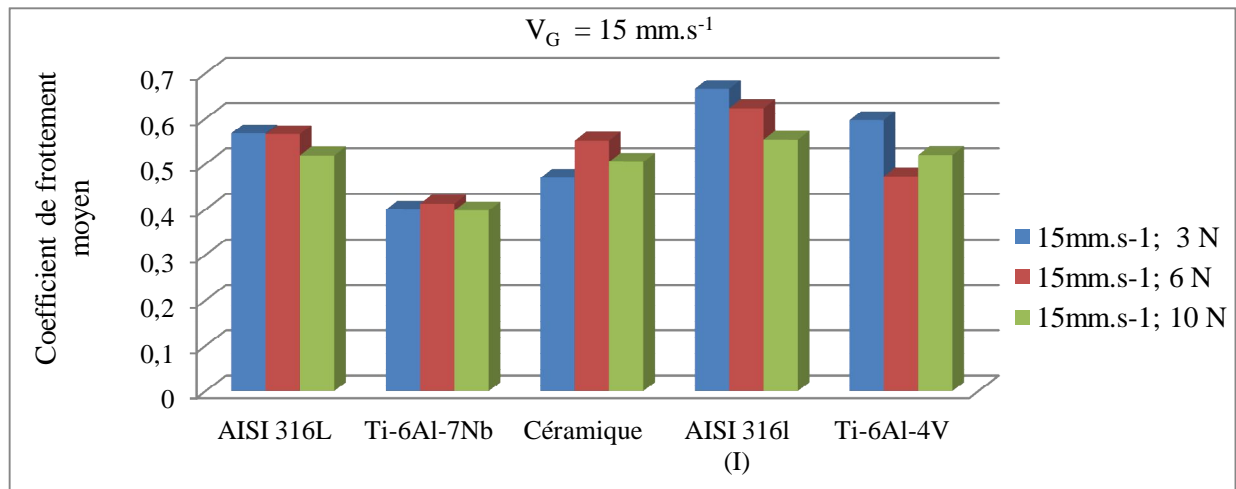


Figure V-15 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse de 15 mm.s^{-1} .

➤ **Vitesse de glissement : $V_G = 25 \text{ mm.s}^{-1}$**

La figure V-16 représente l'évolution du coefficient de frottement, sous différentes charges appliquées à une vitesse 25 mm.s^{-1} . Les valeurs moyennes du coefficient de frottement sont schématisés sous forme d'un histogramme (Fig. V-17).

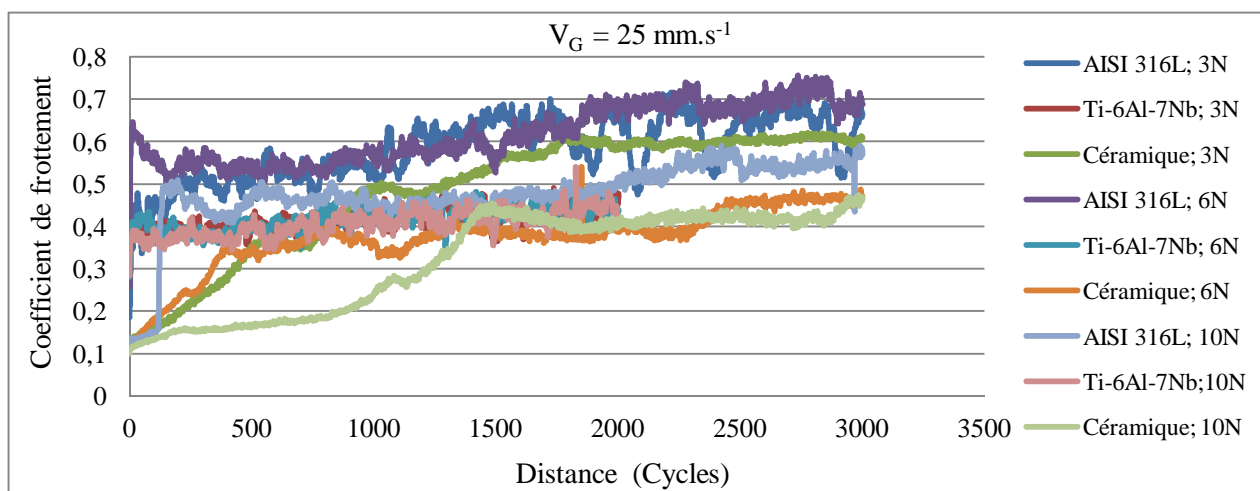


Figure V-16 : Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 25 mm.s^{-1} .

Les résultats obtenus montrent bien que le Ti-6Al-7Nb est plus résistant pour une vitesse de 25 mm.s^{-1} , il possède un faible coefficient de frottement : 0,419 , 0,418 et 0,407 pour les charges 3, 6 et 10 N respectivement. Par contre le coefficient de frottement de l'acier AISI 316L est relativement plus élevé (0,582 , 0,617 et 0,476) pour les charges 3, 6 et 10 N respectivement.

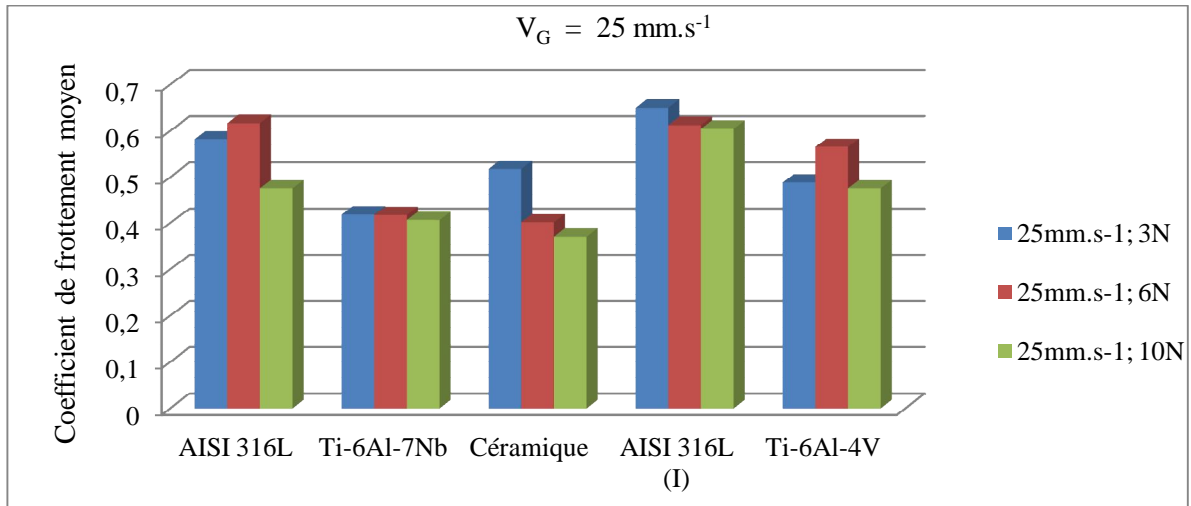


Figure V-17: Evolution du coefficient de frottement moyen sous une vitesse 25 mm.s^{-1} .

Le principal effet de l'augmentation de la charge sur le coefficient de frottement est l'élévation de la température à l'interface de glissement. Pour les grandes vitesses de glissement $V_G = 25 \text{ mm.s}^{-1}$, on observe une couche de surface fondue suivie ultérieurement d'un enlèvement d'une portion de cette couche. Les surfaces ne sont probablement pas en contact sur toute la surface de glissement, mais séparées par un film lubrifiant de matériaux fondu.

b. Influence de la vitesse

Les résultats obtenus seront présentés séparément pour chaque charge dans la figure V-18. La quantité de résultats expérimentaux obtenus est importante, on observe bien que pour une même vitesse de glissement (V_G) et en faisant augmenter la pression à l'interface entre la bille et le disque, le coefficient de frottement (CF) diminue. Plusieurs études réalisées par *Montgomery* [2] confirment et illustrent ces tendances.

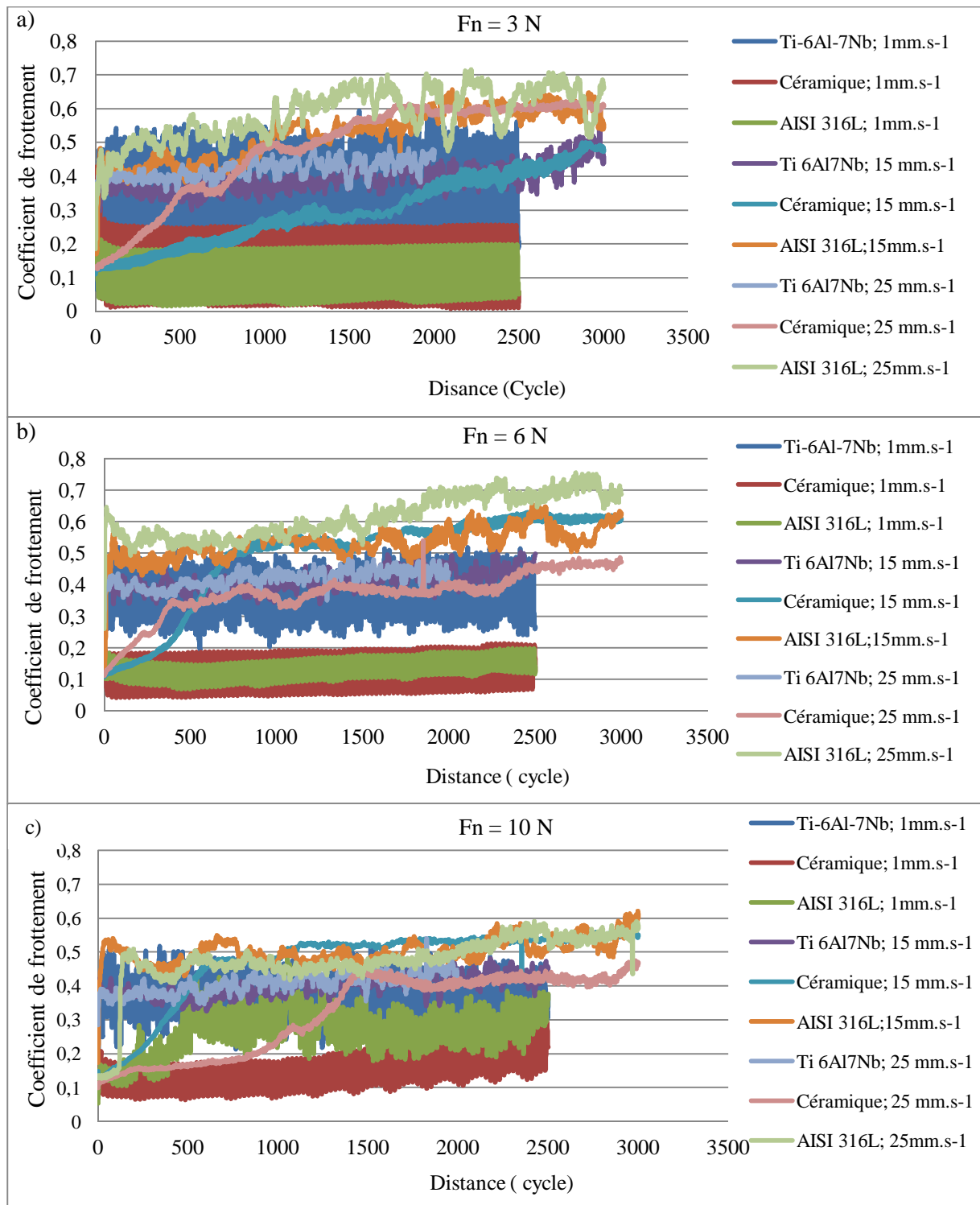


Figure V-18 : Evolution du coefficient de frottement, sous différentes conditions de vitesse et de charges appliquées.

V.1.1.2.2 Récapitulatif

Le tableau V-5 qui a été aussi schématisé sous forme d'un histogramme (Fig. V-19) regroupe les valeurs moyennes du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb, l'acier AISI 316L (I), Ti-6Al-4V et de la céramique. Pour les charges normales données, les résultats montrent l'augmentation du coefficient de frottement pour les petites vitesses de glissement 1 mm.s^{-1} (avec

une valeur maximum de 0,485) et la chute pour les grandes vitesses ($V_G \geq 15 \text{ mm.s}^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec ceux collectés par *Lim et al* [3].

Tableau V-5 : Récapitulatif des coefficients de frottement moyens, sous différentes conditions.

$V_G / (\text{mm. s}^{-1})$	1 mm.s^{-1}			15 mm.s^{-1}			25 mm.s^{-1}		
Fn (N)	3 N	6 N	10 N	3 N	6 N	10 N	3 N	6 N	10 N
AISI 316L	0,112	0,128	0,258	0,568	0,566	0,519	0,582	0,617	0,476
Ti-6Al-7Nb	0,339	0,360	0,357	0,4	0,413	0,398	0,419	0,418	0,407
Céramique	0,133	0,121	0,152	0,47	0,552	0,505	0,518	0,402	0,37
AISI 316l (I)	0,449	0,485	0,251	0,666	0,623	0,554	0,65	0,613	0,605
Ti-6Al-4V	0,356	0,297	0,374	0,597	0,473	0,52	0,489	0,565	0,476

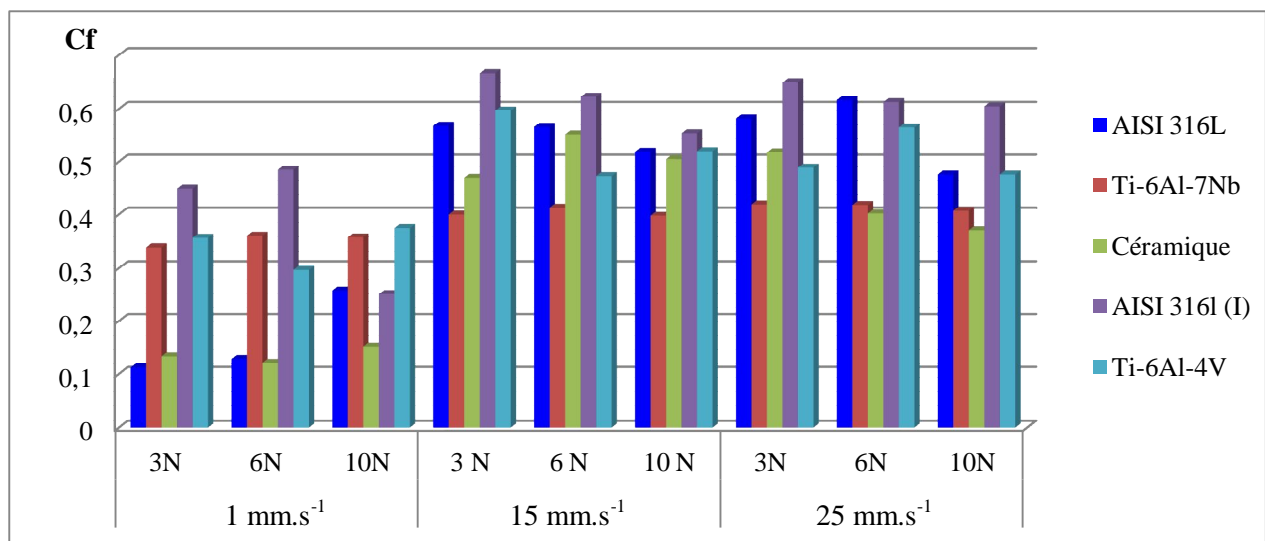


Figure V-19 : Coefficient de frottement moyen, sous différentes conditions de vitesse et de charges.

V.1.2 EVOLUTION DE L'USURE

L'usure d'un matériau découle tout naturellement des frottements engendrés à la surface du matériau. En effet, il s'obtient expérimentalement par la mesure du volume de la trace d'usure induite par les frottements par rapport à la force appliquée et à la distance parcourue lors du test. Plusieurs méthodes et techniques nous permettent de quantifier l'usure et frottement d'un couple donné.

Afin d'évaluer le comportement à l'usure des matériaux AISI 316L, Ti-6Al-7Nb deux techniques ont été utilisées :

- L'usure en contact plan, qui permet de quantifier la perte de masse des matériaux étudiés en fonction de la distance parcourue (1400 m) contre un papier abrasif grade 320 ;
- La deuxième est de quantifier l'usure et le taux d'usure expérimentalement après chaque essai de frottement alternatif.

V.1.2.1 Contact tribologique plan

L'usure en contact plan se manifeste par une perte de masse cumulative. L'abrasion de deux corps, l'un plus dur que l'autre, entraîne la diminution de la rugosité du matériau le plus dur. Les deux corps en contact, qui constituent le couple tribologique étudié, sont, l'échantillon (AISI 316L, Ti-6Al-7Nb ou de la céramique) et le papier abrasif grade 320. Les paramètres pris en compte pour cet essai sont la charge appliquée (3,5 N), la vitesse de rotation $w = 50 \text{ tr.min}^{-1}$ et le temps d'essai (t) qui doivent être maintenus constants. La perte de masse est la différence de poids de l'échantillon, pesé avant et après l'essai avec une micro balance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} g (Fig. V-20).

Les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone avant chaque prise de poids. Tout comme *Archard*, nous remarquons que le volume d'usure croît linéairement avec la distance de glissement pour une charge normale donnée. Ce résultat suggère que les mécanismes de dégradation sont sensiblement identiques quelles que soient les conditions d'essais.

La figure V-20 représente la perte de masse cumulative (g.cm^{-3}) de l'acier AISI 316L, de Ti-6Al-7Nb et de la céramique en fonction de la distance parcourue sous une charge ($F_n = 3,5 \text{ N}$), dans des conditions de frottement sec (Fig. V-20a) et en présence d'un liquide physiologique $9 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}$ (Fig. V-20b). Le résultat montre que la perte de masse dans le cas de l'acier AISI 316L est très importante par rapport à celle de Ti-6Al-7Nb et de la céramique Al_2O_3 . Ceci est dû au facteur de dureté de chaque matériau.

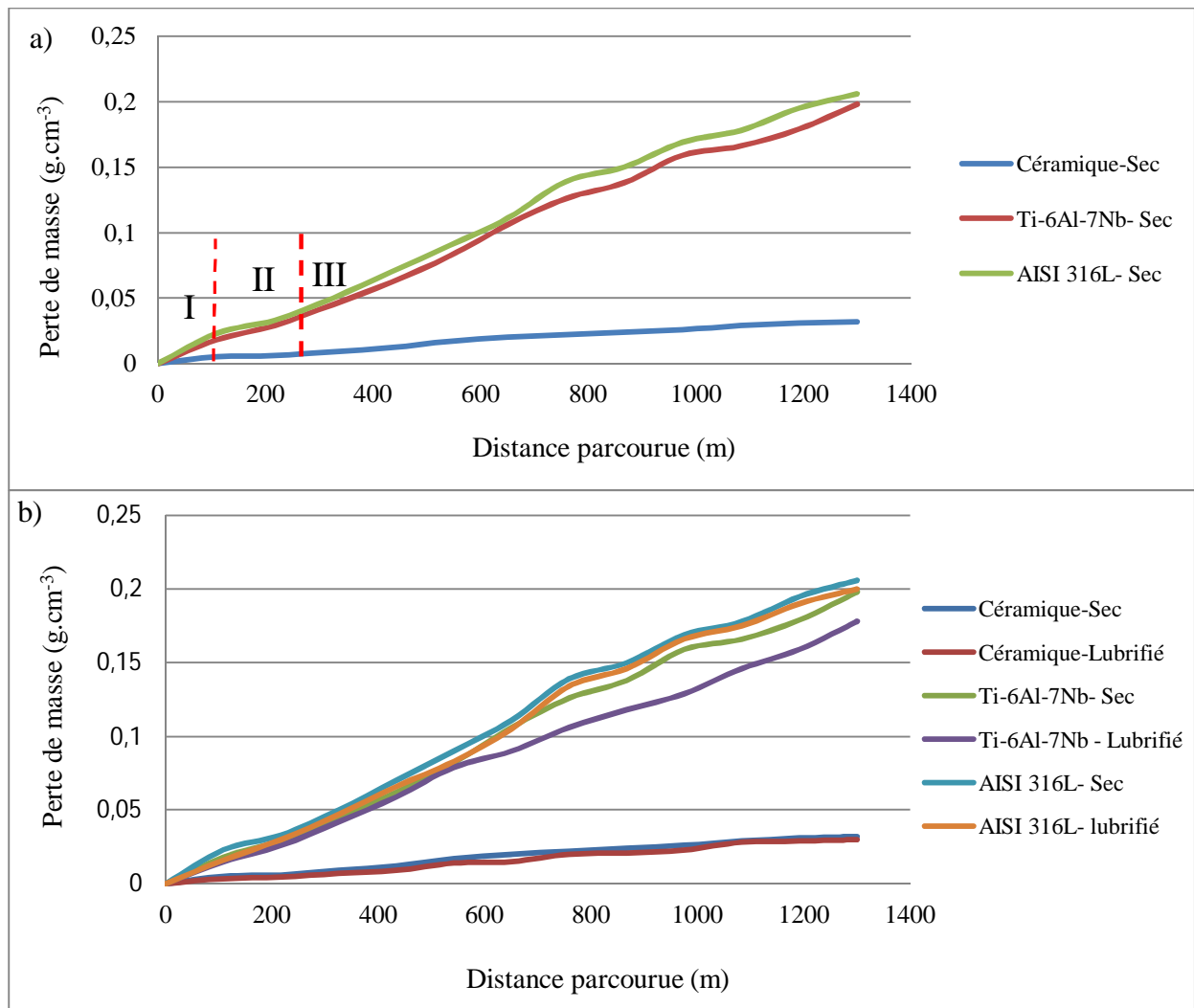


Figure V-20 : Perte de masse ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) en fonction de la distance parcourue sous une charge de 3,5 N, a- Frottement sec, b- Frottement lubrifié.

Les courbes d'usure, (Fig. V-20a) montrent que dans le domaine I, se produit une diminution de la vitesse de l'usure avec une augmentation de la quantité d'usure. Au début de cette phase, il y a inégalité des aspérités de surface, ce qui conduit au polissage de toute la surface. À la fin de cette phase débute la phase II ou la vitesse d'usure reste presque constante. Dans le domaine III, il y a accélération du processus d'usure, car la vitesse d'usure augmente exponentiellement. Ce phénomène est désigné comme grippage et conduit, en un temps très court, à une incapacité de fonctionnement surtout dans le cas d'absence ou défaut de lubrification.

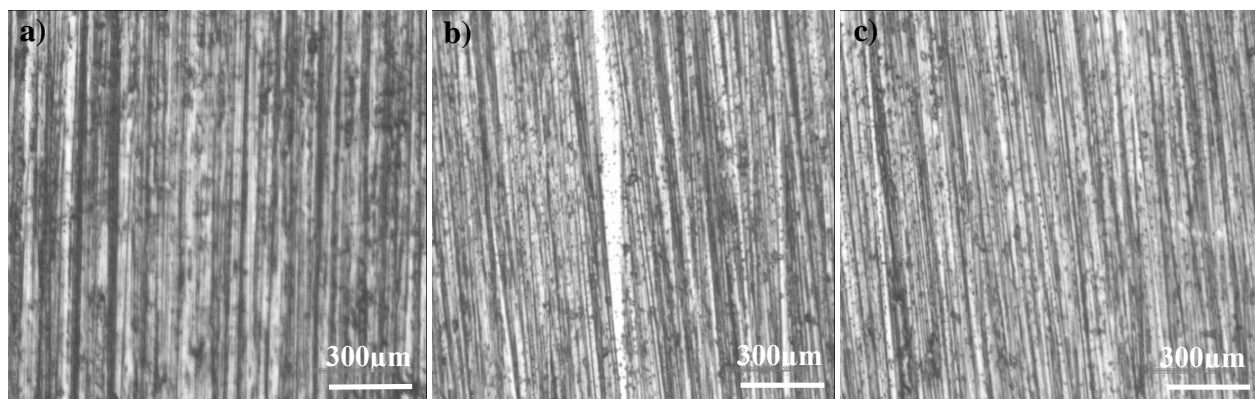


Figure V-21 : Macrographies des traces d'usure de l'acier AISI 316L frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5 N, a- 9 min, b- 27 min, c- 36 min.

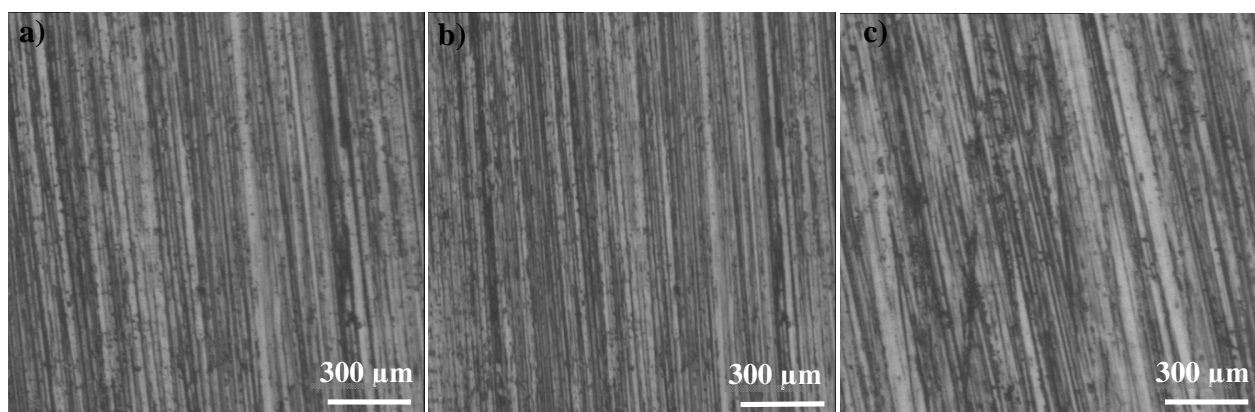


Figure V-22 : Macrographies des traces d'usure de Ti-6Al-7Nb frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5N, a- 9 min, b- 27 min, c- 36 min.

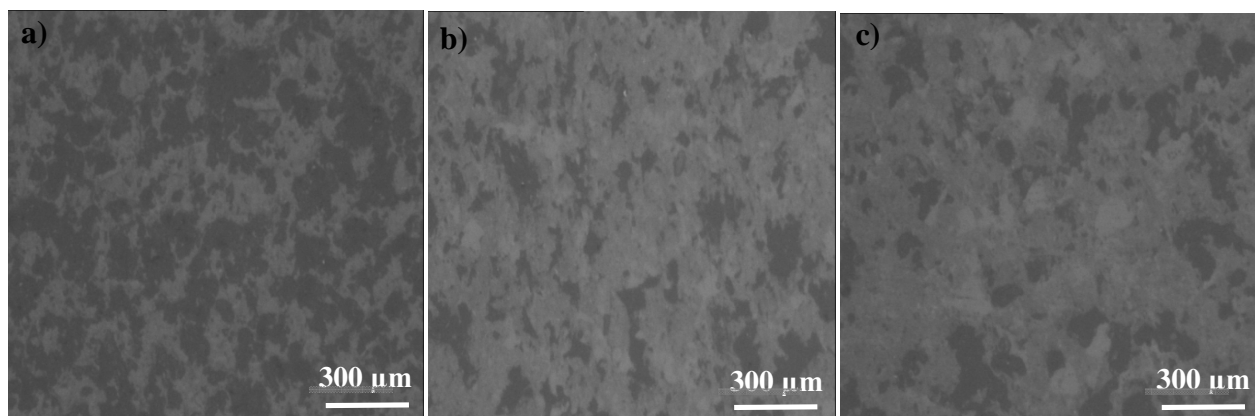


Figure V-23 : Macrographies des traces d'usure de la céramique frotte contre un papier abrasif grade 320 sous une charge de 3,5 N, a- 9 min, b- 18 min, c- 36 min.

V.1.2.2 Contact tribologique alternatif

a. Quantification de la dégradation (*volume de métal perdu*)

La quantification de la matière perdue de la surface du système bille sur plan est établie analytiquement à partir de la géométrie des traces d'usure produite en surface. Dans notre travail, le volume d'usure est défini comme étant le volume de matière arrachée de la surface de la plaque.

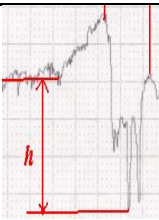
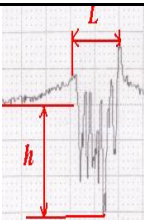
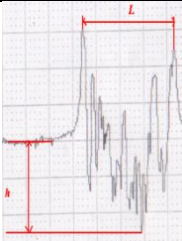
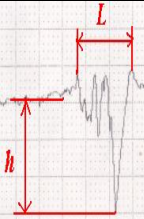
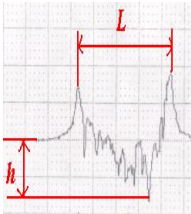
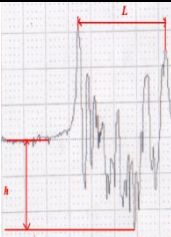
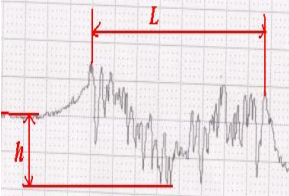

Ce volume de perte est calculé en supposant qu'il n'y a pas d'usure de la bille ($H_{\text{Plan}} \ll H_{\text{bille}}$). Pour calculer le taux d'usure, deux hypothèses de travail peuvent être faites :

- 1- la bille est beaucoup plus dure que la plaque (cas de AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb) ;
- 2- la bille est beaucoup plus molle (cas de la céramique).

➤ **1^{ère} hypothèse** : la bille est beaucoup plus dure que le plan

Nous avons choisi de représenter la variation de la largeur et de la profondeur maximale d'usure en fonction de la force normale et de la vitesse de glissement. Les profils présentés dans le tableau V-6 illustrent la moyenne de cinq profils de deux dimensions extraits de chaque géométrie d'une trace d'usure laissée par le contact d'une bille sur un plan.

Tableau V-6 : Profils d'usure sous différentes conditions de vitesse et de charge.

V_G	F_n (N)	AISI 316L	Ti-6Al-7Nb
1 mm.s ⁻¹	3 N		
	6 N		
	10 N		
15 mm.s ⁻¹	3 N		

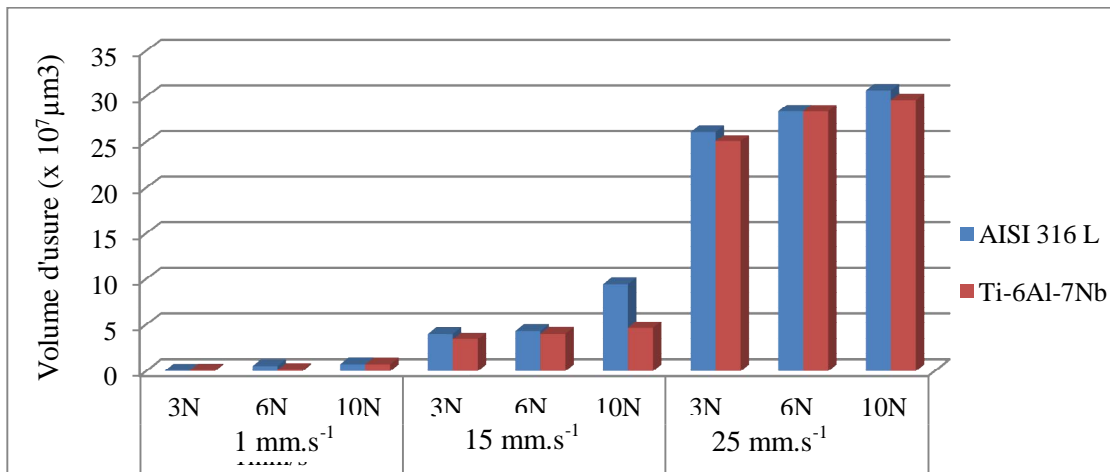
	6 N		
	10 N		
25 mm ⁻¹	3 N		
	6 N		
	10 N		

Le tableau V-6 reproduit les faciès d'usure des matériaux étudiés. La quantité de matières transférées sur les échantillons ne semble pas plus importante à 1 mm.s⁻¹ qu'à 25 mm.s⁻¹. Par ailleurs, des stries sont observées sur les faciès d'usure de la bille après application d'une charge de 10 N, ce qui indique un véritable endommagement des échantillons, avec enlèvement de matière.

Sous l'effet de l'augmentation des contraintes, la détérioration des surfaces des échantillons se produit. L'usure devient plus étendue, aussi bien en largeur qu'en profondeur (Tabs. V-6 et V-7) et (Fig. V-24). Excepté pour l'échantillon à une vitesse de 1 mm.s⁻¹, de 3 à 10 N, l'usure reste analogue et la largeur et la profondeur d'usure semblent inchangées.

Tableau V-7 : Volume d'usure (μm^3) en fonction de la charge et de la vitesse de glissement.

Volume d'usure ($\times 10^7 \mu\text{m}^3$)			
Vitesse de glissement (mm.s^{-1})	Fn (N)	AISI 316L	Ti-6Al-7Nb
1 mm.s^{-1}	3 N	0,07	0,09
	6 N	0,54	0,13
	10 N	0,73	0,72
15 mm.s^{-1}	3 N	4,03	3,46
	6 N	4,32	4,03
	10 N	9,44	4,64
25 mm.s^{-1}	3 N	26,13	25,08
	6 N	28,36	28,34
	10 N	30,70	29,57

**Figure V-24** : Évolution du volume d'usure (μm^3) en fonction de la charge et de la vitesse de glissement.

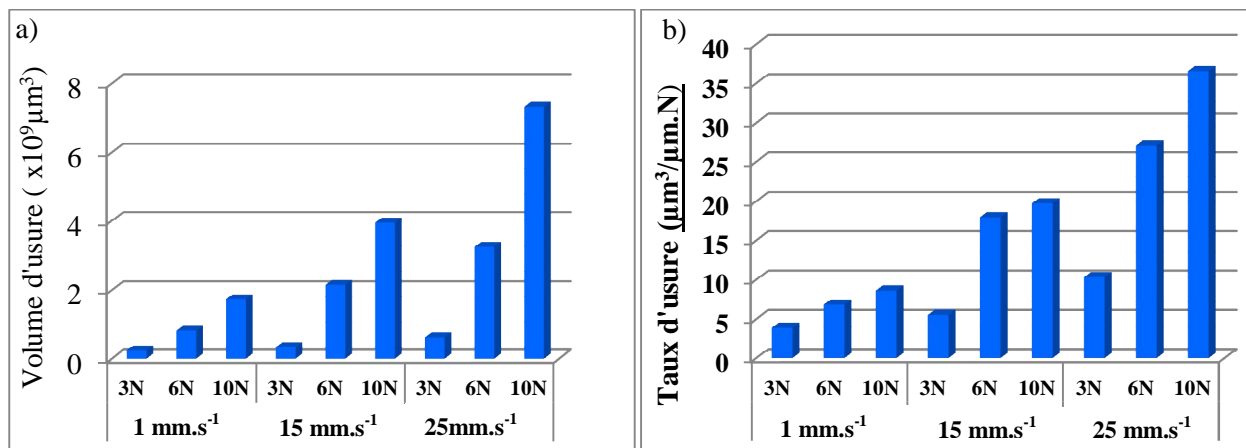
L'évolution du volume d'usure des matériaux en fonction de la charge et de la vitesse de glissement est représentée graphiquement dans la figure V-24 et dans le tableau V-7. Le volume d'usure augmente quasi linéairement en fonction de la vitesse de glissement pour atteindre le maximum $30,70$ et $29,5 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ pour l'acier AIS 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement sous la charge de 10 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} .

➤ **2^{ème} hypothèse** : la bille est beaucoup plus molle (cas de la céramique) :

Si on se place dans le cas d'une bille molle (100C6) et d'une plaque dure (céramique), c'est la bille qui s'use plutôt que la plaque. Comme le montre le schéma II-18, une section de la sphère du rayon R est enlevée du dessus. Avant et après chaque essai de frottement, la bille en 100C6 est pesée afin de détecter une éventuelle perte de masse. Aucune pesée n'a détecté une perte de masse significative (dans le cas de la céramique). L'observation par microscopie optique du faciès d'usure de la bille est une méthode d'évaluation du volume usé (Fig. II-18).

Tableau V-8 : Évolution du volume (μm^3) et du taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$) de la bille en fonction de la charge et de la vitesse de glissement.

Vitesse de glissement ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	F_n (N)	$V_{\text{bille}} (\times 10^9 \mu\text{m}^3)$	$W_{\text{bille}} (\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m})$
1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3 N	0,234	3,89
	6 N	0,82	6,84
	10 N	1,72	8,63
15 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3 N	0,33	5,53
	6 N	2,15	17,95
	10 N	3,95	19,73
25 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3 N	0,62	10,33
	6 N	3,25	27,12
	10 N	7,32	36,59

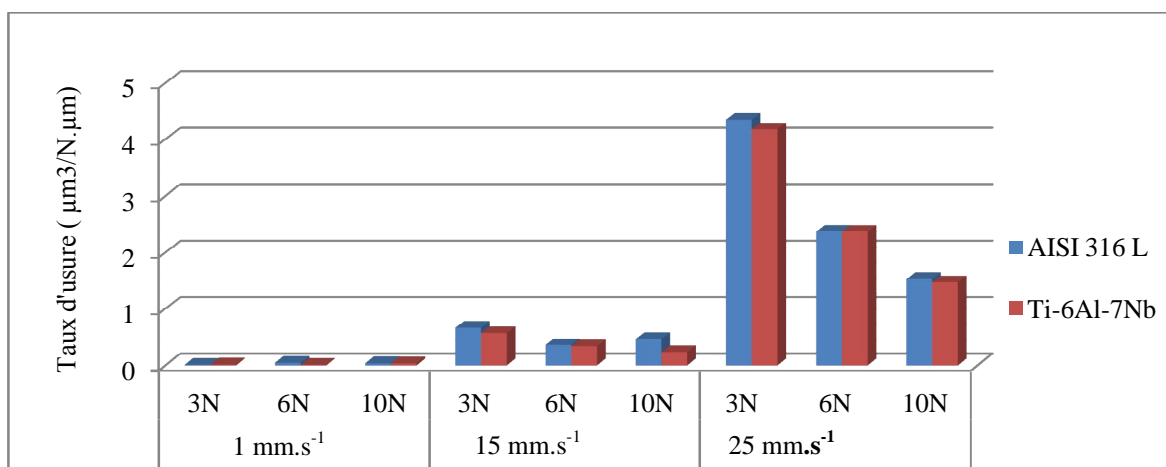
**Figure V-25 :** Évolution du volume (μm^3) et du taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$) de la bille en fonction de la charge et de la vitesse de glissement.

b. Calcul du taux d'usure

Le taux d'usure dans les systèmes de contact étudiés, se rapporte à l'usure combinée des deux corps antagonistes. Il est établi à partir de la mesure de la trace d'usure produite sur la plaque. Cette grandeur est exprimée par le volume de la matière usée rapporté à la distance de glissement totale parcourue et à la charge appliquée au contact.

Tableau V-9 : Évolution du taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$) en fonction de la charge et la vitesse de glissement.

Vitesse de glissement	Fn (N)	AISI 316L	Ti-6Al-7Nb
1 mm.s ⁻¹	3 N	0,013	0,016
	6 N	0,045	0,011
	10 N	0,037	0,036
15 mm.s ⁻¹	3 N	0,67	0,56
	6 N	0,36	0,34
	10 N	0,48	0,23
25 mm.s ⁻¹	3 N	4,36	4,18
	6 N	2,37	2,36
	10 N	1,54	1,48

**Figure V-26** : Évolution du taux d'usure ($\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$) en fonction de la charge et de la vitesse de glissement.

Dans la figure V-26 et au premier temps, à une faible vitesse de glissement (1 mm.s⁻¹), il convient de préciser que, lors du glissement, les volumes d'usure de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb sont très faibles, voire négligeables, et ne peuvent être mesurés.

Le taux d'usure augmente quasi linéairement, en fonction de la vitesse de glissement pour atteindre 4,36 et 4,18 $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$ pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement, sous la charge de 3 N à une vitesse de 25 mm.s⁻¹. Alors que les échantillons montrent un taux d'usure faible jusqu'à 10 N à une vitesse de 1 mm.s⁻¹ et n'excèdent pas 0,037 $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$. En revanche leur taux d'usure est fortement accru sous une vitesse de 15 mm.s⁻¹ et atteint une valeur de l'ordre de 0,67 $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$.

Les valeurs de volume d'usure de la céramique sont très faibles, voire négligeables, et ne peuvent être mesurés en raison de rapport de dureté et de la faible précision de l'appareillage utilisé. Nous allons donc nous intéresser aux volumes d'usure mesurés de la bille en acier 100C6.

c. Caractérisation mécanique des surfaces

Dans le but d'éclairer l'effet de l'érouissage des plaques sur le comportement à l'usure, des mesures de microdureté (HV_{50}) ont été prises sur les traces d'usure à la fin de chaque test. Sous la même charge, on a obtenu des variations illustrées dans la figure V-27. À noter que chaque lecture est la moyenne de 5 mesures prises pour les traces de 20 m de glissement. La micro indentation Vickers peut mettre en évidence certains changements dans les propriétés des matériaux. Ces modifications peuvent servir d'outil afin de comprendre le comportement en frottement.

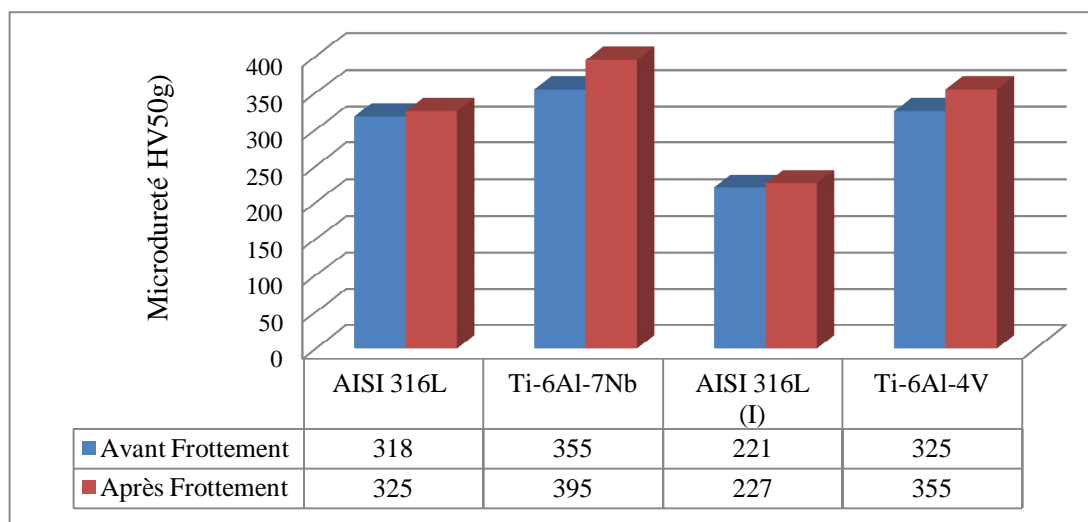


Figure V-27. Microdureté Vickers avant et après frottement, sous une charge de 10N à une vitesse de glissement de 25 mm.s^{-1} .

Ces nouvelles données de dureté montrent les tendances de comportements suivants : la plaque en alliage de Ti-6Al-7Nb s'avère être le matériau qui consolide le plus avec une dureté qui atteint 395 HV, soit une augmentation d'environ 10 % de la dureté initiale. Les autres matériaux sont peu affectés par le frottement.

V.1.3 Conclusion

Nous avons pu voir que le volume d'usure dépendait de la force normale ; ces résultats expérimentaux confirment que la loi d'Archard s'applique pour le type de contact étudié. Comme l'ont mentionné *Blouet et R. Gras* [4], il existe une charge critique au-delà de laquelle l'usure croît considérablement. Dans la première partie de la courbe, sous faible charge, le volume usé est sensiblement proportionnel à la charge. L'accroissement de la vitesse se traduit par un surcroît d'usure et probablement par un accroissement du nombre de points de contact et ensuite par une augmentation de la densité de jonctions.

D'après *Peterson* [5], l'usure augmente avec la vitesse et la charge normale de façon non linéaire. En effet, il existe toujours un point de transition critique à partir duquel l'usure augmente. Différents auteurs ont souligné l'influence de ces paramètres sur l'usure sévère de différents aciers : *Hirst* [6], *Lancaster* [7] et *Welsh* [8] :

1) Une sévère usure adhésive provoque l'augmentation des niveaux de déformation de la surface, de la subsurface et de la rugosité. Le transfert de matière se produisant sur les deux surfaces, ces dernières se recouvrent au fur et à mesure de couches mixtes de métal et d'oxyde.

2) Les contacts contribuent à déformer uniquement ces couches et, de fait, la perte de matière dûe au métal de base est réduite. Les surfaces se composent alors de sortes de plateaux constitués par les débris compactés et par la matière transférée qui s'est oxydée.

3) Après un certain nombre de cycles, les surfaces deviennent plus conformes et les cicatrices d'usure sont composées de métal écroui mélangé à un composite métal-oxyde, ce qui a été expliqué par *G. Levy et J. Morri* [9].

V.2 ANALYSE DES RESULTATS TRIBOLOGIQUES ET DISCUSSION

Les résultats obtenus ont été présentés séparément pour chaque matériau sous différentes conditions en tenant compte de la vitesse de glissement, de la charge normale et du matériau à caractériser, afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur le comportement tribologique de l'acier AISI 316L, Ti-6Al-7Nb et de la céramique.

V.2.1 Influence des paramètres opératoires

V.2.1.1 Effet de la vitesse

Les résultats obtenus montrent bien que la vitesse de glissement a pour principal effet d'agir sur l'évolution de l'usure et de frottement et ceci peut être dû à l'élévation de la température de la zone de contact. Le dépassement d'une vitesse critique entraîne la fusion superficielle du corps le plus fusible. L'augmentation de la température de contact avec la vitesse induit des transformations structurales et accroît la réactivité des surfaces vis-à-vis de l'environnement. Au-dessus d'une certaine température et donc pour des vitesses de glissement supérieures à une valeur critique, le film d'oxyde, résultant d'une oxydation permanente, se reconstitue au fur à mesure qu'il est détruit par l'usure. En règle générale, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement, ce qui est confirmé par *Y. M. Chen* [10].

Par ailleurs, l'élévation de la température des matériaux en contact influence leur résistance à l'usure, et entraîne une dégradation de leurs propriétés mécaniques, d'après *A. Winnubst* [11], *E. Kennedy* [12] et *Lesquois* [13]. De sa part *Amonton* (1699) avait trouvé que les résistances au frottement étaient liées aux vitesses des mouvements.

Desaguilers (1734) a lui aussi remarqué que le frottement des corps en mouvement est proportionnel à leur vitesse. *Bochet* (1858) a présenté une étude mécanique permettant de lier la valeur du coefficient de frottement de glissement à la vitesse du mouvement. Il a trouvé que l'intensité du frottement de glissement diminue lorsque la vitesse augmente. *Galton* (1878) et *Deprez* (1884) ont trouvé également que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse. *Mercier & Dubois* (1937) se sont intéressés aux variations du coefficient de frottement avec la vitesse. Ils ont trouvé que pour les grandes vitesses, comme pour les fortes pressions, les variations du coefficient de frottement sont plus lentes.

V.2.1.2 Effet de la température

Les travaux de *R. Holinski* [14] et *Zaidi et al.*, [15] ont mis en évidence l'effet de l'évolution de la température de contact et de la force de friction pendant le glissement initial d'un système tribologique. L'élévation de la température augmente le taux de diffusion en fonction du couple de matériaux en présence et des paramètres opératoires tels que la contrainte et la vitesse du mouvement. Il en découle diverses formes de perte d'énergie qui mènent à de multiples mécanismes de dégradation ce qui entraîne la modification de l'interface du contact comme illustré dans la figure V-28.

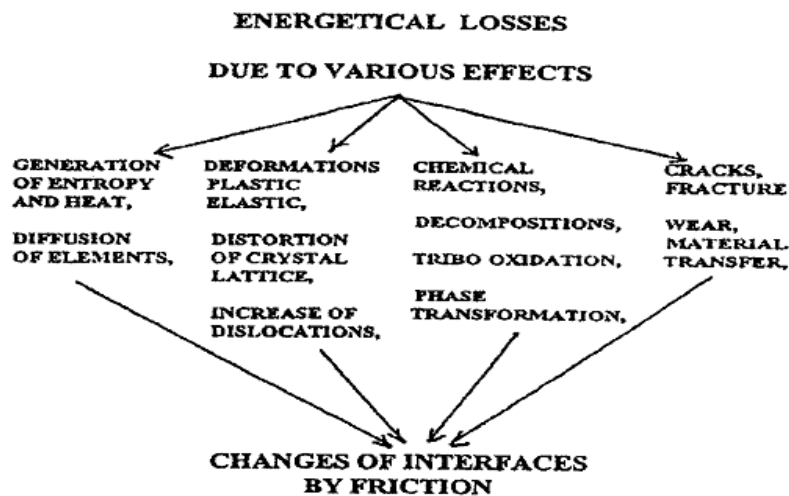


Figure V-28 : Changement d'interface par friction [14].

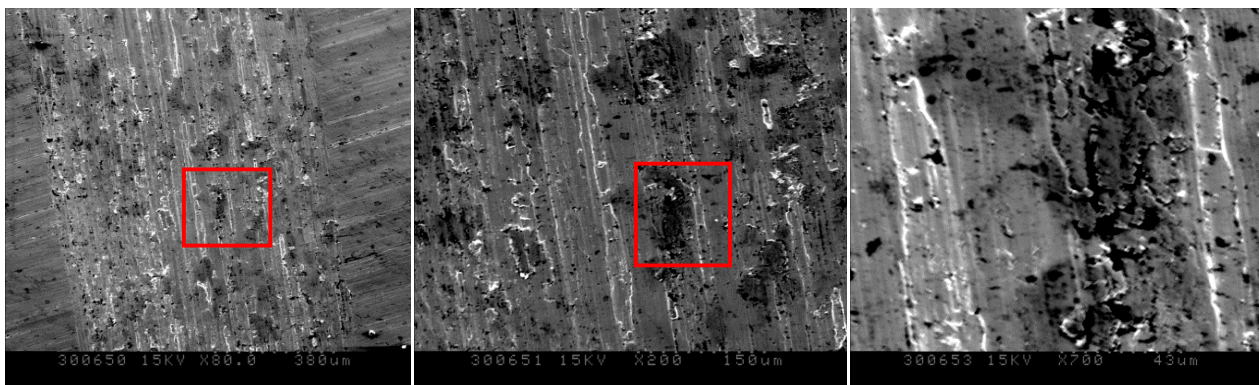


Figure V-29 : Oxydes formés sur la surface à cause de l'augmentation de la température de la zone de contact.

V.2.1.3 Effet de la charge

Comme il a été montré par plusieurs auteurs, pour les aires de contact élevées, le coefficient de frottement est indépendant de la charge normale. En revanche, pour les très petites aires de contact, quand F_n croît, CF peut soit augmenter, dans le cas du glissement métal sur céramique, [16], soit diminuer, dans le cas du glissement métal sur métal [17]. Notons, que pour les grandes

vitesse 15 et 25 mm.s⁻¹, les résultats montrent bien que Ti-6Al-4V et AISI 316L (I) possèdent un comportement tribologique similaire, avec des valeurs moyennes du coefficient de frottement relativement proches à celles de Ti-6Al-7Nb et de AISI 316L respectivement.

D'après la première loi de *Couloumb* (1781)⁷, confirmée par *Morn* ; « la force de frottement est proportionnelle à la pression totale exercée entre les deux corps » :

$$T = \text{COF} \cdot N \quad \text{COF : Coefficient de frottement}$$

Si *Amontons* (1699) a conclu de ses expériences que COF est une constante, d'autres expérimentateurs ont émis l'idée contraire. *Vince* (1785), par exemple, a déduit de ses expériences que le coefficient de frottement COF diminue avec l'augmentation de la pression N et que, pour une pression donnée, il diminue avec l'augmentation de la pression P et que, pour une pression donnée, il diminue quand l'aire de contact devient petite. *Poisson* a précisé que ce n'est pas la pression totale N qui influe sur la valeur du coefficient de frottement, mais la pression par unité de surface de contact. $P = N/S$.

La deuxième loi de *Couloumb* (1781) confirmée, elle aussi, par *Morin* affirme que « le frottement est indépendant de l'étendue des surfaces en contact ». Du travail de l'ensemble des expérimentateurs, il ressort que le coefficient de frottement de glissement de deux surfaces en contact est, en général, indépendant de la grandeur de l'aire de contact. Cette indépendance par rapport à l'étendue des surfaces de contact n'est valable, d'après *Hirn* (1855), uniquement pour le frottement sec et cesse d'être applicable dans le cas du frottement lubrifié.

V.2.2 Etude de l'usure

V.2.2.1 Contacts à faible usure

La chimie de surface, la dureté relative et l'aptitude à l'écrasement des matériaux permettent d'expliquer le comportement des couples de contact. Les couples à faible usure, 100C6/316L et 100C6/Ti-6Al-7Nb présentent une bonne stabilité pour la résistance à l'usure. Notons que le couple acier-acier (100C6/316L) pour des charges 6 et 10 N s'use un peu plus rapidement que le couple alliage de titane-acier (100C6/Ti-6Al-7Nb) avec un rapport de la dureté de 2,5 à 3. Pour le couple céramique/100C6, c'est la bille molle qui s'use plutôt que la plaque relativement dure et inversement pour le premier où l'usure porte principalement sur la plaque. Ceci permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle l'usure est principalement fonction de la nature métallurgique des matériaux formant le couple et non du rapport des duretés relatives.

Le rapport de dureté relative (835/318 HV et 835/355 HV) est important dans le couple 100C6/316L et 100C6/Ti-6Al-7Nb respectivement. La valeur de ce critère donne une estimation grossière de la différence dans la résistance à la déformation plastique entre les deux matériaux comme il a été expliqué par *Vingsbo et al* [18]. Dans le cas de l'acier AISI 316L, les débris d'usure de la plaque forment de fines particules d'oxydes stables de type Cr_2O_3 et Fe_2O_3 , ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *D. Gagnon* [19]. Cette couche forme un lubrifiant solide. Dans la figure V-30, et du point de vue de la tribocouche, l'acier AISI 316L est un métal intéressant dans les contacts à faible charge : il consolide facilement et les débris d'usure forment des oxydes de Cr et de Ni qui participent à la formation de la tribocouche qui protège la surface de la plaque.

La trace sur la figure V-30 montre les débris d'oxyde transférés aux abords de la trace du glissement de l'acier AISI 316L (Fig. V-30a) et de Ti-6Al-7Nb (Fig. V-30b) pour une amplitude de 5 mm sous une charge de 6 N à une vitesse de 15 mm.s^{-1} . On y distingue quatre zones différentes de dommage : la zone I, centrale dite de Hertz, la zone II de compaction de particules, la zone III constitue le bord du contact et IV la zone d'évacuation des particules hors du contact. La répartition de ces différentes zones en fonction de l'évolution de la contrainte est représentée par la figure V-31.

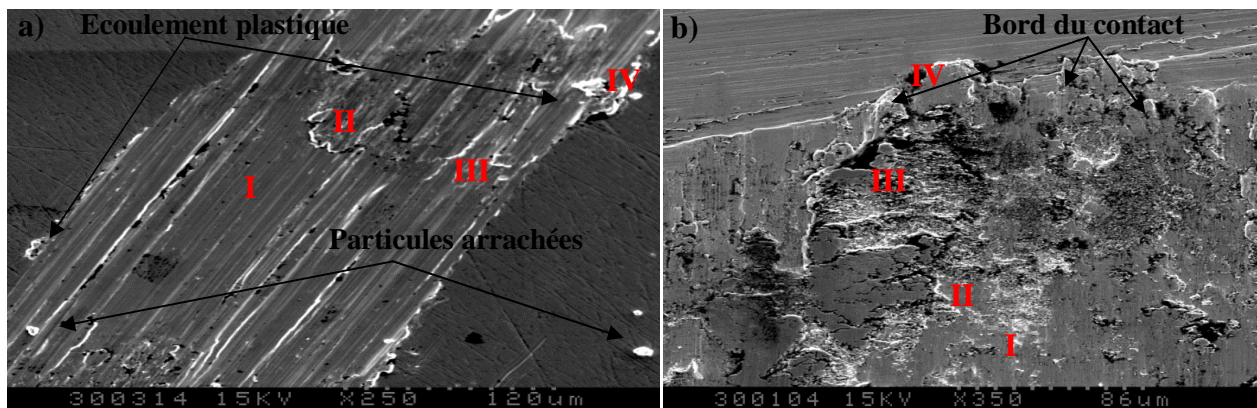


Figure V-30 : Débris d'oxydes évacués à la périphérie du contact, a- Acier AISI 316L, b- Ti-6Al-7Nb.

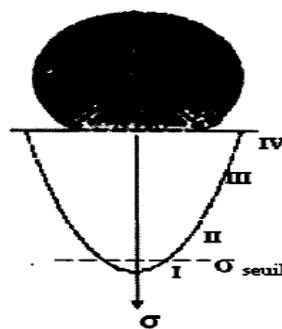


Figure V-31 : Répartition des zones de débris d'usure.

Les grands débris sont formés dans la zone I où les contraintes sont plus élevées dans cette zone et le cisaillement est le plus fort. C'est dans cette zone centrale que s'élabore le dommage. On peut noter que cette zone apparaît foncée au microscope électronique, ce qui indique qu'elle est formée de métaux peu oxydés. Dans la zone suivante II, la surface est formée par des fines particules agglomérées et oxydées. Cette couche résiste bien à l'effort de traction et donc protège en grande partie les matériaux de la zone I. Les fines particules de la zone IV proviennent de la zone II. Le dommage est donc le résultat entre deux mécanismes indépendants :

- la délamination de la zone I et donc la formation de micro-copeaux ;
- la formation par agglomération de fines particules oxydées d'une couche, de surface dans la zone II. Cette couche se dégrade par éjection, généralement, de petits débris constituent les zones III et IV.

L'élimination de l'un de ces deux mécanismes augmente la résistance du couple. L'analyse de la morphologie des traces d'usure dans ces zones donnera plus d'informations sur les mécanismes de destruction du couple.

V.2.2.2 Étude morphologique des traces d'usure :

L'étude des traces d'usure permet de préciser le mécanisme du frottement incluant le glissement. Les photos prises par microscopie à balayage électronique illustrent les mécanismes de dégradation des surfaces.

L'observation de différentes zones de la piste de frottement (Fig. V-30) après le contact met en évidence la dégradation importante de la surface, mais aussi l'uniformité des mécanismes de dégradation. La présence des films d'oxydes favorisent le détachement de particules ou de «lamelles». On constate, lors des essais de frottement, que des particules de troisième corps, provenant principalement de la dégradation de surface de l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb, sont présente, en quantité importante, à l'extérieur et l'intérieur de la piste de frottement et sont compactées dans celle-ci.

En général, pour toutes les conditions (sauf pour une vitesse 1 mm.s^{-1}) des essais effectuées, on constate que la valeur du coefficient de frottement de l'acier AISI 316L est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb (Tab. V-5). L'existence de ce frottement élevé est vraisemblablement dûe à la difficulté de formation d'un troisième corps pulvérulent dans le contact, souvent recherché pour réduire le frottement.

Les observations des pistes de frottement de l'acier AISI 316L ne montrent que peu de particules de troisième corps en dehors de la piste de frottement (Fig. V-30 et V-32). Pour l'acier inoxydable AISI 316L et Ti-6Al-7Nb, de faible dureté 318 et 355 HV respectivement, contre 835 HV pour la bille en 100C6, la présence de films d'oxydes et de porosités (Fig. V-32) favorise sa dégradation et par conséquent la formation des débris pulvérulents dans le contact.

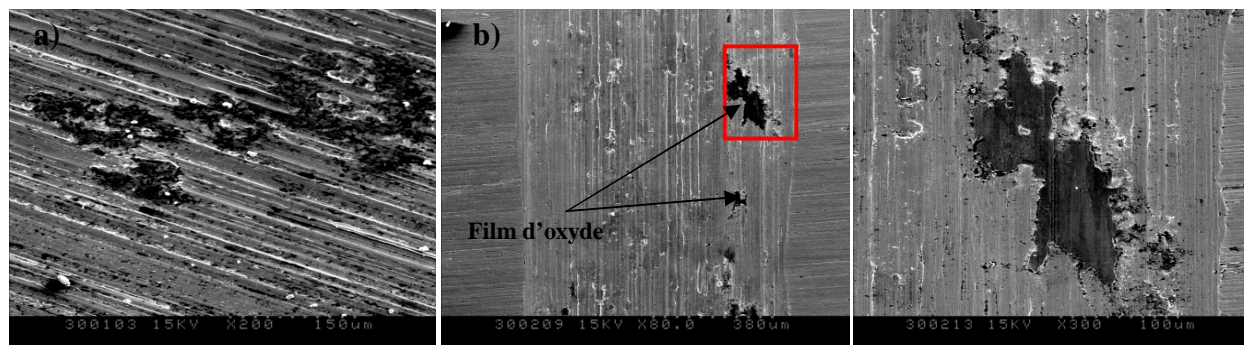


Figure V-32 : Présence des films d'oxydes et des débris pulvérulents dans la zone de contact, a- AISI 316L, b- Ti-6Al-7Nb.

a. Matériau dur-matériau mou : Cas de 100C6 / (Ti-6Al-7Nb, 316L)

La bille en acier 100C6 déforme plastiquement la plaque (AISI 316L ou Ti-6Al-7Nb). Sous l'effet des contraintes tangentielles, des particules du matériau mou s'arrachent de la surface de la plaque et s'oxydent dans le cas des particules fines (Fig. V-33). La bille écroute le matériau mou et favorise l'incorporation de particules dans la surface molle. Il va donc se produire la formation d'une couche de surface par micro alliage mécanique constituée d'une matrice molle et de micro particules oxydées. Lorsque la contrainte tangentielle dépasse la résistance mécanique de la couche alliée, des micro copeaux vont se détacher avec la production de petits débris. Une agglomération de débris va se produire sur la surface, surtout à la périphérie de la trace de contact (Fig. V-34).

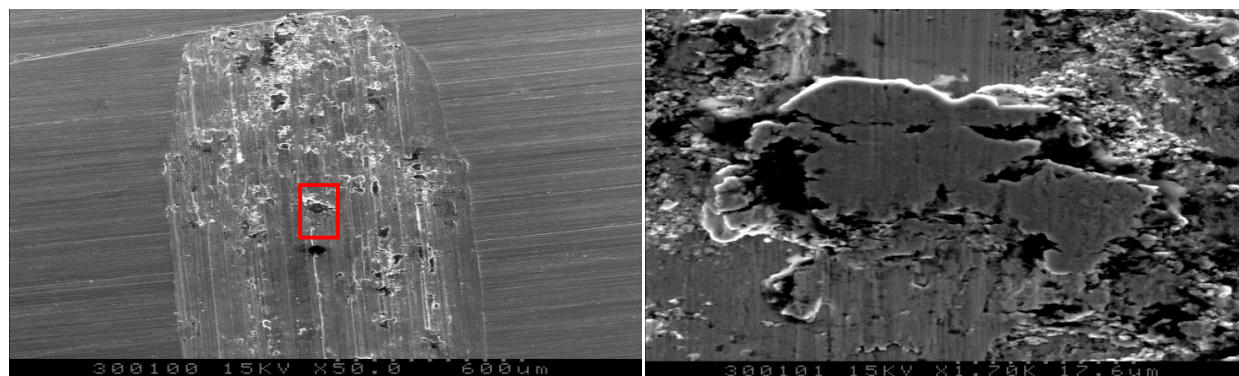


Figure V-33 : Particules d'usure arrachées de la surface de l'acier AISI 316L et des particules fines oxydées.

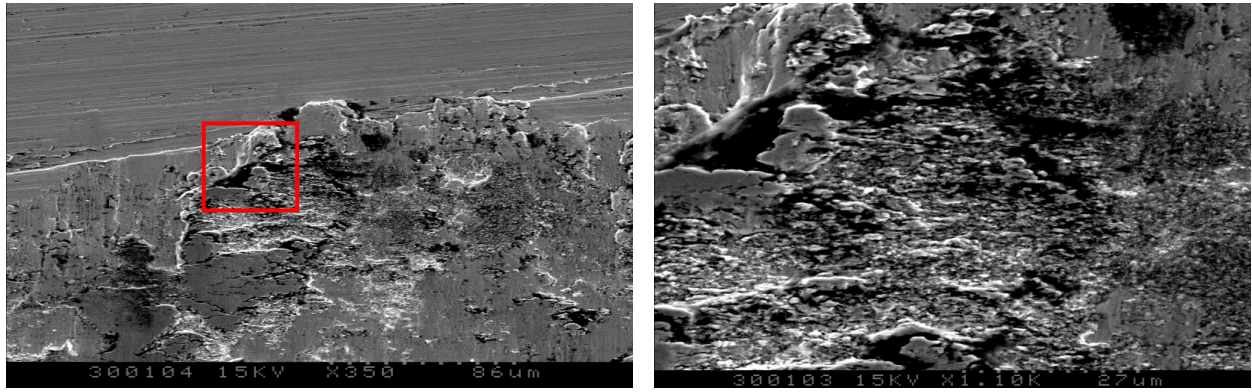


Figure V-34 : Agglomération de débris arrachés est produite sur la surface de contact.

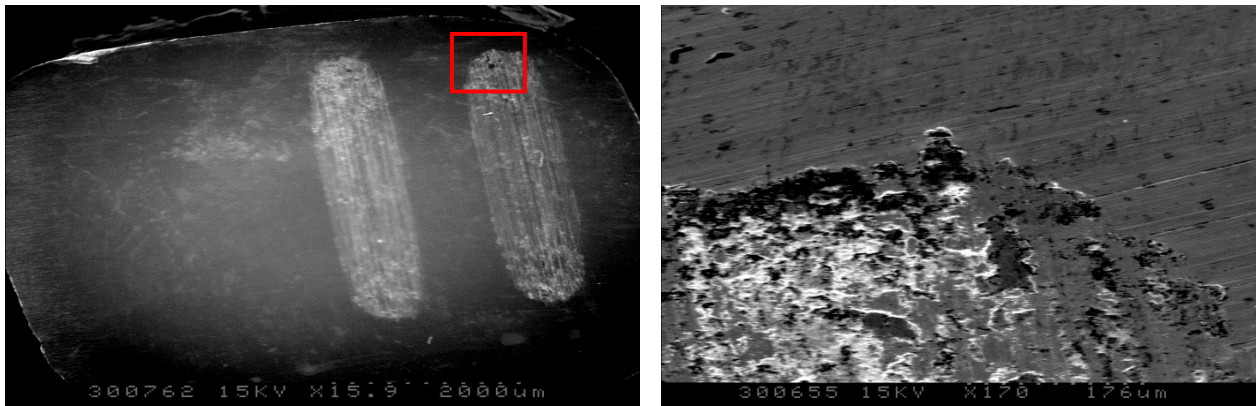


Figure V-35 : Formation des oxydes et accumulation des débris arrachés à la fin d'une trace

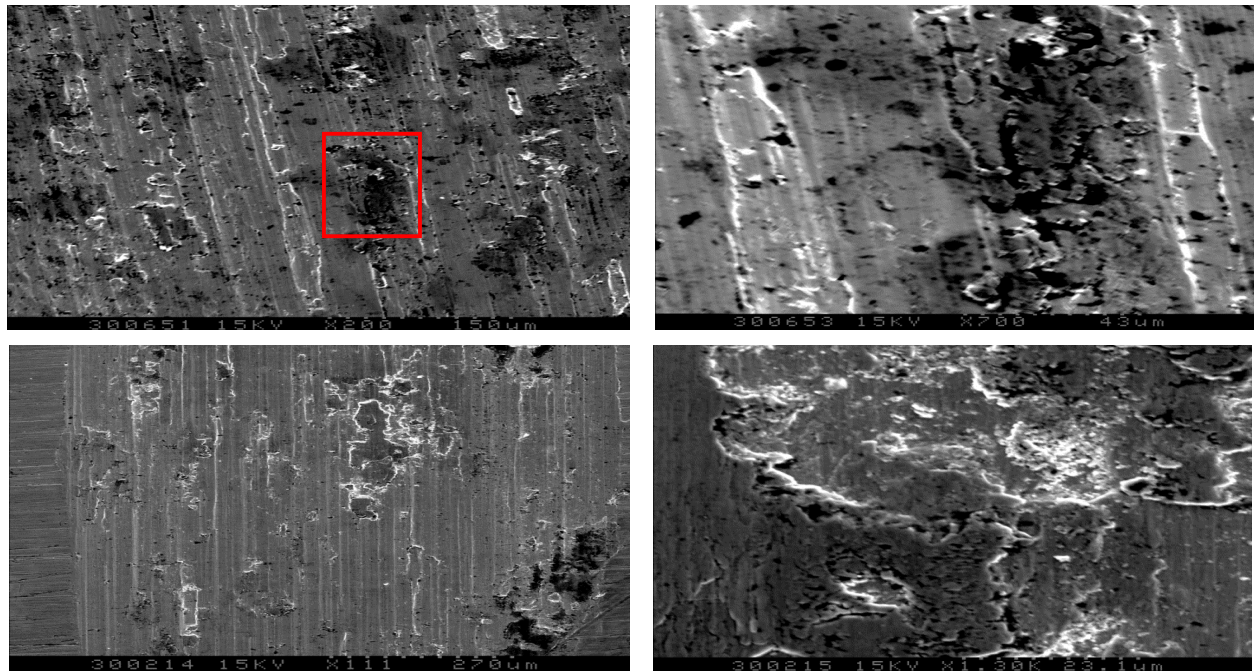


Figure V-36 : Film de frottement localement composé de petites écailles, et semblant fissuré.

Associés aux faciès typiques, nous observons des films de frottement très « tourmentés », avec parfois des aspects ressemblant à de l'arrachement de matière. Les cupules ne se chevauchent pas. Les observations microscopiques à fort grossissement ont été réalisées sur ce

film de frottement, aux abords d'une cupule. La figure V-36 montre ce film de frottement localement composé de petites écailles, et semblant fissuré. Hormis la présence de cupules, ce faciès ressemble à ce qui a été présenté par A.-L Kaiser [20] sur les faciès obtenus par fatigue et délamination.

V.2.2.3 Déformation plastique et particules d'usure

L'usure par glissement se produit lorsque deux solides sont en glissement relatif. Elle entraîne des mécanismes d'adhésion, d'abrasion, de fatigue et de corrosion. Des études réalisées par Pearson *et al.* [21] décrivent la coexistence de trois mécanismes fondamentaux d'usure dans des sollicitations de glissement dans un milieu corrosif (adhésion, abrasion, tribocorrosion). La figure V-37 montre les traces d'usure observées après sollicitation d'un acier inoxydable AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb. Les cicatrices d'usure sont générées par particules oxydées, piégées dans le contact, qui jouent alors le rôle d'abrasif.

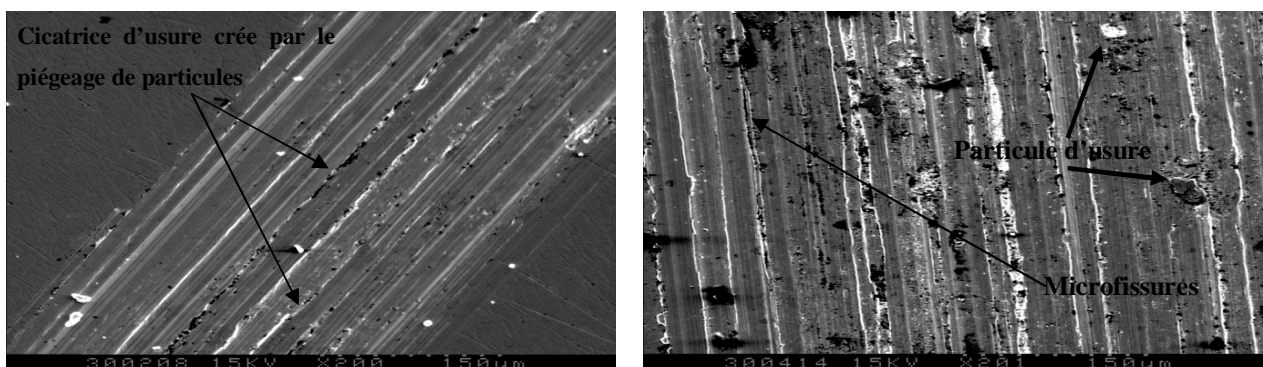


Figure V-37 : Cicatrice d'usure créée par le piégeage de particules oxydées jouant alors le rôle d'abrasif.

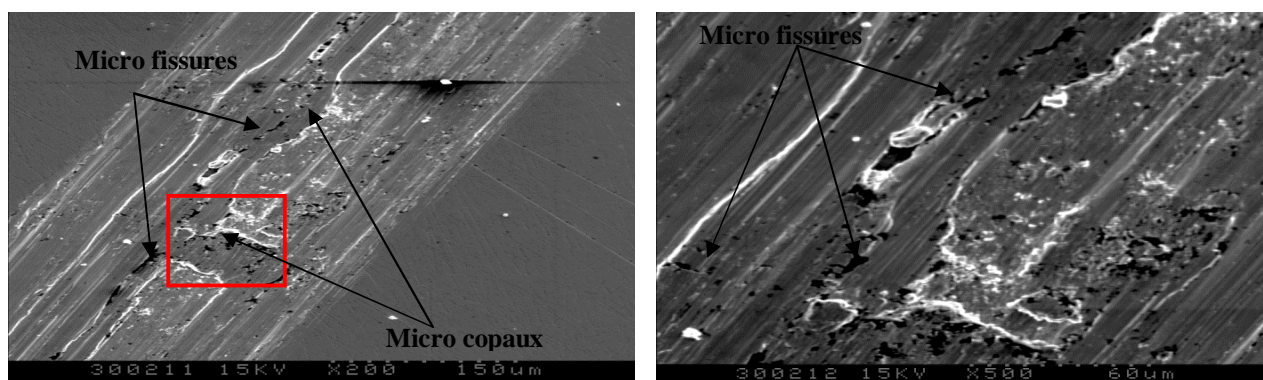


Figure V-38 : Formation des copaux, et différentes zones du frottement.

Diverses études réalisées par Vingsbo *et al* [22] et Waterhouse [23] montrent que les métaux ductiles subissent de grandes déformations plastiques avec un degré d'écroutissage élevé en surface ou tout près de la surface.

La microscopie de ces zones minces et hautement plastifiées révèle que cette déformation plastique accentue davantage l'usure par détachement de particules ou de copeaux notamment à partir des micro vides qui servent de sites d'amorces et de propagation de microfissures, ces résultats (Fig. V-38) sont en accord avec ceux de *F.E. Kennedy*, [24].

Ces microfissures prolifèrent et se propagent à cause des contraintes cycliques dues au passage répété du corps frottant comme il a été expliqué par *N. Ohmae* [25]. Ces contraintes favorisent la propagation de fissures sous-cutanées avant de déboucher à la surface. Quant aux fissures de subsurface localisées sous la zone hertzienne, elles avancent parallèlement à l'interface de contact durant le glissement. Deux phénomènes peuvent expliquer la formation de petits copeaux : la rupture de la couche de transfert ou la rupture dans une subsurface des métaux en présence. La théorie de la délamination basée sur les dislocations stipule que la formation de la couche de transfert est reliée aussi bien à l'énergie de cohésion des corps solides du contact qu'à l'énergie d'adhésion à l'interface. *N. Ohmae* [25] a montré que ce phénomène est d'une grande importance dans le détachement des particules et des copeaux en usure.

La délamination rencontrée dans le cas de l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb est la perte de matière sous forme d'écailles, due aux fissures qui se rejoignent sous l'action du cisaillement pour former des plaquettes qui seront arrachées de la surface en forme de petits copeaux comme il a été présenté dans une étude réalisée par *N. P. Suh*, [26]. La figure V-39 illustre schématiquement ce mécanisme pour un contact usuel bille-plan où les fissures sont nucléées à partir des micro-vides en subsurface avant de se propager et émerger à la surface de contact.

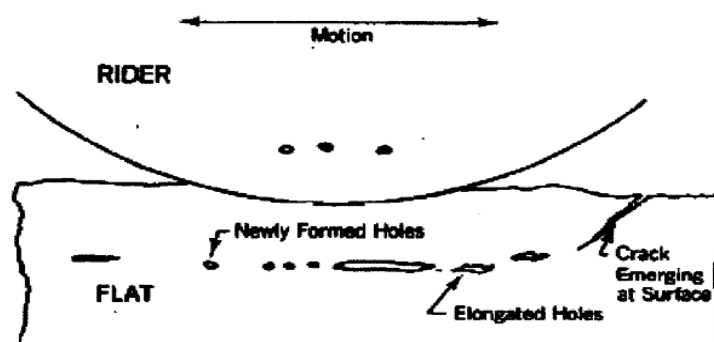


Figure V-39 : Représentations schématiques de l'usure par délamination [26].

Dans un environnement de contact à sec ou lubrifié, la plupart des particules d'usure produites ont une morphologie lamellaire [27]. Leur formation est grandement influencée par les paramètres d'essai tels que la charge, la vitesse, la température et l'environnement. Les principales étapes de production de ces débris peuvent être classées dans l'ordre suivant : déformation des aspérités, labourage, délamination et adhésion. Ceci se produit avec l'augmentation soit de la charge

normale d'après *Jahanmir* [28] soit du coefficient de frottement selon *Iwai & Endo* [29]. En 1977 *N. P. Suh*, [30] souligne que les débris se forment principalement suivant les mécanismes d'adhésion, d'abrasion, de fatigue et de corrosion, mais que l'usure implique plus d'un mécanisme tribologique. *K. Endo, et al* [31] rapportent que la perte de matière en glissement survient dans l'ordre, suivanat :

- le métal s'enlève par fissuration à partir des aspérités de contact ;
- les particules détachées et oxydées croissent et forment une fine poudre qui favorise l'usure jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint ;
- l'oxyde formé est évacué de la surface de contact et une fois redevenu à nu, le métal de la surface est ensuite réoxydé et détaché (Fig. V-40).



Figure V-40 : Croissance des particules détachées et oxydées croissent formant une fine poudre.

V.2.2.4 Transfert de matière

Le transfert de matière modifie la nature des surfaces de frottement et se manifeste davantage dans les conditions non lubrifiées. La cinétique de frottement et le comportement à l'usure s'en trouvent affectés. La figure V-41 représente l'influence d'une particule arrachée sur le taux et la géométrie des traces d'usure.

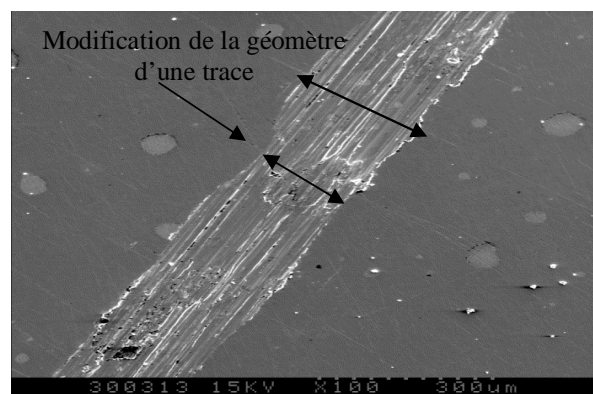


Figure V-41 : Influence d'une particule arrachée sur le taux et la géométrie des traces d'usure.

De nos jours, il n'existe pas encore de théorie fiable pour prédire le sens et la quantité de matière transférée dans un système donné. L'hypothèse généralement admise selon laquelle le matériau "doux", de dureté plus faible, se transfère sur son partenaire dur n'est pas toujours respectée.

La littérature met en évidence que le transfert se produit quand la résistance au cisaillement de la liaison adhésive entre deux aspérités de contact devient plus grande que celle de la particule avec son substrat. Pour des considérations d'adhésion, la direction préférée du transfert se fait de la micro zone faiblement cohésive à celle à forte énergie cohésive. En général, la direction du transfert peut être classée en trois modes à savoir :

- Transfert dans un sens unique, du corps 1 vers le corps 2 ou inversement ;
- Transfert mutuel, du corps 1 au corps 2 et du corps 2 au corps 1 ;
- Transfert double, du corps 1 au corps 2 et retransfert du même matériau transféré (1) à son corps initial.

V.2.3 Comparaison des résultats avec la bibliographie :

En conclusion, les résultats obtenus peuvent être comparés, avec ceux collectés par plusieurs auteurs :

L'importance de l'état de surface adéquat des biomatériaux est soulignée. Un modèle qualitatif est présenté par *Spedding et al* [32] pour expliquer la vitesse et l'usure observée. L'usure à long terme se situait dans une fourchette étroite qui correspondait à des résultats *in vivo*.

N. Kurgan [33] a montré que l'usure d'un acier AISI 316L varie en fonction de la charge et de la température de frittage. Les pores sphériques dans les échantillons augmentent la résistance à l'usure. En outre, la réduction de taux de porosité améliore la totalité de leurs propriétés mécaniques. Les mêmes résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Junhu Meng* [34] sur un acier AISI 316L, à des faibles charges (1, 2 et 5 N) pour une distance de 1000 m, sous une vitesse de glissement de $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs coefficients de frottement varient (0,6 à 1) et les taux d'usure de (10^{-15} à $10^{-11} \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\mu\text{m}$). La couche d'oxyde formée est composée de différents oxydes de fer favorables, tels que Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\lambda\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et FeOOH , qui provoquent une usure modérée. Dans le cas de l'acier inoxydable fritté dans l'hydrogène, les surfaces usées ont été très rugueuses avec des débris d'usure très piégés. L'usure adhésive était le responsable du transfert de la matière de l'acier AISI 316L à 100C6, ce qui conduit à la transition de l'usure faible à l'usure forte comme a été confirmé par *N. Kurgan* [33].

Toujours et à titre comparatif, *C.N. Kraft* [35] a confirmé que l'usure de titane est inférieure à celle de l'acier inoxydable AISI 316L, et que la présence d'un lubrifiant réduit la perte de masse ce que était bien d'accord avec les résultats obtenus au cours de cette thèse.

Les différentes périodes et régimes de glissement déterminés dans cette thèse sont en accord avec ceux obtenus par *F. Zivic et al* [36] lors de l'étude de comportement tribologique de Ti-6Al-7Nb dans une plage de charges (100-1000 mN) à des vitesses (4 à 12 mm.s⁻¹), sous une distance de glissement de 30 m. les valeurs de coefficient de frottement obtenus par *F.Zivic* varie de 0,3 à 1. Dans une deuxième étude, le même auteur *F. Zivic* [37] a montré que la vitesse de glissement n'a montré aucune influence sur le taux d'usure. L'alliage Ti-6Al-7Nb a exposé une perte de masse inférieure à celle de l'acier AISI 316L sous un glissement alternatif à des faibles charges (100 à 1000 mN) sous différentes vitesses imposées (4,8 et 12 mm.s⁻¹). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par *D. Iijima* [38] lors de l'évaluation de la résistance à l'usure de Ti et Ti-6Al-7Nb pour l'application dentaire sur une distance de (10, 50, 100, 150, 200 Kc). L'alliage Ti-6Al-7Nb a exposé une perte de masse (2 à 6 mg) inférieure à celle de CP-Ti (environ 57 %). En outre, l'observation au (MEB) a montré que la surface usée de Ti-6Al-7Nb est beaucoup plus lisse que celle de CP-Ti. Les résultats obtenus indiquent que les pièces moulées en alliage Ti-6Al-7Nb sont un bon choix pour la fabrication des prothèses.

Différents mécanismes d'usure ont été observés en fonction de la charge appliquée. À des faibles charges, la résistance à l'usure est améliorée de façon significative par le traitement duplex pendant le contact (glissement/rotation), c'est à dire que l'abrasion a été observée. Cependant, avec l'augmentation de la charge appliquée le mécanisme d'usure par délamination et par fatigue est apparu. *E. DE Las Heras et al* [39] a expliqué dans le cas des charges appliquées les plus élevées (1960 N) et à une vitesse de 220 tr.min⁻¹, le délaminage est le mécanisme d'usure principal observé dans les échantillons testés. En revanche la perte de masse mesurée est de 0.7 g à 350 m.

Les mêmes valeurs sont obtenues par *L.V. Wilches et al* [40] à quatre charges différentes (5, 15, 30, and 50 N), sous une vitesse de 0,58 m.s⁻¹ en présence d'un milieu physiologique. Les valeurs de coefficients de frottement obtenus varient de (0,6 à 0,9). Les mêmes valeurs de coefficients de frottement sont obtenues par *T.M. Manhabosco* [41] sous une vitesse de glissement de 8 mm.s⁻¹ et une charge normale appliquée de 4 N. Dans des conditions de glissement sec, la valeur de coefficient de frottement varie de (0,3 à 0,7) et le volume d'usure mesuré varie de (1,2×10⁻¹⁰ à 2,4×10⁻¹³ m³).

Des valeurs de coefficients de frottement varient entre (0,2 à 0,4) et (10⁻¹⁰ à 10⁻⁸ mm³N⁻¹m⁻¹) pour le volume d'usure sont obtenus par *C. Met, et al*, [42] sous une vitesse de glissement

de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ et d'une charge normale variante de 0,5 à 13 N. Deux mécanismes d'usure ont été constatés par *M.D. Ohidul et al* [43] : le délamination avec une faible sévérité et l'usure oxydative. Les auteurs pensaient que la capacité de l'alliage de titane pour former une couche d'oxyde protectrice pendant l'usure se traduit par les faibles taux d'usure dans cet alliage.

L'usure des matériaux en contact glissant contribue, avec l'échauffement, à dissiper l'énergie de frottement entre les deux matériaux. *M. Z. Huq et al.* [44] proposent une procédure pour corréler le volume d'usure de l'un des premiers corps à l'énergie dissipée, lors des essais de frottement bille sur plan. Ceci est justifié par le fait que l'énergie de frottement génère l'endommagement ou usure, par déformation plastique, rupture et/ou réaction tribochimique. Diverses méthodes de calcul de l'énergie dissipée et le taux d'usure dans différents contacts tribologiques sont proposées dans la littérature par plusieurs auteurs *M. Huq* [45] *S. Fouvry, P* [46] et *S. Fouvry* [47]. L'influence des divers paramètres des essais de frottement, par exemple mode de glissement, charge normale et combinaison des matériaux ont été examinées. Les processus d'usure dans des contacts glissants sont supposés être induits par la température de contact, les transformations microstructurales, la formation de films tribochimiques, la fusion des surfaces en contact ou les défaillances induites par les contraintes mécaniques et thermiques [33].

En fait, l'augmentation de la température locale et la perte de matière dans les pistes d'usure résultent d'une dissipation de l'énergie de frottement dans la zone de contact. Le concept de densité surfacique de puissance de frottement, Q_F , a été introduit comme étant un moyen de mesure du degré de chauffage frictionnel (dépense d'énergie) ayant lieu dans la zone de contact des surfaces frottantes.

V.3. CONCLUSION

Le comportement tribologique des matériaux caractérisés précédemment, ainsi que la corrélation des propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et en frottement à été étudié. Différents tests d'usure, en contact plan, linéaire et alternatif ont été utilisés pour voir le type d'usure et quantifier la perte de masse d'une part, et de voir la variation du coefficient de frottement dans différentes conditions de charge, de vitesse et de lubrifiant, d'autre part.

➤ Les résultats tribologiques en contact linéaire, montrent que pour toutes les conditions des essais effectuées, la valeur du coefficient de frottement d'un acier AISI 316L est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb. L'existence de ce frottement plus élevé est vraisemblablement dû à la difficulté de formation d'un troisième corps pulvérulent dans le contact, souvent recherché pour réduire le

frottement. Les observations de la piste de frottement de l'acier AISI 316L ne montrent que peu de particules de troisième corps en dehors de la piste de glissement.

Selon les vitesses et les charges normales appliquées, la valeur moyenne du coefficient de frottement varie entre (0,42 à 0,82) et (0,40 à 0,73) pour l'acier AISI 316L et pour le Ti-6Al-7Nb respectivement, et varie d'une valeur de (0,41 à 0,67) et (0,38 à 0,64) pour AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement en présence de lubrifiant.

- Les tests tribologiques en mouvement alterné montrent que, le coefficient de frottement instantané évolue selon la variation des paramètres opératoires. Toute évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact. Lorsque le nombre de cycles augmente, les particules détachées de la surface traitée participent à la cinétique d'usure dans le contact et nous avons vérifié que la situation passe à chaque fois d'un contact à deux corps à un contact à trois corps.

- Pour les charges normales données, les résultats montrent l'augmentation du coefficient de frottement pour les petites vitesses de glissement 1 mm.s^{-1} (avec une valeur maximum de 0,485) et la chute pour les grandes vitesses (25 mm.s^{-1}). Les coefficients de frottement pour une faible vitesse de 1 mm.s^{-1} , relatifs au Ti-6Al-7Nb sont légèrement plus élevés que ceux relatifs à l'acier AISI 316L. En général, pour toutes les conditions des essais effectués, on constate que la valeur du coefficient de frottement d'un acier inoxydable est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb.

- La quantité de matières transférées sur les échantillons ne semble pas plus importante à 1 mm.s^{-1} qu'à 25 mm.s^{-1} . Par ailleurs, des stries sont observées sur les faciès d'usure de la bille après application d'une charge de 10 N, ce qui indique un véritable endommagement des échantillons, avec enlèvement de matière. Sous l'effet de l'augmentation des efforts, la détérioration des surfaces des échantillons se produit. L'usure devient plus étendue, aussi bien en largeur qu'en profondeur. Excepté pour l'échantillon à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , l'usure reste analogue et la largeur et la profondeur d'usure semblent inchangées.

➤ Le volume et le taux de l'usure des matériaux étudiés à été évalué par la mesure du volume de la trace d'usure induite par les frottements par rapport à la force appliquée et à la distance parcourue. Les résultats obtenus montrent que :

- Le volume d'usure augmente quasi linéairement en fonction de la vitesse de glissement pour atteindre son maximum 30,70 et $29,5 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ pour l'acier AIS 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement sous la charge de 10 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} .

- Les résultats obtenus montrent que le volume d'usure dépend de la force normale ; ces résultats expérimentaux confirment que la loi d'Archard s'applique pour le type de contact étudié. Il existe une charge critique au-delà de laquelle l'usure croît considérablement. Dans la première partie de

la courbe, sous faible charge, le volume usé est sensiblement proportionnel à la charge. L'accroissement de la vitesse se traduit par un surcroît d'usure et probablement par un accroissement du nombre de points de contact et ensuite par une augmentation de la densité de jonctions. Il convient de préciser que, lors du glissement à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , les volumes d'usure sont très faibles, voire négligeables, et ne peuvent être mesurés.

- Le taux d'usure augmente quasi linéairement, en fonction de la vitesse pour atteindre $4,36$ et $4,18 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$ pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement, sous la charge de 3 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} . Alors que les échantillons montrent un taux d'usure faible jusqu'à 10 N à une vitesse de 1 mm.s^{-1} et n'excèdent pas $0,037 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$, en revanche leur taux d'usure est fortement accru sous une vitesse de 15 mm.s^{-1} et atteint une valeur de l'ordre de $0,67 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$.

V.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] L. Avril, *"Elaboration de revêtements sur acier inoxydable, simulation de la fusion par irradiation laser, caractérisation structurale, mécanique et tribologique "*, thèse, ENSAM (N° d'ordre : 2003-16).
- [2] R.S. Montgomery, *"Friction and wear at high process sliding"*, *Wear*. 36, (1976), 275-298.
- [3] S.C. Lim, M.F. Ashby, J.H. Brunton, *"The effects of sliding conditions on the dry friction of metals"*, *Acta Metal*. 37(3) (1989), 767-772.
- [4] J. Blouet et R. Gras, *Revue Mécanique-Electricité*. 29 (1969), 9-28.
- [5] M.B. Peterson, *"Design considerations for effective wear control"*, *Wear control handbook*, ASME. (1980), 413-473.
- [6] W. Hirst et J.K. Lancaster, *"The influence of speed on metallic wear"*, *Proceedings of the Royal Society*. 259A (1960), 288-294.
- [7] J. K. Lancaster, *"The formation of surface films and transition between mild and severe wear"*, *Proceedings of the Royal Society*. 273A (1963), 466-472.
- [8] N.C. Welsh, *"The dry wear of steels"*, *Philosophical transactions of the Royal Society*. 257A (1965), 31-50.
- [9] G. Levy et J. Morri, *"Impact fretting wear in CO₂-based environments"*, *Wear*. 106 (1-3) (1985), 97-138.
- [10] Y.M. Chen, B. Rigaut et F. Armanet, *"Wear behavior of partially stabilized zirconia at high sliding speed"*, *J. European Ceramic Society*. 6 (1990), 383-390.
- [11] A.J.A. Winnubst, Y.J. He, A.J. Burggraaf, H. Verweij, *"Effects of a second phase on the tribological properties of Al₂O₃ and ZrO₂ ceramics"*, *Wear*. 210 (1997), 178-187.
- [12] F.E. Kennedy, *"Friction, lubrication and wear"*, *ASM Handbook*. (1992), 438-444.
- [13] O. Lesquois, J.Serra, P. Kapsa, *"Degradations in a high-speed sliding contact in transient regime"*, *Wear*. 201 (1996), 163-170.
- [14] R. Holinski, *"Fundamentals of dry friction and some practical examples"*, *Industrial Lubrication and Tribology*. 53 (2) (2001), 61-65.
- [15] H. Zaidi, K.J. Chin, & J. Frene, *"Analysis of surface and subsurface of sliding electrical contact steel/steel in magnetic field"*, *Surface & Coating Technology*. 148 (2-3) (2001) 241-250.
- [16] A. Limouni, *"Etude dynamique, théorique et expérimentale des essais de frottement pion-disque"*, Thèse UTC. (1998).
- [17] N. Soda, Y. Kimura, A. Tanaka, *"Wear of some F.C.C. metals during unlubricated sliding part I. Effects of load, velocity and atmospheric pressure on wear"*, *Wear*. 33 (1975), 1-16.
- [18] O.Vingsbo, M., Odfalk, & N.-E. Shen, *"Fretting maps and fretting behavior of some FCC metal alloys"*. *Wear*, 138(1-2) (1990), 153-167.
- [19] D. Gagnon, *"Étude de la transition tribologique entre le fretting et le méso-fretting pour des matériaux de contact électrique"*, Thèse ETS, Montréal. (2005).

- [20] A.L. Kaiser "Caractérisations tribologiques d'un acier inoxydable sollicité en impacts glissement dans un environnement sévère", thèse de l'école centrale de Lyon. ECL 2005-30.
- [21] B.R. Pearson, P. A. Brook et R. B. Waterhouse, "Fretting in aqueous media, particularly of roping steels in seawater", *Wear*. 106 (1-3) (1985), 225-260.
- [22] Vingsbo, O. Soderberg, S. "On fretting maps", *Wear*. 126(2), (1988), 131-147.
- [23] R. Waterhouse, "Fretting Wear", *Friction, Lubrication and Wear technology*. 18 (1992), 233-256).
- [24] F.E. Kennedy, "Single-Pass Rub Phenomena-Analysis and Experiment", *ASME J. Lubrication Technology*. 104 (1982), 582-588.
- [25] N. Ohmae, "Analysis of the large plastic deformation involved in wear processes using the finite element method with an updated Lagrangian formulation", *Transactions of the ASME. Journal of tribology*. 109 (2) (1987), 330-337.
- [26] N.P. Suh, "The delamination theory of wear", *Wear*. 25(1) (1973), 111-124.
- [27] S. Jahanmir, "On mechanics and mechanisms of maminar wear particle formation", *mechanics and Physics of Surfaces*. 3 (1986), 261-332.
- [28] S. Jahanmir, "The relationship of tangential stress to wear particle formation mechanisms", *Wear*. 103(3) (1985), 233-252.
- [29] Y. Iwai, K. Endo, "Transition of the lubricated wear of carbon steel", *Wear*. 75 (1) (1982), 159-172.
- [30] N.P. Suh, "An overview of the delamination theory of wear", *Wear*. 44 (1) (1977), 1-16.
- [31] K. Endo, H. Goto, T. Nakamura, "Fretting fatigue strength of several materials combinations", *Bulletin of the JSME*. 16 (92) (1973), 143-150.
- [32] E. Watters, P.L. Spedding, J. Grimshaw, J.M. Duffy et al., "Wear of artificial hip joint material", *Chemical Engineering Journal*. 112 (2005) 137-144.
- [33] N. Kurgan, Y. Sun, B. Cicek, "Production of 316L stainless steel implants materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties", *Chinese Science Bulletin*. 57 (2012), 1873-1878.
- [34] J. Meng, N. Hiang Loh, B. Tay, G. Fu, et al., "Tribological behavior of 316L stainless steel fabricated by micro powder injection molding", *Wear*. 268, (2010), 9-15.
- [35] C.N. Kraft, B. Burian, O. Diedrich, M.A. Wimmer, "Implications of orthopedic fretting corrosion particles on skeletal muscle microcirculation", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* . 12 (2001), 1057-1062.
- [36] F. Živić, M. Babić, S. Mitrović, P. Todorovi, "Interpretation of the friction coefficient during reciprocating sliding of Ti-6Al-4V alloy against Al₂O₃", *Tribology in industry*. 33 (1) (2011), 231-245.
- [37] F. Zivic, M. Babic, N. Grujovic, S. Mitrovic, et al., "Influence of loose PMMA bone cement particles on the corrosion assisted wear of the orthopedic AISI 316LVM stainless steel during reciprocating sliding", *Wear*. 300 (2013), 65-77.

- [38] D. Iijima, T. Yoneyama, H. Doi, H. Hamanaka, et al., "*Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses*", *Biomaterials*. 24 (2003), 1519–1524.
- [39] E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, et al., "*Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behavior*", *Surface & Coatings Technology*. 202 (2008), 2945–2954.
- [40] L.V. Wilches, J.A. Uribe, A. Toro, "*Wear of materials used for artificial joints in total hip replacements*", *Wear*. 265 (2008), 143–149.
- [41] S.M. Manhabosco, C.B. Tamborim, dos Santos c, I.L. Müller, "*Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution*", *Corrosion Science*. 53 (2011), 1786–1793.
- [42] C. Met, L. Vandenbulcke, and M.C. Sainte Catherine, "*Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy*", *Wear*. 255 (2003), 1022–1029.
- [43] Md. Ohidul Alam, A.S.M. Haseeb, "*Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel*", *Tribology International*. 35 (2002) 357–362.
- [44] M.Z. Huq, J.P. Celis, "*Expressing wear rate in sliding contacts based on dissipated energy*", *Wear*. 252 (2002), 375-383.
- [45] M.Z. Huq, J.P. Celis, "*Reproducibility of friction and wear results in ball-on-disc unidirectional sliding tests of TiN-alumina pairings*", *Wear*. 212 (1997), 151-159.
- [46] S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouni, "S. Fouvry. P. Kapsa. H. Zahouani, L. Vincent, "*Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept*", *Wear*. 203-204 (1997) 393-403.
- [47] S. Fouvry, P. Kapsa, "*An energy description of hard coating wear mechanisms*", *Surface & Coating Technology*. 138, (2001), 141-148.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été réalisé sur deux prothèses totales de hanche en acier inoxydable AISI 316L et en alliage à base de titane Ti-6Al-7Nb. En premier lieu nous avons présenté une synthèse bibliographique dans laquelle sont d'abord décrits la structure d'une prothèse de hanche ainsi que les biomatériaux. Nous avons aussi exposé les différents problèmes engendrés par l'usure mécanique des surfaces articulaires. Ces problèmes mènent inévitablement, à long terme, à l'échec de l'implantation de la prothèse.

L'étude métallographique combinée au RX et EDS, nous a permis de mettre en évidence la présence d'une phase austénitique équiaxe avec une distribution uniforme des grains pour l'acier AISI 316L, et pour l'alliage de titane l'observation montre que cet alliage est bi-phasique, à gros grains homogènes, de type $\alpha + \beta$. La phase β , qui possède une microstructure lamellaire, est de couleur sombre et la phase α qui possède une microstructure nodulaire claire.

Le profil de microdureté, montre que la dureté varie de 426 HV en surface jusqu'à 318 HV au cœur pour l'acier 316L et de 492 HV en surface jusqu'à 355 HV au cœur pour le Ti-6Al-7Nb ; il se peut que les échantillons aient subi un traitement de surface.

Les résultats de rugosité en trois dimensions obtenues après une préparation de surface, respectent les normes biomédicales à savoir une rugosité pour les parties métalliques inférieure à 0,06 μm comme stipulé dans la norme ISO 7206-2 : 1996.

D'autre part, nous avons étudié le comportement à la corrosion des alliages étudiés dans trois milieux physiologiques simulés à ceux du corps humain. La caractérisation électrochimique des alliages étudiés a été effectuée dans le but de déterminer la capacité de passivation de ces alliages ainsi que la cinétique de formation d'une couche passive protectrice et les différents paramètres de corrosion. A cet effet, nous avons déterminé les potentiels à l'abandon et tracé les courbes dynamiques et d'impédance, les résultats obtenus montrent que :

- Le domaine transpassif est atteint à environ 1000 mV dans le cas de l'acier AISI 316L, alors qu'à 2000 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti-6Al-7Nb, et de sa grande résistance particulièrement dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier AISI 316L ;
- Les courbes de polarisation dynamique montrent clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 316L, par contre, dans le cas de Ti-6Al-7Nb, l'anoblissement du potentiel d'équilibre et des faibles courants de corrosion montrent que le film passif est stable ;

- D'autre part, l'étude par le biais des impédances électrochimiques a montré qu'au point de fonctionnement, à l'équilibre, les deux systèmes ont un comportement presque capacitif, associé à une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion pour les deux matériaux, dûe à un film d'oxyde passif et compact, avec toutefois une prépondérance pour le Ti-6Al-7Nb.

Les composés devant contribuer majoritairement à la composition des films passifs seront les plus stables thermodynamiquement et les moins solubles dans les conditions de pH, de potentiel et de température utilisées. D'après ces considérations, les composés qui seront censés participer à la composition de film passif formés à la surface de l'acier AISI 316L lors de son contact avec la solution aqueuse en présence des ions Cl^- vont être Cr_2O_3 et Fe_3O_4 . Par contre, dans l'alliage Ti-6Al-7Nb le film formé est du TiO_2 . Globalement une résistance à la corrosion très importante (de $2,7$ à $7,7 \times 10^5 \Omega$) et des vitesses de corrosion très lentes sont marqués ($0,72$ à $3,3 \times 10^{-4}$ mm/an) ce qui nous incite à classer ces matériaux comme des matériaux de choix pour l'utilisation biologique.

Le comportement tribologique des matériaux caractérisés précédemment, ainsi que la corrélation des propriétés mécaniques à leur résistance vis-à-vis d'une sollicitation en usure et en frottement à été étudié. Différents tests d'usure en contact plan, linéaire et alternatif ont été utilisés pour voir le type d'usure et quantifier la perte de masse d'une part, et de voir la variation du coefficient de frottement dans différents conditions de charge, de vitesse et de lubrifiant, d'autre part.

➤ Les résultats tribologiques en contact linéaire, montrent que pour toutes les conditions des essais effectuées, la valeur du coefficient de frottement d'un acier AISI 316L est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb. L'existence de ce frottement plus élevé est vraisemblablement dû à la difficulté de formation d'un troisième corps pulvérulent dans le contact, souvent recherché pour réduire le frottement. Les observations de la piste de frottement d'acier inoxydable ne montrent que peu de particules de troisième corps en dehors de la piste de glissement.

Selon les vitesses et les charges normales appliquées, la valeur moyenne du coefficient de frottement varie entre $0,42$ à $0,82$ et $0,40$ à $0,73$ pour l'acier AISI 316L et pour le Ti-6Al-7Nb respectivement, et varie d'une valeur de $0,41$ à $0,67$ et $0,38$ à $0,64$ pour AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement en présence de lubrifiant.

➤ Les tests tribologiques en mouvement alterné montrent que, le coefficient de frottement instantané évolue selon la variation des paramètres opératoires. Toute évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact. Lorsque le

nombre de cycles augmente, les particules détachées de la surface traitée participent à la cinétique d'usure dans le contact et nous avons vérifié que la situation passe à chaque fois d'un contact à deux corps à un contact à trois corps.

- Pour les charges normales données, les résultats montrent l'augmentation du coefficient de frottement pour les petites vitesses de glissement 1 mm.s^{-1} (avec une valeur maximum de 0,485) et la chute pour les grandes vitesses (25 mm.s^{-1}). Les coefficients de frottement pour une faible vitesse de 1 mm.s^{-1} , relatifs au Ti-6Al-7Nb sont légèrement plus élevés que ceux relatifs à l'acier AISI 316L. En général, pour toutes les conditions des essais effectués, on constate que la valeur du coefficient de frottement d'un acier inoxydable est supérieure à celle de Ti-6Al-7Nb.

- La quantité de matières transférées sur les échantillons ne semble pas plus importante à 1 mm.s^{-1} qu'à 25 mm.s^{-1} . Par ailleurs, des stries sont observées sur les faciès d'usure de la bille après application d'une charge de 10 N, ce qui indique un véritable endommagement des échantillons, avec enlèvement de matière.

- Sous l'effet de l'augmentation des efforts, la détérioration des surfaces des échantillons se produit. L'usure devient plus étendue, aussi bien en largeur qu'en profondeur. Excepté pour l'échantillon à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , l'usure reste analogue et la largeur et la profondeur d'usure semblent inchangées.

- Le volume et le taux de l'usure des matériaux étudiés a été évalué par la mesure du volume de la trace d'usure induite par les frottements par rapport à la force appliquée et à la distance parcourue. Les résultats obtenus montrent que :

- Le volume d'usure augmente quasi linéairement en fonction de la vitesse de glissement pour atteindre son maximum 30,70 et $29,5 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement sous la charge de 10 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} .

- Le volume d'usure dépend de la force normale, ces résultats expérimentaux confirment que la loi d'Archard s'applique pour le type de contact étudié. Il existe une charge critique au-delà de laquelle l'usure croît considérablement. Dans la première partie de la courbe, sous faible charge, le volume usé est sensiblement proportionnel à la charge. L'accroissement de la vitesse se traduit par un surcroît d'usure et probablement par un accroissement du nombre de points de contact et ensuite par une augmentation de la densité de jonctions. Il convient de préciser que, lors du glissement à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , les volumes d'usure sont très faibles, voire négligeables, et ne peuvent être mesurés.

- Le taux d'usure augmente quasi linéairement, en fonction de la vitesse pour atteindre 4,36 et $4,18 \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$ pour l'acier AISI 316L et Ti-6Al-7Nb respectivement, sous la charge de 3 N à une vitesse de 25 mm.s^{-1} . Alors que les échantillons montrent un taux d'usure faible jusqu'à 10 N

à une vitesse de 1 mm.s^{-1} et n'excèdent pas $0,037 \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$, en revanche leur taux d'usure est fortement accru sous une vitesse de 15 mm.s^{-1} et atteint une valeur de l'ordre de $0,67 \mu\text{m}^3/\text{N}.\mu\text{m}$.

- Finalement l'ensemble de résultats obtenus ici respecte les normes imposées par le domaine du biomédical notamment au niveau de l'état de surface (dureté, rugosité, résistance à la corrosion et au frottement, etc...) des prothèses totales de hanche. Ceci nous incite à classer l'acier AISI316L et le Ti-6Al-7Nb comme des matériaux de choix pour l'utilisation dans des milieux biologiques.

PERSPECTIVES

Afin de mieux comprendre le phénomène de passivation et la nature de film d'oxyde formé à la surface de l'alliage Ti-6Al-7Nb et de l'acier AISI 316L d'autres techniques de caractérisation de la surface, adéquates et performantes, doivent être envisagées, en particulier XPS et la spectroscopie Raman.

Une seconde perspective concerne l'élaboration de nouveaux biomatériaux (à base de titane) et leur comparaison avec l'acier AISI 316L et de Ti-6Al-7Nb

Une troisième perspective concerne l'application des revêtements de surface par procédé plasma ou autre.

Enfin, on pourrait envisager une étude de tribocorrosion afin d'évaluer la synergie entre les phénomènes d'usure et de corrosion et l'action conjuguée de ces derniers.