



HAL
open science

Caractérisation de l'effet de traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage CoCrMo

Daniella Vashti Tchana Nkonta

► **To cite this version:**

Daniella Vashti Tchana Nkonta. Caractérisation de l'effet de traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage CoCrMo. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2017. Français. NNT : 2017TROY0005 . tel-02418018

HAL Id: tel-02418018

<https://theses.hal.science/tel-02418018>

Submitted on 18 Dec 2019

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

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

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Daniella Vashti TCHANA NKONTA

**Caractérisation de l'effet
d'un traitement de nanocristallisation
superficielle (SMAT)
sur un alliage CoCrMo**

Spécialité :

Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2017TROY0005

Année 2017

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Daniella Vashti TCHANA NKONTA

le 6 février 2017

Caractérisation de l'effet d'un traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage CoCrMo

JURY

M. M. MICOULAUT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
Mme C. ANDREAZZA-VIGNOLLE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. H. BENHAYOUNE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. O. JBARA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
Mme D. RETRAINT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directrice de thèse
Mme C. RICHARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur

Personnalité invitée

Mme C. DEMANGEL	INGENIEURE R&D CRITT
-----------------	----------------------

DEDICACE

A toute ma Grande Famille, les
mots sont indigents pour vous dire
MERCI, pour tous vos bienfaits que
vous me témoignez chaque jour et
votre Amour indéfectible...

REMERCIEMENTS

Pour réaliser cette thèse, j'ai bénéficié d'un soutien multiforme et significatif. Je tiens à remercier tous ces personnes qui m'ont apporté un concours pluridimensionnel, sans lequel je n'aurais pas pu arriver à bon port.

Je remercie mes Directeurs de thèse notamment le Professeur Hicham BENHAYOUNE et le Professeure Delphine RETRAINT, dont la profondeur dans l'analyse, la rigueur au travail et le sens de l'écoute, ont illuminé ma période de recherche, de même que les différents conseils et le suivi dans mes différentes analyses menées durant la rédaction de cette thèse.

Je remercie le Professeur Omar AABOUBI de regretté mémoire, qui m'a aidé dans l'apprentissage et la compréhension d'une thématique assez complexe.

Je remercie les différents membres du Jury : Caroline RICHARD et Omar JBARA rapporteurs de ma soutenance de thèse ; Caroline ANDREAZZA-VIGNOLLE et Clémence DEMANGEL ayant pris part à mon jury et, à Matthieu MICOULAUT d'en avoir assuré la Présidence.

Je remercie également tous les membres du projet NANOTRIBO duquel est issue cette thèse.

Un grand merci à tous les ingénieurs et techniciens de laboratoire qui m'ont montré une grande patience dans la formation des différentes techniques d'analyses utilisées durant cette thèse. Je pense spécialement à Florica, Bruno, Sylvain, Florence, Audrey, Donato, Nader, Joël, Anne-Gaël et Peter.

Je remercie tout le personnel du pôle MO²N et particulièrement Hind pour son amitié, son soutien tout au long de ces années de recherche.

Je remercie du fond du cœur mes amis et mes proches pour tous les encouragements et pour tout ce qu'ils m'ont apporté comme aide durant tout ce parcours particulièrement Cabrel pour son amour, sa présence et également son aide. Je ne saurais décrire ton soutien durant ces années. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, mes sœurs et frères ; tous mes proches et amis, ah oui vous m'avez soutenu et encouragé je vous dis un grand MERCI.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	II
TABLE DES MATIERES	II
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
RESUME	XVI
ABSTRACT.....	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	4
I.1 PROTHESES DE HANCHES.....	4
I.2 CoCrMo ALLIAGE BIOMEDICALE	8
I.3 TRAITEMENTS DE SURFACE UTILISES POUR AUGMENTER LA RESISTANCE A L'USURE/FROTTEMENT DE L'ALLIAGE CoCrMo	12
I.3-1 La déformation plastique	12
I.3.1- a) Les glissements	12
I.3.1- b) Lemaclage	13
I.3-2 Raffinement des grains	14
I.3-3 Changement de phase	14
CHAPITRE II : APPLICATION DU TRAITEMENT SMAT DE L'ALLIAGE COCRMO	31
II.1 INTRODUCTION.....	32
II.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES SMAT	33
II.3 ETUDE COMPARATIVE DES TEMPS DE TRAITEMENT SMAT SUR LE CoCrMo.....	35
II.3.1 Caractérisation mécanique.....	36
I.3.1- a) Rugosité.....	36
I.3.1- b) Mesures de Dureté.....	40
II.3.2 Texture et microstructure.....	43
II.3.2.1 Etude des transformations de phases après SMAT par DRX	44
II.3.2.2 Etude d'homogénéité du traitement SMAT 15 min en surface par DRX de l'alliage CoCrMo.....	47

II.3.2.2 – a) Etude d’homogénéité en surface par DRX.....	47
II.3.2.2 – b) Mesures de textures sur CoCrMo après SMAT 15 min.....	48
II.3.3 PROPORTIONS VOLUMIQUES DE PHASES DE L’ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES TRAITEMENT SMAT.....	50
II.4 OBSERVATION MICROSTRUCTURALE PAR MEB/FEG	52
II.4.1 Préparation des échantillons par polissage ionique	53
II.4.2 Résultats et conclusion.....	55
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DU COCRM0 APRÈS OPTIMISATION DU TEMPS DE TRAITEMENT SMAT.....	61
III.1 INTRODUCTION.....	62
III.2 EVALUATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES PAR LA METHODE DU TROU INCREMENTAL APRES NANO-STRUCTURATION PAR SMAT DU CoCrMo	62
III.2.1 Description de la méthode du trou incrémental.....	64
III.2.2 Résultats et discussions	65
III.3 DEFORMATIONS PLASTIQUES GENEREES PAR SMAT.....	69
III.3.1 Analyses MET réalisées.....	69
III.3.1.1 Préparation des échantillons	70
III.3.1.2 Résultats et discussions.....	71
Observation au MET d’une coupe transverse de l’alliage CoCrMo brut d’usinage .	71
III.3.2 Analyses EBSD et TKD.....	77
III.3.2.1 Principe des analyses EBSD et TKD	78
III.3.2.2 Préparation des échantillons pour analyses EBSD et TKD	78
III.3.2.3 Résultats et conclusion.....	79
III.4 CONCLUSION.....	85
CHAPITRE IV : INFLUENCE DU POLISSAGE BIOMÉDICAL SUR L’EFFET DU TRAITEMENT SMAT.....	86
IV.1 INTRODUCTION.....	87
IV.2 ETUDE DES POLLUANTS GENERES PAR LE TRAITEMENT SMAT EN SURFACE DE L’ALLIAGE CoCrMo	88
IV.3 PRESENTATION DES TYPES DE POLISSAGE UTILISES APRES TRAITEMENT SMAT SUR L’ALLIAGE CoCrMo	89

IV.4 CARACTERISATION MECANIQUE DE L'ETAT DE SURFACE DU CoCrMo APRES SMAT ET POLISSAGE.....	91
IV.4.1 Mesures de la dureté.....	91
IV.4.2 Evaluation des contraintes résiduelles.....	93
IV.4.3 Analyse des phases.....	94
IV.5 EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DU CoCrMo SMATe 15 MIN ET POLI INDUSTRIEL A LA BROSSE.....	98
IV .6 CONCLUSION.....	100
CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE ARTIFICIEL DE L'ALLIAGE COCRM0 APRÈS SMAT ET POLISSAGE BIOMÉDICAL	102
V-1 INTRODUCTION.....	103
V- 2 COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L' ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES SMAT.....	104
V- 2-1 Protocole expérimental	104
V- 2-1- a) Electrolyte	104
V- 2-1- b) Préparation des échantillons	104
V- 2-1- c) Conditions tests de corrosion	105
V- 3 MESURES ELECTROCHIMIQUES : COURBES DE POLARISATION AVEC LA REPRESENTATION DE TAFEL	105
V- 5 CONCLUSION	117
CHAPITRE VI : INFLUENCE DU TRAITEMENT SMAT SUR LES PROPRIÉTÉS TRIBOLOGIQUES DES IMPLANTS ORTHOPÉDIQUES EN COCRM0	118
INTRODUCTION.....	119
VI-1 EVALUATION DE LA RESISTANCE A L'USURE ABRASIVE PAR SCRATCH TEST	120
VI-1-1) Mesures expérimentales :	122
VI-1-2) Résultats	122
VI-1-2-a) Profondeur de pénétration et profondeur résiduelle :	122
VI-1-2-b) Coefficient de frottement.....	127
VI-2-1) Mesures expérimentales	128
VI-2-2) Résultats	129
VI-2-2-a) Mesure du coefficient de frottement.....	129

VI-2-2-b) Mesure de l'aire d'usure.....	130
VI-3 MESURE DE DURETE AUTOUR DU SILLON D'USURE	131
VI-3-1) Mesures de dureté sur coupes transverses des sillons d'usure	131
CONCLUSION.....	133
CONCLUSION GÉNÉRALE	135
PERSPECTIVES	139
PERSPECTIVES :	140
BIBLIOGRAPHIE	141
LISTE DES ANNEXES	152

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I- 1: PRINCIPAUX SYSTEME DE GLISSEMENT	13
TABLEAU I- 2: LES DIFFERENTS FACTEURS DE CORROSION [54]	26
TABLEAU II- 1: COMPOSITION CHIMIQUE (%) DE L'ALLIAGE CoCrMo.....	33
TABLEAU II- 2: ETAPES DE POLISSAGE UTILISEES AVANT D'EFFECTUER LE TRAITEMENT SMAT	34
TABLEAU II- 3: CALCULS DE LA PROPORTIONS VOLUMIQUES DES PHASES HC ET CFC AVANT ET APRES TRAITEMENT SMAT DE L'ALLIAGE CoCrMo	52
TABLEAU II- 4 : PARAMETRES UTILISES POUR LE POLISSAGE IONIQUE.....	55
TABLEAU IV- 1: COMPARAISON DES MESURES DE PARAMETRES DE SURFACE DE L'ALLIAGE CoCrMo SMATe SUIVI DE DIFFERENTS TYPES DE POLISSAGE.....	90
TABLEAU IV- 2: PROPORTIONS VOLUMIQUES DE PHASES HC ET CFC DE L'ALLIAGE CoCrMo SMATe + POLISSAGE A LA BROUSSE	95
TABLEAU IV- 3: PROPORTIONS VOLUMIQUES DES PHASES HC ET CFC DE L'ALLIAGE CoCrMo SMATe PUIS POLI AUX PARTICULES ABRASIVES.....	97
TABLEAU V- 1: COMPOSITION DE LA SOLUTION DE RINGER.....	104
TABLEAU V- 2: PARAMETRES DE CORROSION EXTRAITS DES COURBES DE POLARISATION.....	107
TABLEAU V- 3 : CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE L'ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES TRAITEMENTS MECANIQUE IMMERGE DANS UNE SOLUTION DE RINGER, RELEVES A PARTIR DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	116

LISTE DES FIGURES

FIGURE I- 1 : LES DIFFERENTES ARTICULATIONS D'UNE HANCHE[1]	5
FIGURE I- 2 : EVOLUTION DES PROTHESES DE 1948 A 1950 [7]	8
FIGURE I- 3: DE GAUCHE A DROITE : PROTHESE TOTALE DE HANCHE DE DIFFERENTS ALLIAGE ENTRE LA BILLE ET LE COTYLE ;IMAGE ECLATEE D'UNE PTH A COUPLE METAL- POLYETHYLENE ET IMAGE ECLATEE D'UNE PTH A COUPLE CERAMIQUE-CERAMIQUE [3]....	8
FIGURE I- 4 : DIAGRAMME DE PHASE DE L'ALLIAGE CoCrMo [18].....	9
FIGURE I- 5 : MICROSTRUCTURE D'UN ALLIAGE CoCrMo OBTENUE PAR MEB : A) F75 [30]; B) F1537 [31].....	11
FIGURE I- 6 : A) CRISTAL NON MACLE ; B) CRISTAL MACLE	14
FIGURE I- 7: EFFET DE LA VITESSE DE DEFORMATION SUR L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE DE Co-29Cr-6Mo DEFORME A 1150 C (A) 10-3s-1, (B) 10-2s-1, (C) 0.1s-1, (D) 1.0 s-1, AND (E) 10 s-1[37].....	16
FIGURE I- 8: A) VARIATION DE LA DURETE VICKERS DES ECHANTILLONS COMPRESSES A CHAUD A DIFFERENTES VITESSES DE DEFORMATION; B) VARIATION DE 0,2% DE LA LIMITE D'ELASTICITE DE L'ALLIAGE Co-29Cr-6Mo EN FONCTION DE LA VITESSE DE DEFORMATION DANS LES ESSAIS DE COMPRESSION A CHAUD A DES TEMPERATURES ELEVEES [37]	16
FIGURE I- 9: MICROSTRUCTURES DU Co-Cr-Mo: (A) MICROSTRUCTURE INITIALE, (B) APRES BRUNISSAGE, (C) APRES BRUNISSAGE CRYOGENIQUE, (D) PROFIL DE MICRO DURETE APRES BRUNISSAGE CRYOGENIQUE DE L'ALLIAGE Co-Cr-Mo[31].	17
FIGURE I- 10: MICROGRAPHIES MET DE GRAINS NANOCRISTALLINS DE: (A) ~40 MM ET (B) 20 MM DE PROFONDEUR AVEC LES CLICHES DE DIFFRACTIONS RESPECTIVEMENT ASSOCIES (C) ET (D) [38].	18
FIGURE I- 11 : ANALYSES PAR MET DES ECHANTILLONS DE Co-29Cr-6Mo-0,2N LAMINES A FROID A 30%: (A) IMAGE MEB MONTRANT LA REGION D'ECHANTILLONNAGE, (B) L'IMAGE MET BF MONTRANT LES INTERACTIONS ENTRE LES PLAQUES E-MARTENSITE, (C) MODELE SAD CONFIRMANT LA RELATION D'ORIENTATION ENTRE LES PHASES E ET Γ	19
FIGURE I- 12: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PROCEDE SMAT	20

FIGURE I- 13 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DES CARACTERISTIQUES DE LA MICROSTRUCTURE ET LES DISTRIBUTIONS DE CONTRAINTE ET DE DEFORMATION LE LONG DE LA COUCHE DE SURFACE SOUMISE A LA SMAT [49].	22
FIGURE I- 14 : UNE ILLUSTRATION SCHEMATIQUE D’AFFINAGE DES GRAINS INDUITE PAR DEFORMATION PLASTIQUE [50].	23
FIGURE I- 15 : IMAGES TEM (A) ET LES MOTIFS SAED CORRESPONDANTS (B) MONTRANT LES MICROSTRUCTURES A DIFFERENTES PROFONDEURS (DE 300 JUSQU’A 25 μ M, COMME INDIQUE) DE LA SURFACE SUPERIEURE DU CUIVRE SMATe PENDANT 30 MIN [51].	24
FIGURE I- 16 : MECANISMES DE RAFFINEMENT DE GRAINS DURANT LE PROCEDE SMAT SUR L’AISI 304L [52]	25
FIGURE I- 17: COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE DES ECHANTILLONS AISI 304 SS NON TRAITES ET CEUX SOUMIS AU SMAT EN UTILISANT DIFFERENTES TAILLES DE BILLES ET DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT DANS UNE SOLUTION DE NaCl 0,6 M[62].	28
FIGURE I- 18: A) LES COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE DE L’ALLIAGE Ti-6Al-4V, AVANT ET APRES SMAT; B) DIAGRAMME DE NYQUIST DU Ti-6Al-4V EN SOLUTION DE RINGER AVANT ET APRES TRAITEMENT SMAT.	29
FIGURE II- 1 : ECHANTILLONS D’ALLIAGE CoCrMo USINES EN DISQUES DE 6 MM D’EPAISSEUR.	33
FIGURE II- 2: PHOTO DE MONTAGE DU TRAITEMENT SMAT	35
FIGURE II- 3 : PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA RUGOSITE DETERMINES A PARTIR D’UN PROFIL DE RUGOSITE	37
FIGURE II-4 : VARIATIONS DES PARAMETRES DE RUGOSITE EN FONCTION DE LA DUREE DU TRAITEMENT	38
FIGURE II- 5 : COMPARAISON DES PARAMETRES DE RUGOSITE SUR DIFFERENTS ECHANTILLONS A DES TEMPS DE TRAITEMENT EGAUX	39
FIGURE II-6: MESURES DE MICRO-DURETE DE L’ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES DIFFERENTES DUREES DE TRAITEMENT SMAT : 5 MIN, 15 MIN ET 25 MIN.	41
FIGURE II- 7: PROFILS DE NANO-DURETE DE L’ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES DIFFERENTS TEMPS DE TRAITEMENT SMAT : 5 MIN, 15 MIN ET 25 MIN.	42
FIGURE II-8 : DIFFRACTOGRAMME CORRESPONDANT A L’ALLIAGE CoCrMo BRUT POLI.	44
FIGURE II-9: DIFFRACTOGRAMME DE L’ALLIAGE CoCrMo BRUT ET SMATe 5MIN.	45

FIGURE II- 10 : DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE, SMATe 15 MIN ET 25 MIN.....	47
FIGURE II- 11: ANALYSES DE DRX EN 3 POINTS DE LA SURFACE DU DISQUE DE CoCrMo	47
FIGURE II-12: DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE CoCr APRES SMAT 15 MIN EN DIFFERENTS POINTS DU DISQUE.	48
FIGURE II- 13: FIGURE II- DE POLE [111] DE LA PHASE CFC-A POUR L'ALLIAGE CoCrMo : A) ECHANTILLON BRUT POLI ; B) ECHANTILLON SMATe 15 MIN.....	49
FIGURE II- 14: PREPARATION MECANIQUE AVANT POLISSAGE IONIQUE.	53
FIGURE II-15 :L'APPAREIL POLYVALENT EM RES101 (LEICA).....	54
FIGURE II- 16 : REPRESENTATION DU POSITIONNEMENT DES CANONS SELON L'ETAPE DU POLISSAGE IONIQUE.	55
FIGURE II- 17 : MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE POLI OBTENUE PAR MEB/FEG.....	56
FIGURE II- 18 : MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES SMAT 5 MIN OBTENUE PAR MEB/FEG.....	56
FIGURE II- 19 : MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES SMAT 15 MIN OBTENUE PAR MEB/FEG.....	57
FIGURE II-20 : ZOOM DE LA ZONE DE 7 μ M PRESENTANT UN RAFFINEMENT DE GRAINS DE L'ALLIAGE CoCrMo SMATe 15 MIN	58
FIGURE II-21 : MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES SMAT 25 MIN OBTENUE PAR MEB/FEG.....	58
FIGURE III- 1: ROSETTE A 45°	64
FIGURE III- 2: COLLAGE DE LA ROSETTE SUR L'ALLIAGE CoCrMo.....	65
FIGURE III-3: PROFILS DE CONTRAINTES RESIDUELLES DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT.....	66
FIGURE III- 4 : PROFILS DE CONTRAINTES RESIDUELLES POUR L'ALLIAGE CoCrMo APRES SMAT DE 15 MIN.	67
FIGURE III-5 : SUPERPOSITION DES PROFILS DE CONTRAINTES SUIVANT LES DIRECTIONS RADIALES ET CIRCONFERENCEIELLES DE L'ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES TRAITEMENT SMAT DURANT 15 MIN.	68
FIGURE III- 6 : DIFFERENTES ETAPES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES OBSERVATIONS MET[84].	71

FIGURE III-7 : OBSERVATION MET DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE (A) ; CLICHE DE DIFFRACTION PRESENTANT LA PRESENCE DE MACLES SUR UN GRAIN CFC- Γ ET PRESENCE DE LA PHASE HC- ϵ (B).....	72
FIGURE III- 8 : A)EXTREME SURFACE DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES TRAITEMENT SMAT OBSERVEE PAR MET ; B) ZOOM SUR UNE ZONE PROCHE DE LA SURFACE IMPACTEE ; C) CLICHE DE DIFFRACTION DE LA FIGURE-B ; D) INDEXATION DU CLICHE DE DIFFRACTION-C.	74
FIGURE III-9 : DEFORMATIONS PLASTIQUES OBSERVEES PAR MET DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES TRAITEMENT SMAT 15 MIN : A) IMAGE MET A 3 μm DE LA SURFACE IMPACTEE PAR LES BILLES ; B) ET C) INDEXATION DU CLICHE DE DIFFRACTION D'UNE ZONE DE LA FIGURE (A).	75
FIGURE III-10: DEFORMATIONS PLASTIQUES OBSERVEES PAR MET DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES TRAITEMENT SMAT 15 MIN : 1) IMAGE A 7 μm SOUS LA SURFACE IMPACTEE PAR LES BILLES ; 2) INDEXATION DU CLICHE DE DIFFRACTION DE LA ZONE (A) ; ET 3) INDEXATION DU CLICHE DE DIFFRACTION DE LA ZONE (B).	76
FIGURE III- 11 : DEFORMATIONS PLASTIQUES OBSERVEES PAR MET DE L'ALLIAGE CoCrMo APRES TRAITEMENT SMAT A 140 μm DE LA SURFACE IMPACTEE PAR LES BILLES ; A) GLISSEMENT DE LA PHASE CFC ; B) ZONE DE MACLAGE D'UN GRAIN CFC PARENT.	77
FIGURE III-12 : ECHANTILLONS PREPARES POUR OBSERVATION EBSD	79
FIGURE III- 13 : ANALYSES EBSD DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE : (A) FIGURE DE POLE INVERSE (BARRE D'ECHELLE 50 μm) ; (B) CARTOGRAPHIE DES PHASES EN PRESENCE DANS L'ALLIAGE ; COULEUR BLEU ET ROUGE REPRESENTENT RESPECTIVEMENT LA PHASE CFC- Γ ET LA PHASE HC- ϵ ; (C) FIGURES DE POLES DE LA PHASE HC- ϵ ET CFC- ϵ	80
FIGURE III-14 : CORRELATION ENTRE ORIENTATION LOCALE DES GRAINS ET MECANISMES DE DEFORMATION SUR L'ALLIAGE CoCrMo APRES SMAT 15MIN ; OBSERVATIONS EBSD : (A) FIGURE III - DE POLE INVERSE (BARRE D'ECHELLE 50 μm) ; (B) CARTOGRAPHIE DES PHASES EN PRESENCE ; (C) FIGURE III -S DE POLES DE LA PHASE HC- ϵ	82
FIGURE III-15 : OBSERVATIONS TKD POLE INVERSE DE L'ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES SMAT DE 15 MIN	83
FIGURE III- 16 : OBSERVATION DES PHASES DANS L'ALLIAGE CoCrMo APRES TRAITEMENT SMAT 15 MIN PAR TKD	84

FIGURE IV-1 : DETERMINATION DE LA NATURE DES CONTAMINANTS PRESENTS DANS L'ECHANTILLON SMATe 15 MIN : A) TITANE, B) CARBONE, C) FER.	88
FIGURE IV- 2 : TOPOGRAPHIE D'ECHANTILLONS S15 APRES POLISSAGE (DE HAUT EN BAS PD, PPA, PB).....	91
FIGURE IV- 3 : PROFILS DE DURETE DE L'ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES TRAITEMENT SMAT 15 MIN PLUS POLISSAGE APRES SMAT.	92
FIGURE IV- 4 : PROFILS DE CONTRAINTES RESIDUELLES SUIVANT LA DIRECTION RADIALE DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT POLI, SMATe 15 MIN (S15), S15 + PB ET S15 + PPA.....	93
FIGURE IV- 5: PROFILS DE CONTRAINTES RESIDUELLES SUIVANT LA DIRECTION CIRCONFERENCELLIE DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT POLI, SMATe 15 MIN (S15), S15 + PB ET S15 + PPA.	94
FIGURE IV- 6 : DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE, S15 ET S15 + POLISSAGE A LA BROSSE.	95
FIGURE IV- 7 : DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE CoCrMo BRUT D'USINAGE, S15 ET S15 POLI AUX PARTICULES ABRASIVES.	96
FIGURE IV- 8 : OBSERVATION MICROSTRUCTURALE PAR MET DE L'EXTREME SURFACE DE L'ALLIAGE CoCrMo SMATe + POLISSAGE INDUSTRIELLEMENT A LA BROSSE.	98
FIGURE IV-9 : CLICHES DE DIFFRACTION MET DE L'EXTREME SURFACE D'UN ECHANTILLON S15 + PB	99
FIGURE IV-10 : OBSERVATIONS PAR MET A 13 μ m DE PROFONDEUR DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON SMATe + PB	100
FIGURE V- 1: CELLULE ELECTROCHIMIQUE UTILISEE LORS DES ESSAIS DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE.	106
FIGURE V- 2: COURBES DE POLARISATION DE L'ALLIAGE CoCrMo :(A) BRUT ; (B) BRUT + PB.	106
FIGURE V- 3: COURBES DE POLARISATION DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT, (B) BRUT+PB ET (C)S15.	107
FIGURE V- 4: COURBES DE POLARISATION DE L'ALLIAGE CoCrMo :(A) BRUT+PB, (B) S15 ET S15+PB.....	108
FIGURE V- 5: DIAGRAMMES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT + PB, (B) S15 ; (C) S15 + PB.	109

FIGURE V-6: DIAGRAMMES DE NYQUIST DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT + PB, (B) S15 + PB	110
FIGURE V- 7 : DIAGRAMME DE BODE PRESENTANT LOG Z EN FONCTION DE LA FREQUENCE EN SOLUTION RINGER DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT + PB, (B) S15, (C) S15 + PB.....	111
FIGURE V- 8: DIAGRAMME DE BODE PRESENTANT LE MODULE DE Z EN FONCTION DE LA FREQUENCE EN SOLUTION RINGER DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT + PB, (B) S15, (C) S15 + PB.	112
FIGURE V-9: DIAGRAMME DE BODE PRESENTANT LA PHASE DE Z EN FONCTION DE LA FREQUENCE EN SOLUTION RINGER DE L'ALLIAGE CoCrMo : (A) BRUT + PB, (B) S15, (C) S15 + PB.	112
FIGURE V-10: CIRCUIT EQUIVALENT MODELISANT L'INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE.	113
FIGURE V-11: REPRESENTATION DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE EXPERIMENTALE ET AJUSTEE DE L'ALLIAGE CoCrMo AVANT ET APRES SMAT ; DIAGRAMMES DE NYQUIST A GAUCHE ET DIAGRAMMES DE BODE A DROITE	114
FIGURE V-12: REPRESENTATION DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE EXPERIMENTALE ET AJUSTEE DE L'ALLIAGE CoCrMo POLI A LA BROUSSE AVANT ET APRES SMAT; DIAGRAMMES DE NYQUIST A GAUCHE ET DIAGRAMMES DE BODE A DROITE	116
FIGURE VI- 1: MICRO SCRATCH TEST CSM INSTRUMENTS	121
FIGURE VI-2: EVALUATION DE LA PROFONDEUR DE PENETRATION DE L'INDENTEUR PAR SCRATCH TEST A CHARGES CONSTANTES.....	123
FIGURE VI-3: PROFONDEUR DE PENETRATION PAR SCRATCH TEST EN MULTI-PASSES	124
FIGURE VI- 4: EVALUATION DE LA PROFONDEUR RESIDUELLE PAR SCRATCH DE L'ALLIAGE CoCrMo.....	125
FIGURE VI- 5: POURCENTAGE DE RETOUR ELASTIQUE APRES SCRATCH DE L'ALLIAGE CoCrMo	126
FIGURE VI- 6: POURCENTAGE DE RETOUR ELASTIQUE APRES SCRATCH DE L'ALLIAGE CoCrMo	127
FIGURE VI-7: COEFFICIENT DE FROTTEMENT APRES SCRATCH DE L'ALLIAGE CoCrMo PB ET S15	127
FIGURE VI-8: APPAREIL DE MESURE (TRIBOMETRE) DES ESSAIS D'USURE PAR PION/DISQUE ...	128
FIGURE VI- 9: COEFFICIENT DE FROTTEMENT DE L'ALLIAGE CoCrMo PB ; S15 ET S25 PB APRES ESSAI PION/DISQUE	129

FIGURE VI- 10: AIRE D'USURE DE L'ALLIAGE CoCrMo EN FONCTION DE LA DISTANCE PARCOURUE PAR LE PION	130
FIGURE VI- 11: OBSERVATION DES SILLONS D'USURE APRES SCRATCH DE L'ALLIAGE CoCrMo	132
FIGURE VI- 12: MESURE DE DURETE D'UNE COUPE TRANSVERSE D'UN SILLON D'USURE EFFECTUE SUR L'ALLIAGE CoCrMo : A) BRUT POLI ; B) SMATe POLI.....	132

LISTE DES ABREVIATIONS

- CoCrMo : Cobalt Chrome Molybdène
- NCS : Nano Cristallisation superficielle
- SMAT : Surface Mechanical Attrition Treatment
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- MET : Microscopie électronique à transmission
- EBSD : Diffraction des Electrons Rétrodiffusés
- TKD : Diffraction de Kikuchi en Transmission
- DRX : diffraction des rayons X
- HC : Hexagonal Compact
- CFC : Cubique à Faces Centrées
- EDE : énergie de défauts d'empilements
- AFM : Microscopie à force Atomique
- PB : polissage à la brosse
- PD : polissage en laboratoire sur drap
- PPA : polissage aux particules abrasives
- S5 : CoCrMo SMATé pendant 5 min
- S15 : CoCrMo SMATé pendant 15 min
- S25 : CoCrMo SMATé pendant 25 min
- S15 + PB : CoCrMo SMATé 15 min et poli à la brosse
- SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

RESUME

Ce travail a pour objectif d'évaluer le comportement à l'usure des pièces en CoCrMo utilisées dans l'orthopédie. Le procédé de nanocristallisation superficielle SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) couplé à un polissage biomédical a été mis en œuvre dans cette étude pour améliorer les propriétés mécaniques, tribocorrosives d'un alliage CoCrMo.

Dans un premier temps, une optimisation des paramètres SMAT sur un alliage CoCrMo a été réalisée. Différentes techniques de finition de surface ont ensuite été étudiées afin d'obtenir un état de surface acceptable pour des implants orthopédiques. Des techniques de caractérisation microstructurale ont alors été mises en œuvre sur des échantillons SMATés et polis : microscopie électronique à balayage et transmission (MEB ; MET), diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), diffraction de kikuchi en transmission (TKD) et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus ont montré que le traitement SMAT peut créer un raffinement des grains en surface de l'alliage CoCrMo avec notamment la présence de nano-grains en extrême surface. Des mesures d'indentation ainsi que des essais par la méthode du trou incrémental ont été effectués. Une augmentation de plus de 30% de la dureté a ainsi été observée après SMAT ainsi que la génération de contraintes résiduelles superficielles de compression. Les propriétés tribocorrosives de l'alliage CoCrMo ont également été étudiées par des essais d'usure par pion/disque, scratch tests et des essais électrochimiques avant et après SMAT.

Mots clefs : Biomatériaux ; Corrosion ; Traitements de surface ; Microstructure ; Microscopie électronique ; Contraintes résiduelles.

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the wear behavior of CoCrMo parts used in orthopedics. The Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) method coupled with biomedical polishing has been used in this study to improve the mechanical and tribocorrosive properties of a CoCrMo alloy.

In a first step, an optimization of the SMAT parameters on a CoCrMo alloy was carried out. Different surface finishing techniques were then studied to obtain an acceptable surface finish for orthopedic implants. Microstructural characterization techniques were then applied on SMATed and polished samples: scanning and transmission electron microscopy (SEM, MET), backscattered electron diffraction (EBSD), transmission kikuchi diffraction (TKD), and X ray diffraction (XRD). The results obtained showed that the SMAT treatment can create a refinement of the surface grains of the CoCrMo alloy with the presence of nano-grains in the extreme surface. Indentation measurements as well as incremental hole tests were performed. An increase of more than 30% of the hardness was observed after SMAT as well as the generation of residual surface compressive stresses. The tribocorrosive properties of the CoCrMo alloy were also studied by disk wear tests, scratch tests, and electrochemical tests before and after SMAT.

Keywords: Biomedical material; Corrosion ; Surface preparation ; Microstructure ; Electron Microscopy ; Residual stresses.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette Thèse s'est déroulée dans le cadre du projet NANOTRIBO qui réunit plusieurs laboratoires, industriels et centres techniques tels que le Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénieries Simultanées (LASMIS) de l'Université de Technologie de Troyes, le Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM) de l'Université de Reims, le CRITT MDTS de Charleville Mézières et le groupe Marle. Le projet NANOTRIBO a pour objectif d'étudier l'effet du traitement de nanocristallisation superficielle (Surface Mechanical Attrition treatment ou SMAT) sur les propriétés d'usure/frottement des implants orthopédiques. Les implants orthopédiques à savoir les prothèses de hanche, de genou sont des dispositifs implantés au niveau du tissu osseux et destinés soit au remplacement des articulations déficientes soit à la réduction des fractures. Le traitement SMAT est un traitement de surface permettant de générer une couche nano-structurée à la surface de l'échantillon ; ce procédé SMAT a été développé au LASMIS et il permet de modifier les propriétés de surface d'un matériau sans changer de façon notable sa composition chimique.

Durant cette thèse, les travaux ont été centrés sur l'application du SMAT sur l'alliage de cobalt chrome molybdène (CoCrMo) qui est un alliage biocompatible très utilisé dans le domaine orthopédique pour la fabrication des implants. Les alliages de Co sont les premiers matériaux qui combinent avec succès biocompatibilité et une bonne résistance à l'usure et à la corrosion pour les applications biomédicales.

Cependant, dans les implants de remplacement articulaires, les conditions de frottement au niveau des surfaces d'appui sont d'une importance capitale à la performance à long terme du dispositif. De nombreuses études ont soulevé les préoccupations liées aux concentrations élevées d'ions libérés de Co et de Cr au cours du temps qui peuvent provoquer des allergies et des maladies à l'homme. L'usure et la corrosion des surfaces d'appui restent la principale cause de défaillance précoce des implants orthopédiques.

Ainsi, le but de cette thèse est d'optimiser les paramètres du traitement SMAT, puis de caractériser les modifications qu'induit le procédé SMAT sur les propriétés mécaniques, microstructurales et tribologiques de l'alliage CoCrMo. Pour cela, ce mémoire est structuré en six chapitres :

- **Le chapitre 1** présente dans un premier temps une étude bibliographique des implants orthopédiques, principalement des prothèses de hanche en CoCrMo.

Puis, dans un deuxième temps, sont présentés les différents traitements de surface déjà utilisés sur l'alliage CoCrMo dans le but d'améliorer ses propriétés d'usure/frottement. Enfin, ce chapitre se termine par une description du procédé SMAT qui sera utilisé dans cette étude.

- **Le chapitre 2** présente l'optimisation des paramètres SMAT sur les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo. Des mesures, avant et après traitement SMAT, de rugosité, dureté et observations de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB) sont développées dans ce chapitre.
- **Le chapitre 3** présente une étude microstructurale plus approfondie de l'alliage CoCrMo par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). On analyse également dans ce chapitre l'évaluation des contraintes résiduelles de l'alliage CoCrMo avant et après traitement SMAT.
- **Le chapitre 4** s'intéresse à l'état de surface des échantillons CoCrMo SMATés. Dans ce chapitre, une étude comparative de l'effet de différentes techniques de finition de surfaces (polissage sur drap, polissage aux particules abrasives, polissage industriel à la brosse) sur les propriétés induites par le traitement SMAT est présentée.
- **Le chapitre 5** présente l'influence du traitement SMAT sur le comportement face à la corrosion de l'alliage CoCrMo. Des essais électrochimiques par des techniques stationnaires (courbes potentiodynamiques) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE) ont été réalisés durant cette étude.
- **Le chapitre 6** présente l'impact du procédé SMAT sur les propriétés d'usure et frottement de l'alliage CoCrMo. Des essais d'usure par scratch test et pion/disque ont été réalisés dans ce chapitre pour comparer la résistance à l'usure abrasive de l'alliage CoCrMo avec et sans traitement SMAT.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1 Prothèses de hanches

L'articulation des hanches est la plus grosse du corps. C'est-elle qui nous permet de nous lever, marcher et effectuer des mouvements de courbures. Elles sont situées dans le bassin, relient le torse aux jambes et supportent la quasi-totalité du poids du corps [1], [2]. L'ilion, le pubis et l'ischion forment avec la tête du fémur (os de la cuisse le plus long du corps humain) une articulation mobile comme le montre la figure I - 1. La tête du fémur ainsi que la partie concave dans laquelle elle s'emboîte sont recouvertes d'une couche de cartilage lisse. Ce cartilage confère un rôle protecteur à l'articulation et le liquide synovial, qui est un lubrifiant naturel, permet au fémur de bouger sans trop de friction. La dégénérescence du cartilage conduit le plus souvent à l'arthrose de la hanche[1],[3]. Cette maladie est créée suite à la disparition du cartilage entraînant des frottements entre les différents os intervenant dans l'articulation de la hanche. Une douleur extrême, une réduction très importante des mouvements et de la flexibilité de l'articulation sont observées. Il est possible aussi d'avoir un gonflement au niveau de l'articulation entraînant de vives douleurs. Cette maladie (arthrose) se rencontre le plus souvent chez des personnes âgées mais aussi chez des jeunes patients autour de 30 ans ayant effectué du sport extrême, un surentraînement ou des métiers physiquement exigeants.

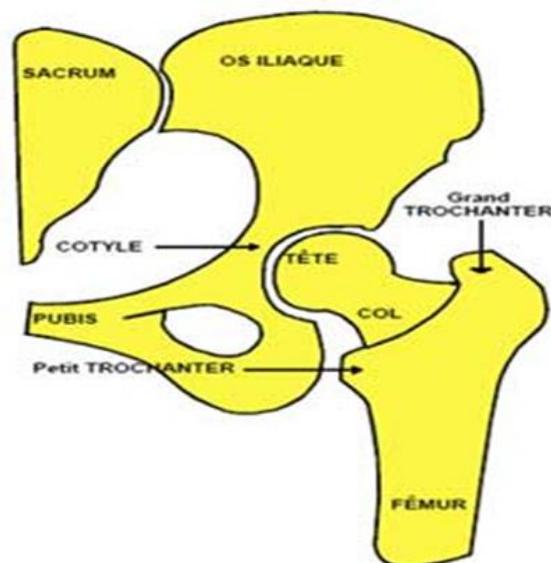


Figure I- 1 : Les différentes articulations d'une hanche[1]

L'arthroplastie totale de la hanche est alors très souvent sollicitée pour retrouver la mobilité et éliminer les douleurs dans la jambe due à l'arthrose et aussi chez des patients ayant une tumeur de hanche ou une fracture du col du fémur.

L'arthroplastie de la hanche ou remplacement de la hanche est l'une des interventions chirurgicales les plus réussies de cette génération ans 2000[4], [5]. En France, on enregistre environ 140000 pose par an [6]. Elle a pour but de restaurer la mobilité complète et indolore de la hanche à l'aide d'une prothèse. La mise en place d'une prothèse de hanche consiste à remplacer la tête fémorale usée par l'implant cotyloïdal du bassin et d'insérer une tige fémorale dans le fémur. Ces deux parties principales de la prothèse sont jointes afin de restaurer la liaison articulaire entre le fémur et la hanche. Depuis l'utilisation des prothèses de hanches, les études menées ont été principalement axées sur leur fabrication, leur forme, leur biocompatibilité et aussi leur technique de mise en place. Les prothèses de hanche furent utilisées pour la première fois en 1891 en Allemagne et présentées à la 10^{ième} conférence médicale internationale par le Professeur Thémistocle Glück qui utilisait de l'ivoire pour remplacer les têtes fémorales de ses patients dont les articulations avaient été détruites par la tuberculose[7]. Il présenta une prothèse articulaire formée d'une bille et fixée sur un socle à l'aide d'une vis. Ces prothèses furent par la suite remplacées, suites aux échecs rencontrés sur certains patients. Depuis lors, les prothèses de hanche ont connu une très grande évolution. L'étude des implants prothétiques peut être scindée en trois générations :

- 1950 : Utilisation des prothèses acryliques développées par les frères Judet. De 1891 à 1960, de nombreuses études ont été menées par des chercheurs tels que Moore, Judet afin de mettre en place des prothèses à fixation stable et à faible friction[3], [7], [8]. La prothèse acrylique est constituée de deux pièces en cobalt chrome, cette prothèse est fixée à l'os fémur par du ciment acrylique comme le montre la figure I - 2. Cette innovation des frères Judet eut de bons résultats immédiats mais plus tard fut abandonnée suite au taux très élevé d'usure de l'acrylique qui se déverse dans le corps humain.

- 1962 : Prothèse de Charnley ; c'est en 1962, après plusieurs études effectuées dans le but de diminuer le frottement entre deux surfaces articulaires que John Charnley inventa une première prothèse totale de hanche à faible friction connue sous le nom de « Low Friction Arthroplasty of Charnley »[9]. Celui-ci proposa un nouveau matériau, une cupule en polyéthylène de haute densité associée à une petite tête fémorale métallique et une nouvelle fixation de la prothèse à l'aide du ciment en poly-méthacrylate de méthyle au lieu de l'acrylique[10]. La prothèse de John Charnley révolutionna le secteur de l'orthopédie et préfigura la prothèse actuelle. En se basant sur ce concept original de « Low Friction

Arthroplastie de Charnley » de nombreuses modifications ont été apportées sur le choix du couple de friction.

- 1990 : Les implants sans ciment. Suite à l'âge des patients en baisse, les exigences sur l'articulation artificielles sont de plus en plus grandes car plusieurs patients jeunes reprennent des activités sportives nécessitant plus d'effort, d'où le besoin important de nouveau couple de friction sans usure et une nouvelle méthode de fixation plus performante que le ciment. De nouveaux couples de friction apparaissent et s'ajoutent aux couples métal-polyéthylène et céramique-polyéthylène tels que les couples céramique-céramique et métal-métal[11] tels que présentés sur la figure I-3. De même, des techniques de fixation sans ciment sont développées.

Avec plus de 100 ans d'histoire, l'arthroplastie de la hanche a connu une progression exponentielle mais il reste toujours le problème d'usure de la prothèse qui génère des douleurs et conduit le plus souvent au remplacement de la prothèse[12]. Les études ont montré qu'une prothèse actuelle dure environ 15 à 20 ans et l'âge moyen de ceux qui subissent l'arthroplastie de la hanche est de plus en plus en baisse[13]; de telles remarques montrent la nécessité d'augmenter la longévité de l'implant [14]. Les recherches menées de nos jours ont pour but d'aboutir à une prothèse de hanche avec un couple de friction de faible coefficient de frottement, un petit volume de génération de particules, une réaction faible du tissu humain à l'usure des particules, une déformation suffisante des surfaces articulaires afin de permettre une lubrification adéquate et faciliter les mouvements d'appui et de frottement [8].

La prothèse de hanche utilisée de nos jours comporte 4 parties (5 parties lorsque le col modulaire est séparé de la tige) :

- La tige fémorale (standard ou à col modulaire) est insérée dans le fémur ;
- La tête du fémur, partie qui s'emboîte sur la tige et est en contact avec le bassin ;
- La cotyle prothétique qui est fixé dans le bassin comprend deux parties :
 - Une cupule métallique
 - Un insert cotyloïdien qui s'emboîte dans la partie métallique

Ces différentes parties de la prothèse sont généralement en titane pour la tige et la cupule métallique, en alliage de cobalt pour la tête fémorale et enfin en polyéthylène pour l'insert.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la tête fémorale à base de cobalt chrome afin de réduire considérablement l'usure des pièces en mouvement (couple

alliage de cobalt Chrome/polyéthylène), d'offrir une stabilité prothétique et de réduire le risque de luxation.

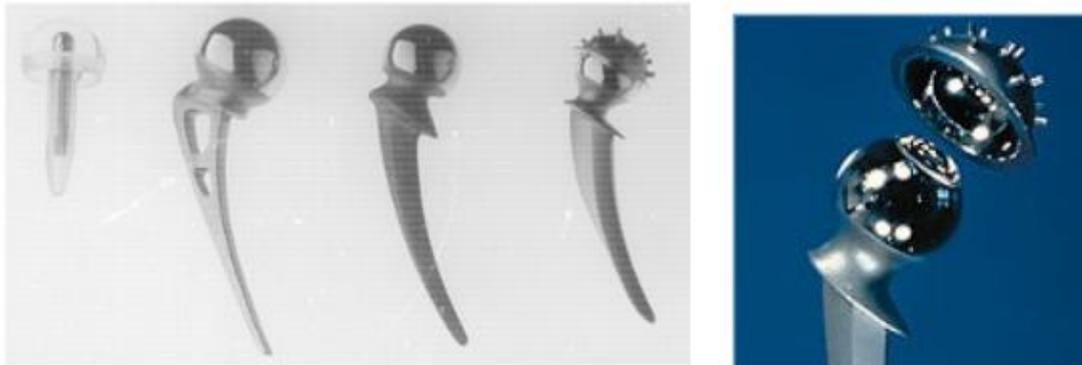


Figure I- 2 : Evolution des prothèses de 1948 à 1950 [7]



Figure I- 3: de gauche à droite : Prothèse totale de hanche de différents alliages entre la bille et le cotyle ;Image éclatée d'une PTH à couple métal-polyéthylène et Image éclatée d'une PTH à couple céramique-céramique [3]

I.2 CoCrMo alliage biomédicale

Les alliages de cobalt-chrome-molybdène (CoCrMo) sont beaucoup plus connus pour leurs applications dans le biomédical principalement dans les implants orthopédiques et dentaires [15-16]. L'alliage CoCrMo connu sous le nom de Stellite a été développé en 1907

par Elwood Hanes [17] qui poursuit ses recherches en ajoutant à la stellite le molybdène afin d'augmenter les propriétés mécaniques de celui-ci.

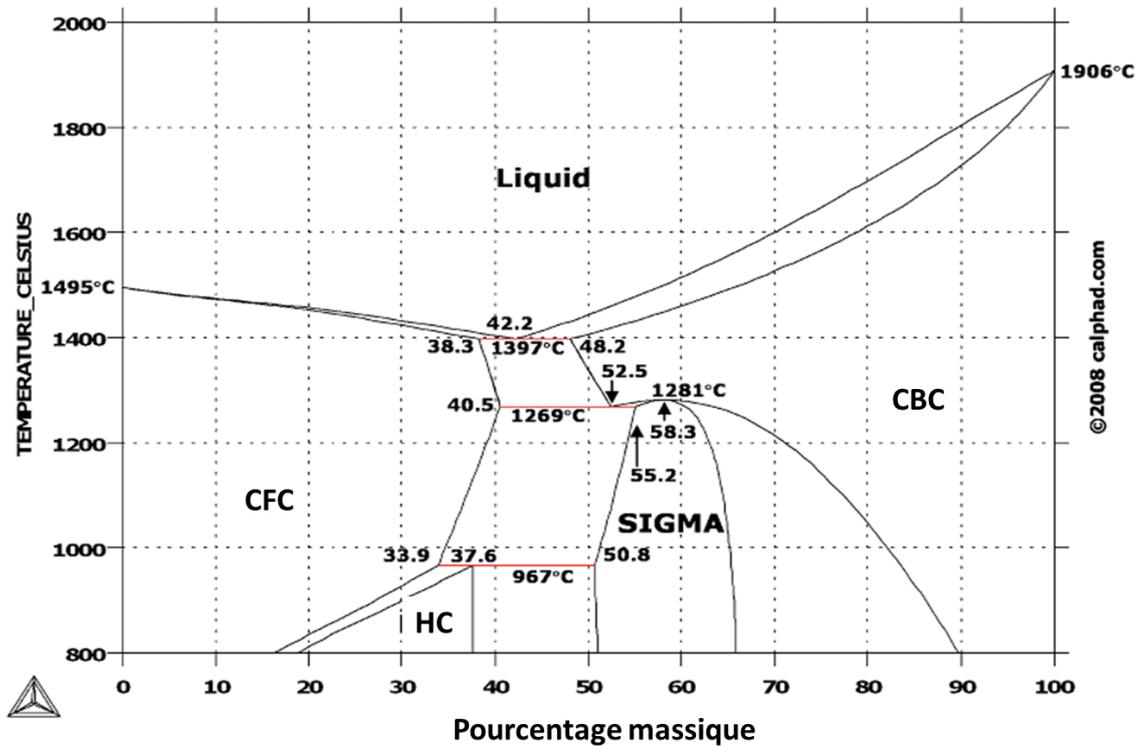


Figure I- 4 : Diagramme de phase de l'alliage CoCrMo [18]

Le cobalt est connu comme étant l'un des éléments les plus importants dans le monde. Très répandu sur la terre et accessible à faible coût, le cobalt se retrouve dans diverses applications essentielles telles que l'industrie chimique dans la désulfuration des hydrocarbures ayant pour effet la diminution de l'effet de serre ; on le rencontre dans l'industrie de base permettant l'augmentation de la dureté, de la résistance à haute température et des propriétés d'usure de certains métaux ; on le rencontre également dans l'aéronautique pour la fabrication des moteurs d'avions [19]–[23]. Les propriétés du cobalt telles que la résistance à l'usure, à la corrosion et à des hautes températures lui viennent de ses propriétés cristallographiques.

Le cobalt pur possède deux structures cristallines : la phase cubique à faces centrées CFC ou encore l'austénite- γ qui est une phase stable pour $T > 417^\circ\text{C}$ et la phase hexagonale

compact HC appelée encore martensite- ϵ qui est une phase stable pour $T < 417^\circ\text{C}$. Ces phases sont représentées sur le diagramme de la figure I - 4. La température de transition entre HC et CFC est autour de $T_t = 422^\circ\text{C}$ à pression normale [24]. A température ambiante, le cobalt possède donc une phase métastable qui est le CFC et une phase stable qui est l'hexagonale compacte HC [25]. Pour avoir des propriétés corrosives et mécaniques plus intéressantes, le chrome et le molybdène ont été ajoutés au cobalt.

Le chrome est un élément important car il confère à l'alliage une bonne résistance à la corrosion grâce à la formation de la couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui permet la passivation de la surface du matériau [26]. Il améliore aussi la résistance au ternissement. Le molybdène quant à lui permet l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage et permet la résistance à la corrosion par piqûre lorsqu'il est ajouté à faible taux c'est à dire un poids variant entre 3% et 5% [15]. Ces performances que possède l'alliage CoCrMo sont sollicitées dans le secteur orthopédique.

Afin d'être utilisé comme alliage pour la fabrication des prothèses de hanche et de genou, l'alliage CoCrMo a été reconnu par l'organisme international de normalisation des matériaux ASTM (American Society for Testing materials) dans la section ASTM 13 réservée aux appareils médicaux et chirurgicaux sous le nom de Co-28Cr-6Mo de composition massique 28% de chrome et 6% de molybdène.

Le premier alliage CoCrMo rencontré dans le domaine orthopédique et toujours utilisé de nos jours est l'alliage CoCrMo coulé à haute teneur en carbone (d'un taux massique variant allant de 0,15% à 0,25%). Ces différentes compositions massiques ont été enregistrées sous la norme ASTM F75. L'ajout du carbone dans le F75 a pour but de favoriser la stabilité de la phase cubique à faces centrées et d'induire la formation de précipités de carbure M_{23}C_7 qui permettent l'augmentation de la dureté de l'alliage CoCrMo mais aussi la diminution de sa ductilité et dans certains cas peut avoir une influence sur la microstructure du CoCrMo [27]. L'inconvénient majeur du F75 est la faiblesse de ses propriétés de résistance mécanique. Plus tard, deux normes furent développées contenant un taux massique de carbone bas ($\text{C} \sim 0,05\%$): la norme ASTM F 799 qui représente l'alliage CoCrMo forgé utilisé pour la fabrication des tiges de hanches et la F1537 se présentant sous forme de barres et permettant la réalisation des produits à géométries complexes (tête de fémorale) [28]. Le forgeage et la fonte des alliages CoCrMo coulés F75 conduisent à une augmentation considérable des propriétés mécaniques de celui-ci et modifient aussi sa microstructure.

Cependant, la microstructure du CoCrMo est influencée par plusieurs facteurs principalement les techniques de fabrication et de mise en œuvre qui peuvent être thermique ou mécanique auxquels s'ajoute le pourcentage massique des différents composants de l'alliage. Les observations microscopiques menées sur les différents alliages de CoCrMo ont montré que :

- L'alliage CoCrMo coulé F75 présente une structure à taille de grains inhomogènes, de taille de grains supérieure à des centaines de microns et des précipités de carbures aux joints des grains comme explicités à la figure I - 5-a ;

- les alliages F1537 et F 799 présentent des grains de plus petites tailles pouvant avoir une grosseur allant jusqu'à 8 μm ce qui augmenterait leurs propriétés mécaniques [29] ; un exemple de microstructure de l'alliage F1573 est présenté sur la figure I- 5-b.

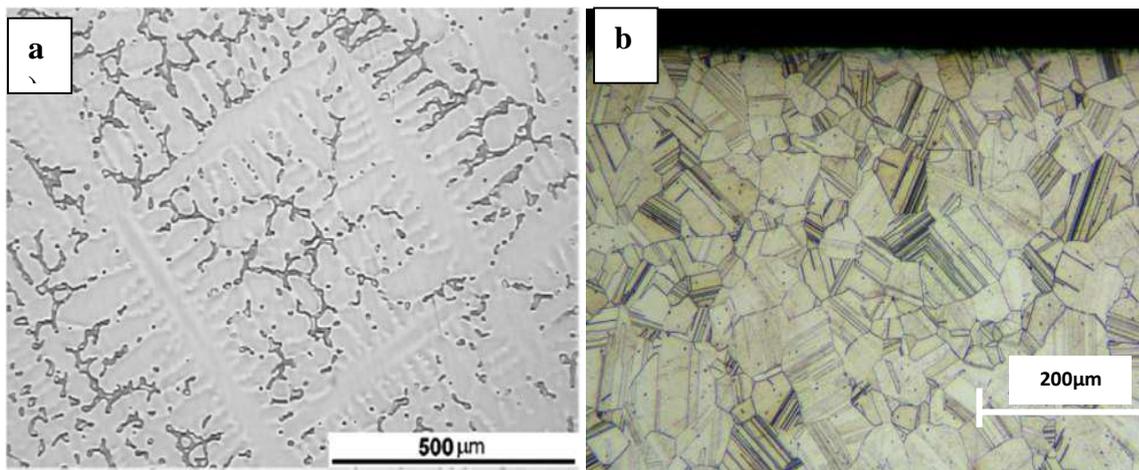


Figure I- 5 : Microstructure d'un alliage CoCrMo obtenue par MEB : a) F75 [30]; b) F1537 [31].

Malgré toutes les évolutions qu'a subi l'alliage CoCrMo tant sur sa microstructure que sur ses propriétés mécaniques, il reste encore un problème important associé à son utilisation pour les implants de hanches et de genoux, lié à la production de particules métalliques et des ions toxiques pouvant conduire à une toxicité cellulaire, l'hypersensibilité au métal et des modifications chromosomiques. Pour cela, des traitements de surfaces ont été développés afin

de réduire le taux d'usure des implants orthopédiques à base de CoCrMo et par conséquent augmenter leur durée de vie.

I.3 Traitements de surface utilisés pour augmenter la résistance à l'usure/frottement de l'alliage CoCrMo

Les propriétés d'usure/frottement de plusieurs matériaux métalliques sont généralement déterminées suite aux modifications de surface qui se produisent entre les différents métaux en contact [32]. Dépendant de la sévérité du contact, de la nature des matériaux, des conditions de lubrification et de l'environnement, différents mécanismes de modification de surface des contacts tribologiques ont été identifiés. Les modifications sur la dureté, les transitions de phases, les réactions chimiques, la formation des films tribologiques et les fissurations par fatigue ont pu être recensées. De ce fait, avoir une bonne connaissance de la surface, de la microstructure et de la morphologie des sous-couches durant le processus d'usure est en fait la clé pour une bonne compréhension des mécanismes d'usure[33].

Plusieurs études ont été menées sur l'alliage CoCrMo dans le but de modifier l'intégrité de sa surface pour une meilleure résistance à l'usure. Les processus beaucoup plus utilisés sont la déformation plastique, le raffinement des grains et le changement de phase.

I.3-1 La déformation plastique

La déformation plastique d'un matériau est générée suite à une sollicitation mécanique du matériau générant des champs de contraintes supérieurs à la limite d'élasticité de ce dernier. Ceci se manifeste par la mise en mouvement ou la croissance des défauts cristallins. Durant ce processus de déformation, des dislocations multiples entraînent des glissements des plans cristallins. Ce phénomène est appelé maclage.

I.3.1- a) Les glissements

Le glissement est un mécanisme prédominant lors d'une déformation plastique d'un matériau. Ce phénomène consiste au déplacement de blocs les uns par rapport aux autres le long des plans cristallographiques. Ce mécanisme se produit lorsque la contrainte de

cisaillement appliquée dépasse une valeur critique et sont observables au microscope électronique sous forme de lignes droites appelées lignes de glissement. Un glissement s'effectue plus facilement dans des directions spécifiques (directions de glissement) sur certains plans cristallographiques mais toutes les dislocations dans un matériau ne sont pas mobiles. L'activation ou non du glissement est déterminée par la loi de Schmid. Les plans de déplacement choisis sont généralement les plans les plus denses et les directions de glissement sont des directions cristallographiques les plus favorables. Plusieurs directions sont possibles pour un plan de direction d'où l'expression système [*plan + direction*] de glissement utilisée pour décrire les phénomènes de glissement observés lors d'une déformation plastique. Le tableau 1 rappelle les systèmes de glissement souvent observés sur les trois structures cristallines principales.

Tableau I- 1: Principaux système de glissement

Structure cristalline	Plans de glissement	Direction de glissement
Cubique centrée (CC)	{110},{112},{113}	<111>
Cubique à faces centrées (CFC)	{111}	<110>
Hexagonale compacte (HC)	{0001},{10-10},{10-11}	<11-20>

I.3.1- b) Lemaclage

Le maclage est un mécanisme de cisaillement des matériaux cristallins différent du glissement des dislocations. C'est un mécanisme qui nécessite d'importantes concentrations de contraintes ; le déplacement des atomes est sur une distance inférieure à une distance atomique. Elle consiste au cisaillement d'une partie d'un grain, permettant l'obtention de deux orientations différentes avec un même plan de cisaillement figure I - 6. Ce déplacement coordonné des atomes induit une désorientation cristallographique de la zone maclée par rapport au reste du cristal. Une succession de maclage est susceptible d'activer de nouveaux systèmes de glissement. Dans les matériaux possédant des systèmes de glissement réduits, le maclage conduit à une augmentation de la dureté.

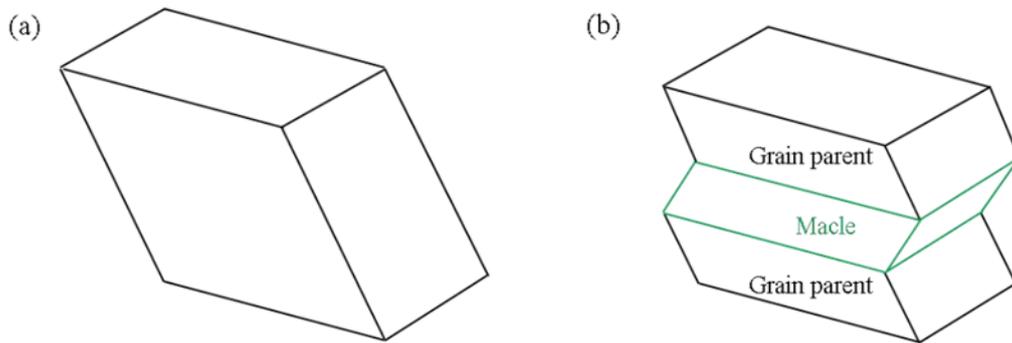


Figure I- 6 : a) cristal non maclé ; b) cristal maclé

I.3-2 Raffinement des grains

La taille des grains est un facteur central sur les discussions liées au raffinement des grains. La modification de ce paramètre influe sur la dureté du matériau sans changer sa ténacité et sa composition chimique. Ceci a été démontré depuis 1950 par Hall-Petch qui stipule que la valeur typique des propriétés mécaniques est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains [34]. L'équation de Hall-Petch classique concerne la limite d'élasticité σ_y , la taille des grains d , σ_0 et K_y sont des constantes (équation 1).

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad \text{Equation 1}$$

Cependant, les travaux réalisés par Hall et Petch ont été menés sur des gros grains, de ce fait une extrapolation de cette hypothèse sur des matériaux de petites tailles de grains n'a pas encore été vérifiée. Certaines études ont montré la limite de la loi de Hall-Petch sur des matériaux ayant des grains de petites tailles de l'ordre du nanomètre [34]–[36] mais elle reste encore beaucoup utilisée et développée par plusieurs pour étayer l'augmentation de la dureté de certains matériaux et alliages suite à la diminution de la taille des grains obtenue après traitement.

En plus du raffinement des grains, la déformation plastique peut générer aussi une transformation de phase.

I.3-3 Changement de phase

L'alliage CoCrMo est connu comme biphasé, deux types de transformation de phase reviennent le plus souvent dans la littérature : d'une part on rencontre la suppression de la phase hexagonale compacte (HC) après traitement, d'autre part une transformation martensitique est relevée comme conduisant à la suppression de la phase cubique à faces centrées (CFC). Le changement de phase le plus rencontré est la transformation martensitique.

La transformation martensitique se produit dans un grand nombre d'alliages tels que les alliages à base de titane, cobalt et fer. La martensite est obtenue à partir de l'austénite grâce à une transformation displacive des atomes. Elle se forme le plus souvent à des températures basses pour que la phase CFC ne soit plus stable mais, elle est également formée par déformation plastique. Ce mécanisme de production de la martensite par déformation plastique est de plus en plus utilisé par des traitements mécaniques de surface. La martensite dans ce cas est provoquée par l'accumulation monotone et cyclique de dislocation dans le matériau. Les conditions à respecter sont l'amplitude de la déformation et la température, elles sont représentées par le terme M_{d30} , qui correspond à la température pour laquelle la transformation martensitique se produit par la déformation plastique. M_s , M_f et M_{d30} sont fonction des éléments d'alliages de chaque type d'acier.

Plusieurs traitements de surface basés sur ces différents mécanismes à savoir la déformation plastique, le raffinement de grains et le changement de phase ont été développés dans la littérature.

Les travaux menés par Yamanaka et al. [37] sur l'alliage Co-29Cr-6Mo ayant subi une compression à chaud à différentes températures (processus de DPS) à 60% à 1150°C à différentes vitesses de déformation, montrent la suppression de la phase hexagonale compacte (HC), un affinement des grains de 40 à 0.6 μm comme le montre la figure I-7. Durant le traitement, la taille de grains du CoCrMo diminue en fonction de l'augmentation de la dureté et de la vitesse de déformation. Mais pour des tailles de grains inférieures à 1 μm , cette corrélation n'est plus vérifiée. Sur la figure I-8, on observe les résultats obtenus par Yamanaka et al. [37] montrant une diminution de la taille de grains évoluant proportionnellement avec la dureté et la limite d'élasticité du CoCrMo. Ils expliquent ces résultats par la formation et la propagation de microfissures et de bandes de cisaillement à des vitesses de déformation plus

grandes. Ceci montre une limite de la loi de Hall-Petch lorsqu'on utilise de la compression à chaud sur l'alliage CoCrMo pour des grains inférieurs à 1 μm .

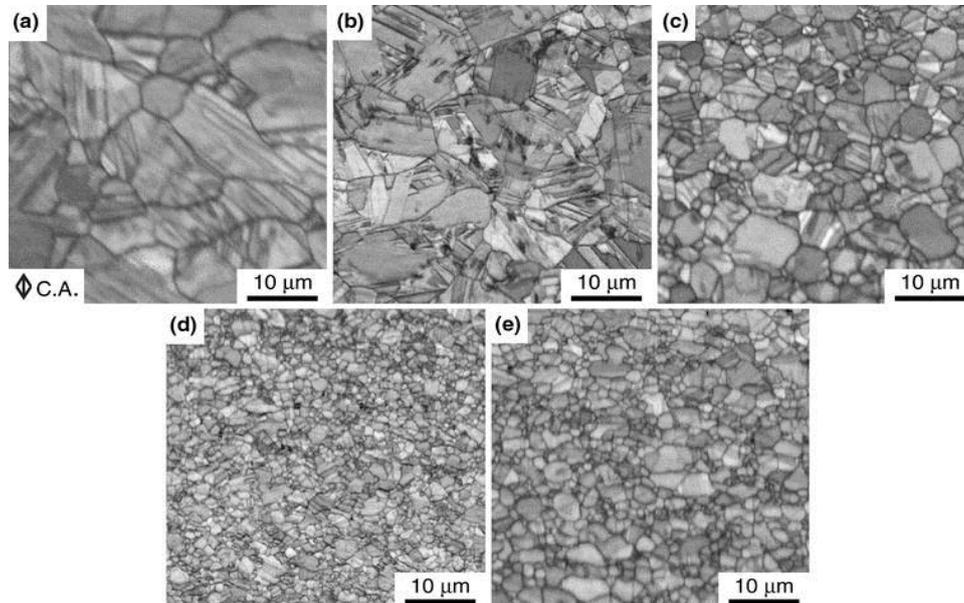


Figure I- 7: Effet de la vitesse de déformation sur l'évolution de la microstructure de l'alliage de Co-29Cr-6Mo déformé à 1150 C (a) 10^{-3}s^{-1} , (b) 10^{-2}s^{-1} , (c) 0.1s^{-1} , (d) 1.0s^{-1} , and (e) 10s^{-1} [37]

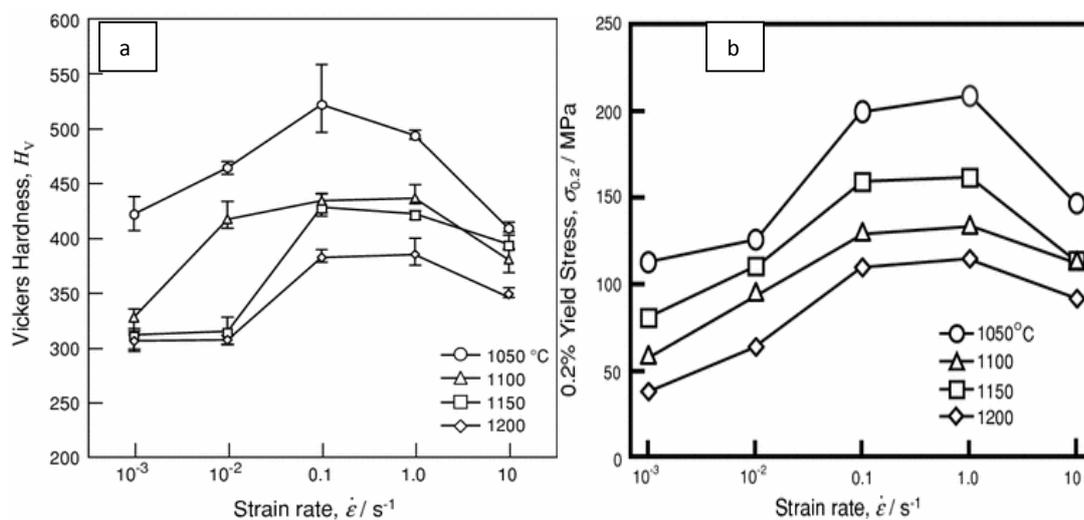


Figure I- 8: a) Variation de la dureté Vickers des échantillons compressés à chaud à différentes vitesses de déformation; b) Variation de 0,2% de la limite d'élasticité de l'alliage

Co-29Cr-6Mo en fonction de la vitesse de déformation dans les essais de compression à chaud à des températures élevées [37]

La nanocrystallisation de surface générée par brunissage cryogénique qui est un procédé de DPS, a été utilisée sur l'alliage CoCrMo forgé à faible taux de carbone par S. Yang et al. [31]. Les résultats obtenus sont une diminution de la taille de grains de 80 μm à 300nm, une augmentation de 87 % de la dureté comme présentée sur la figure I - 9 et une transformation de phase conduisant à la suppression de la phase HC en extrême surface. On peut noter que malgré la diminution de la taille de grains jusqu'à 300 nm, une augmentation de la dureté est maintenue contrairement aux résultats obtenus par la compression à chaud. Selon S. Yang et al. la suppression de la phase HC a favorisé le raffinement de grains observé proche de la surface traitée. Ils terminent leurs travaux en admettant que la DPS utilisée a permis l'augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo.

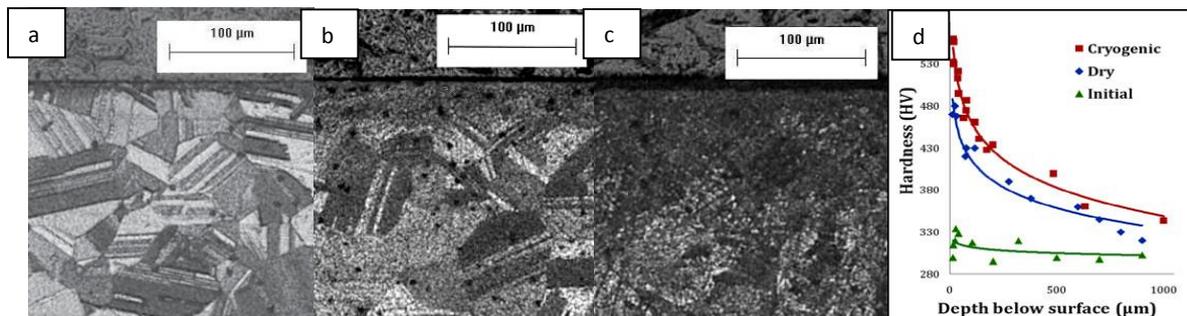


Figure I- 9: Microstructures du Co-Cr-Mo: (a) microstructure initiale, (b) après brunissage, (c) après brunissage cryogénique, (d) profil de micro dureté après brunissage cryogénique de l'alliage Co-Cr-Mo[31].

X. Wu et al. [38] présentent dans leurs travaux un raffinement des grains du Cobalt suite au procédé SMAT qui est aussi un traitement générant des déformations plastiques sévères. Leurs résultats montrent une présence de dislocations dans le réseau cristallin et aussi une transformation martensitique générée par le SMAT comme le montre la figure I - 10. Ici, la transformation martensitique a été montrée comme contribuant à l'amélioration des

propriétés d'usure de l'alliage CoCrMo. Les recherches menées par Salinas-Rodriguez [39] expliquent clairement l'importance que joue la phase HC dans l'alliage CoCrMo. Il ajoute que la transformation martensitique induite par déformation plastique serait plus importante lorsque la proportion massique en carbone est inférieure à 0.05%.

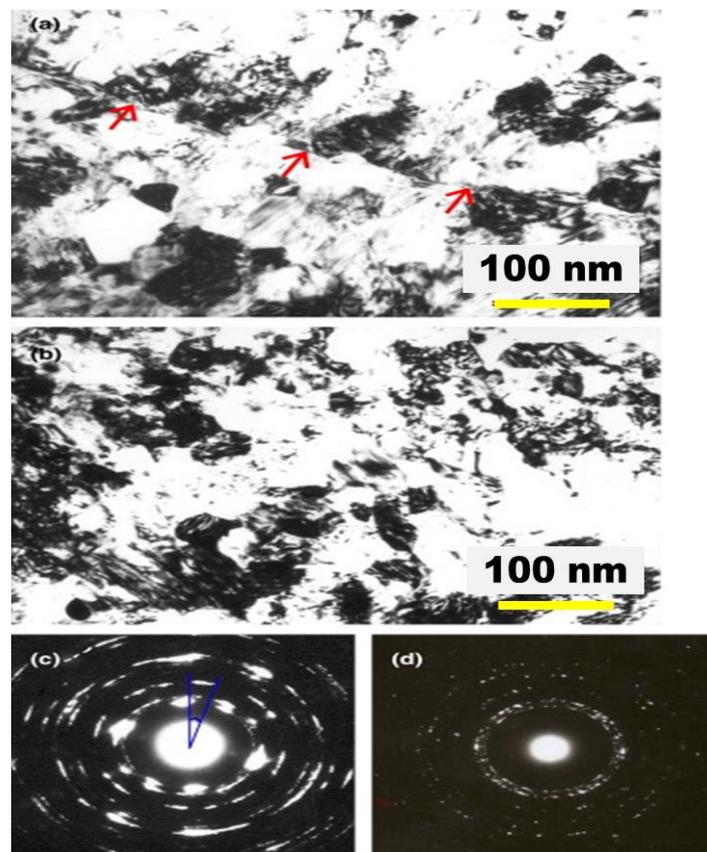


Figure I- 10: Micrographies MET de grains nanocristallins de: (a) $\sim 40 \mu\text{m}$ et (b) $20 \mu\text{m}$ de profondeur avec les clichés de diffractions respectivement associés (c) et (d) [38].

Manami et al. ont montré l'influence du laminage à froid sur les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo [40]. Les déformations plastiques générées par ce traitement conduisent à une augmentation de la dureté de l'alliage et à une transformation martensitique. Les observations MET obtenues lors de leurs travaux montrent que l'intersection entre les plaques de martensite et les dislocations générées lors du laminage à froid influencent de manière

significative le comportement macroscopique de l'alliage et notamment son écrouissage. La figure I - 11 montre l'interaction entre les différentes plaques de martensite.

Plusieurs résultats de la littérature montrent que la déformation plastique est un procédé permettant d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo. Tous ces traitements de surface conduisent à un affinement de la taille de grains et à la suppression en surface d'une des deux phases coexistant dans l'alliage. Cependant il en reste encore des différences sur l'influence bénéfique des différentes phases CFC et HC sur les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo. Le point irréfutable est le rôle la dualité des deux phases au sein de l'alliage qui favorise la rupture dans le matériau. Il en ressort de même que la déformation plastique des alliages CoCr dépend fortement de la stabilité de phase plus précisément leur énergie de défaut d'empilement. La suppression d'une des deux phases conduit à des propriétés mécaniques meilleures. Mais étant donné la stabilité de la phase HC à température ambiante, une transformation martensitique induite par déformation plastique à température ambiante reste énergétiquement favorable [37].

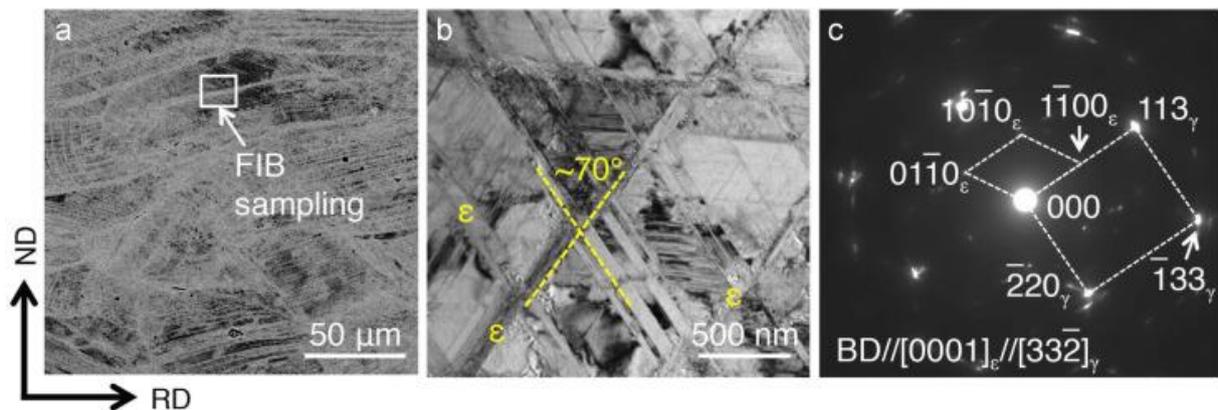


Figure I- 11 : Analyses par MET des échantillons de Co-29Cr-6Mo-0,2N laminés à froid à 30%: (a) image MEB montrant la région d'échantillonnage, (b) l'image MET BF montrant les interactions entre les plaques ϵ -martensite, (c) modèle SAD confirmant la relation d'orientation entre les phases ϵ et γ

I.4 Procédé SMAT : Traitement de nanocristallisation superficielle (NCS)

Le traitement SMAT a été introduit en 1999 par Jian Lu et K. Lu ; cette technique permet de créer une nanocristallisation en surface et en sous-couche à la vue de ses différentes

applications au cours de ces dernières années. Plusieurs études se sont focalisées sur l'influence du traitement SMAT sur les propriétés mécaniques et d'usure de plusieurs matériaux. Il faut sans doute noter que l'apport bénéfique du SMAT sur l'augmentation de la dureté des matériaux s'effectue au détriment d'une diminution de la ductilité de ces derniers.

I.4.1 Principe et paramètres utilisés lors du traitement SMAT

Le principe du traitement SMAT est simple. La surface du matériau est impactée par des billes sphériques pendant une durée définie. Les billes sont au préalable placées dans une enceinte et mises en mouvement à l'aide d'un générateur de puissance ultrasonore comme schématisé sur la figure I - 12. Chaque impact de billes introduit des déformations plastiques et l'impact répété des billes engendre une déformation plastique sévère avec formation généralement d'une couche nano-structurée à la surface du matériau.

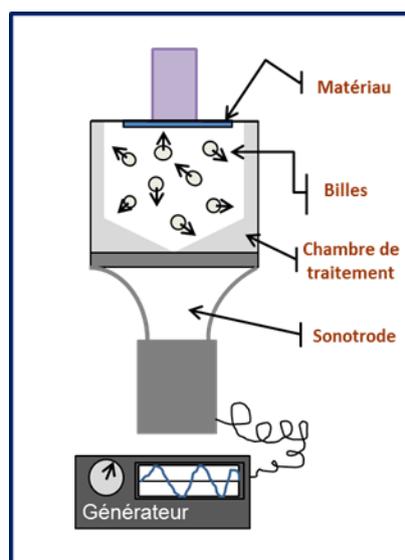


Figure I- 12: Principe de fonctionnement du procédé SMAT

L'influence qu'apporte le traitement SMAT sur la surface du matériau et le raffinement des grains peuvent être contrôlés par plusieurs paramètres :

- ❖ Amplitude et fréquence de vibration de la sonotrode : Il s'agit d'un générateur de fréquence qui génère une fréquence auto-réglée sur 20 kHz pour une amplitude donnée qui reste réglable. Cette amplitude peut atteindre quelques dizaines de microns et influence la vitesse de projection des billes qui est généralement comprises entre 5 et

20 m/s. Le signal généré par ce générateur est converti en vibrations mécaniques et acheminé vers un booster qui l'amplifie et le transmet à la sonotrode.

- ❖ Caractéristiques des billes : Les billes utilisées sont des billes parfaitement sphériques afin d'obtenir un bon état de surface et d'éviter l'endommagement des surfaces traitées. Ces billes sont généralement en métal ou en céramique. Une quantité faible de billes en acier 100Cr6 (quelques dizaines de grammes) est utilisée.
- ❖ Le temps de traitement : La durée du traitement influence l'homogénéité du recouvrement de la surface du matériau par l'impact des billes. Ce paramètre est donc lié aux déformations plastiques cumulées dans la couche exposée au traitement. Par contre de longues durées de traitement peuvent entraîner l'endommagement de la surface du matériau [41].
- ❖ La distance matériau-sonotrode : la modification de la distance matériau-sonotrode influence les effets du traitement SMAT.

I.4.2 Généralités sur les modifications liées au procédé SMAT

Le traitement SMAT est connu comme ayant une influence directe sur la taille des grains, la dureté, la ductilité, la rugosité et la structure (augmentation des dislocations et des joints de grains) d'un matériau.

L'utilisation du traitement SMAT a été étudiée sur plusieurs matériaux et alliages [40]–[46]. Lors du traitement SMAT, la microstructure du matériau soumis au traitement présente un gradient de la distribution de la taille de grains comme illustré à la figure I - 13. Ces différents mécanismes de déformations générés par le SMAT reposent sur l'activité des dislocations et des macles au sein de la structure cristalline du matériau. Cette prédisposition à la formation de dislocations et de macles change d'un matériau à un autre selon la valeur de son énergie de défauts d'empilements (EDE).

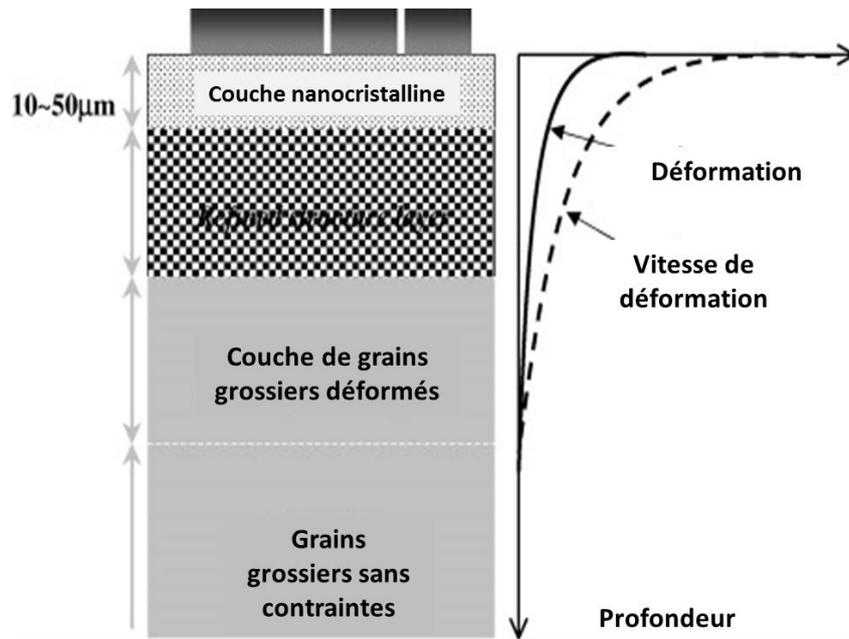


Figure I- 13 : Illustration schématique des caractéristiques de la microstructure et les distributions de contrainte et de déformation le long de la couche de surface soumise à la SMAT [49].

Au travers des différentes études qui ont été menées sur différents matériaux afin de comprendre la relation liant les EDE aux mécanismes de déformation de la microstructure du matériau après SMAT, on peut scinder les mécanismes de déformation en trois sous-groupes : énergie de défaut d'empilements élevée, moyenne et faible.

❖ Matériaux possédant une EDE élevée c'est-à-dire supérieur à 100 mJ.m^{-2} : une étude a été menée par Tao et al [50] sur du fer pur ayant une EDE de 100 mJ.m^{-2} après le traitement SMAT. Les modifications de la structure observées peuvent être divisées en 4 zones comme présentées sur la figure I - 13 ; la profondeur de chaque zone peut varier d'un matériau à un autre.

- zone 1 : elle représente la partie très proche de la surface impactée ; ici les impacts des billes activent différents systèmes de glissements et génèrent des dislocations avec une densité très élevée. L'interaction de ces mécanismes entraîne de nouvelles dislocations et une sous division des grains. La formation de ces sous-joints de grains divise les grains initiaux en des entités plus petites jusqu'à pouvoir atteindre une taille de 10 nm présentée sur la figure I-14.

- Zone 2 : ici on remarque l'évolution des sous-joints de grains ayant une orientation cristalline aléatoire.
- Zone 3 : cette zone se distingue par la formation de cellules de dislocations générées par l'intersection de murs de dislocations.
- Zone 4 : proche du cœur, on retrouve le matériau initial sans déformation apparente.

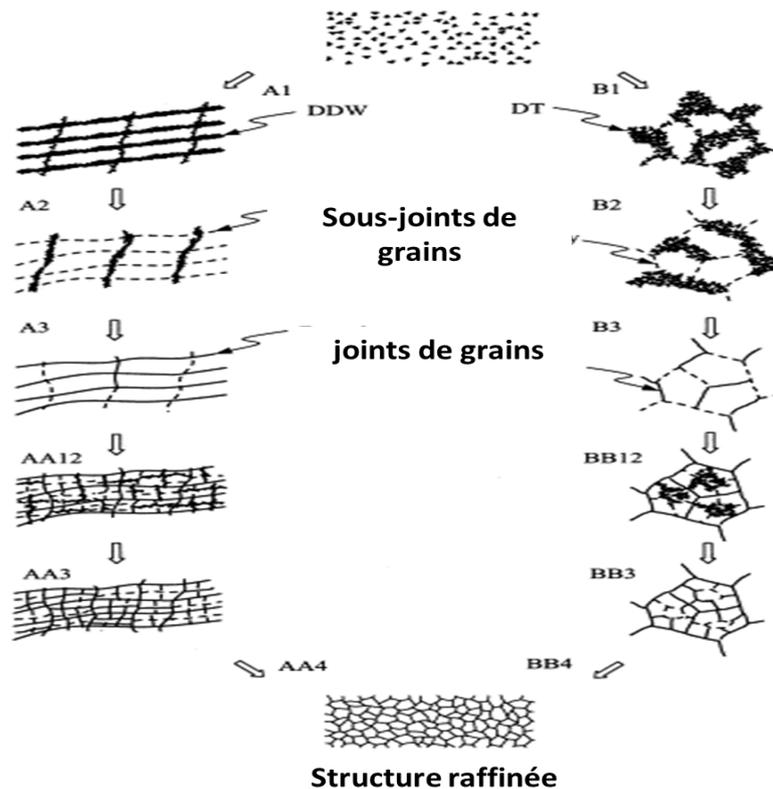


Figure I- 14 : Une illustration schématique d'affinage des grains induite par déformation plastique [50].

❖ Matériaux ayant une EDE moyenne inférieure à 100 mJ.m^{-2} et supérieure à 40 mJ.m^{-2} . Ici les mécanismes de déformation ont été observés par Wang et al sur du cuivre pur après SMAT [51]. Ils ont observé une réduction de la taille des grains avec une taille d'environ 100nm en extrême surface engendrée par le développement et formation de sous cellules de dislocations générées suite à une forte déformation plastique. La coexistence de macles et la création de sous grains entraînent donc la formation des joints de grains à forte désorientation et une grande proportion de macles. Plus en profondeur, mais étant toujours proche de la surface impactée, ils observent un regroupement de cellules de dislocations et de sous-joints

de grains avec une désorientation faible séparant les grains initiaux en des sous-grains. Ils retrouvent proche du cœur un développement de nombreuses cellules de dislocations à l'intérieur des grains. La figure I - 15 montre l'évolution de la microstructure du cuivre pur après 30 min de traitement SMAT.

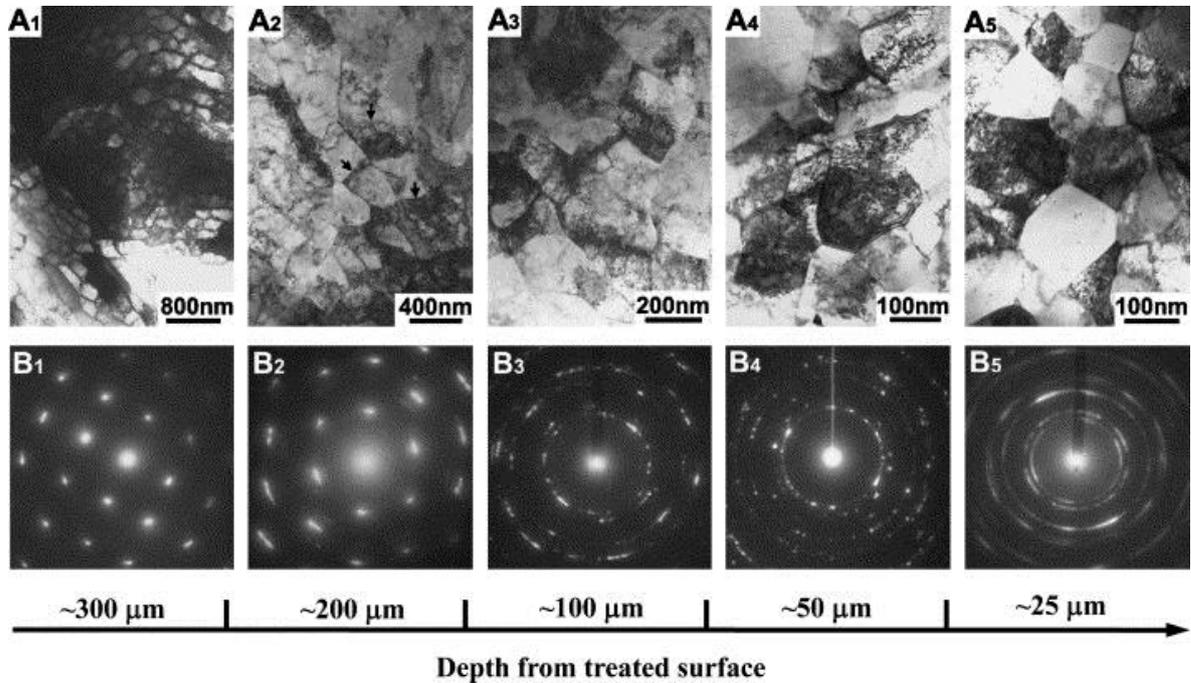


Figure I- 15 : images TEM (A) et les motifs SAED correspondants (B) montrant les microstructures à différentes profondeurs (de 300 jusqu'à 25 μm , comme indiqué) de la surface supérieure du cuivre SMATé pendant 30 min [51].

❖ Matériaux à faible EDE. Cette analyse a été tirée des travaux menés sur de l'acier inoxydable 304L soumis au traitement SMAT [52]. Ici, la déformation plastique s'effectue plus par maclage. Proche de la surface traitée, la densité de macles est plus importante ; l'intersection de ces macles entraîne la diminution de la taille des grains. Zhang et al. ont observé sur l'acier inoxydable 304L ayant une EDE 17 mJ.m^2 . La présence des dislocations planes et de macles proches de la surface ; une coexistence de ces deux mécanismes a conduit à une transformation martensitique entraînant des maclages multidirectionnels [52]. Ces mécanismes génèrent une diminution considérable de la taille des grains en surface pouvant atteindre le nanomètre. Les grains raffinés se trouvant en extrême surface sont souvent

constitués de phase hexagonale compacte. La figure I - 16 représente le raffinement des grains durant le procédé SMAT pour les matériaux à EDE faible, allant du cœur à la surface impactée.

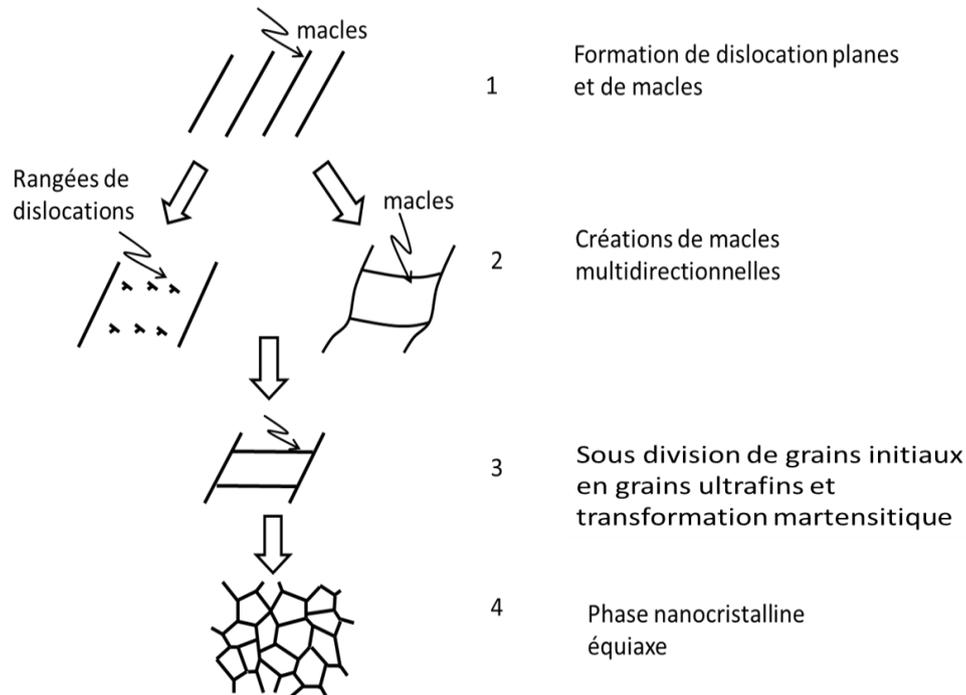


Figure I- 16 : Mécanismes de raffinement de grains durant le procédé SMAT sur l'AISI 304L [52]

I.4.2 Influence du traitement SMAT sur la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo

La corrosion peut être définie comme une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau et son environnement ce qui entraîne une modification des propriétés du matériau et à long terme une dégradation fonctionnelle du métal lui-même et/ou de son environnement [53]. La corrosion dépend du milieu (environnement) et des matériaux. Les types de corrosion souvent rencontrés sur les prothèses de hanche en métal sont : piqûres, crevasse, érosion-corrosion, galvanique, inter-granulaire et sous contrainte.

Plusieurs facteurs susceptibles de modifier la résistance à la corrosion ont été étudiés. Ces facteurs peuvent être classés en trois grands groupes (Tableau I-2) :

- ❖ Facteurs liés au matériau ;
- ❖ Facteurs liés à la surface ;

❖ Facteurs liés au milieu.

Les déformations plastiques ont généralement des influences sur les paramètres tels que la taille des grains, les contraintes résiduelles, l'orientation cristallographique.

Tableau I- 2: Les différents facteurs de corrosion [54]

1. Matériau	2. Surface	3. Milieu
<ul style="list-style-type: none"> -Composition -Structure cristallographique -Taille de grains -Texture (celle de la surface est différente de celle de l'intérieure) -Etat de déformation -Contrainte résiduelle -Homogénéité de la composition chimique -Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines 	<ul style="list-style-type: none"> -Orientation des grains -Film superficiel -Composition de la surface -Précipités et inclusions émergeant en surface -Rugosité -Ségrégation inter-granulaire 	<ul style="list-style-type: none"> -Composition -Teneur en O₂ -Différence d'aération -pH du milieu -Température -Cyclage thermique -Gradient thermique Régime hydrodynamique -Contraintes appliquées statique et dynamique -Bactéries -Complexant -Irradiation

Etablir une relation entre la taille des grains et le taux de corrosion est une étude un peu complexe qui ne peut être généralisée, car tout changement utilisé pour obtenir une diminution de la taille des grains peut conférer des modifications des paramètres physiques ou chimiques de la matière. Cependant les travaux menés par Raltson et al [55]. établissent une relation étroite entre la taille des grains et le comportement du matériau face à la corrosion. Ces travaux stipulent que les structures de grains plus fines seraient plus résistantes à la corrosion si la

densité des joints de grains dicte la conduction du film passif préexistant à la surface du matériau.

Le film passif ou couche de passivation est un élément essentiel qui permet aux implants de résister à la corrosion ; elle peut constituer un isolant et protéger le métal contre l'interaction directe avec l'électrolyte. Généralement ces couches d'oxyde se développent in vivo ou à la suite des traitements de surface. La destruction de ce film est donc la cause principale de la corrosion des implants. Certains métaux (tels que les alliages à base de chrome et de molybdène) peuvent former un film de passivation stable.

Des études ont montré que l'optimisation de la microstructure, des propriétés mécaniques des matériaux au moyen des techniques de modifications de surface tels que le grenailage ultrasonore, le SMAT, le brunissage cryogénique, le laminage à froid sont nécessaires pour améliorer la tenue à la corrosion de certains matériaux [56]–[58]. Le traitement SMAT, qui est un traitement superficiel et qui introduit des déformations plastiques localisées permettant le raffinement des grains sans changer la composition chimique est connu comme modifiant l'état de surface des matériaux en induisant des transformations des propriétés mécaniques mais aussi cristallographiques de celui-ci. Cependant l'évaluation de la tenue à la corrosion des matériaux métalliques soumis au SMAT ramène à des résultats ambigus selon certaines différentes études menées sur des matériaux ayant subi un traitement SMAT [59], [60].

Les travaux menés par Hao et al [59] montrent que l'utilisation du traitement SMAT sur l'acier inoxydable 316 exposé à un bain de 0,1 M de NaCl conduit à la formation de défauts de surface et empêche la formation d'un film passif conduisant ainsi la réduction de la résistance à la corrosion de ce dernier. Des travaux similaires menés par Lu et al. sur l'acier inoxydable 409 ont permis de comparer l'influence du temps de traitement SMAT sur la résistance à la corrosion. D'après ces auteurs, l'augmentation des micro-contraintes au cours du traitement conduit à une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier étudié. Cette augmentation des micro-contraintes serait liée à la taille des billes et la durée du traitement utilisées [59].

L'étude de l'effet du traitement SMAT sur les propriétés de corrosion de l'acier inoxydable 304 AISI mené par Balusamy et al. [61] montre que, l'utilisation du SMAT avec

des billes allant de 2 à 8 mm pendant 900, 1800, 2700 et 3600 s ont conduit à l'augmentation de la rugosité en surface, à la formation des contraintes résiduelles de compression, à une transformation martensitique de l'acier et à l'amélioration de la passivation de l'acier [41]. Malgré tous ces apports, une diminution de la résistance à la corrosion du matériau a été observée. Bien que la nanocrystallisation de surface induit par le SMAT sur le AISI 304 favorise la formation d'un film passif, l'augmentation de la rugosité et des dislocations induites lors du traitement annulent l'influence bénéfique de la nanocrystallisation sur la résistance à la corrosion de cet acier (figure I - 17).

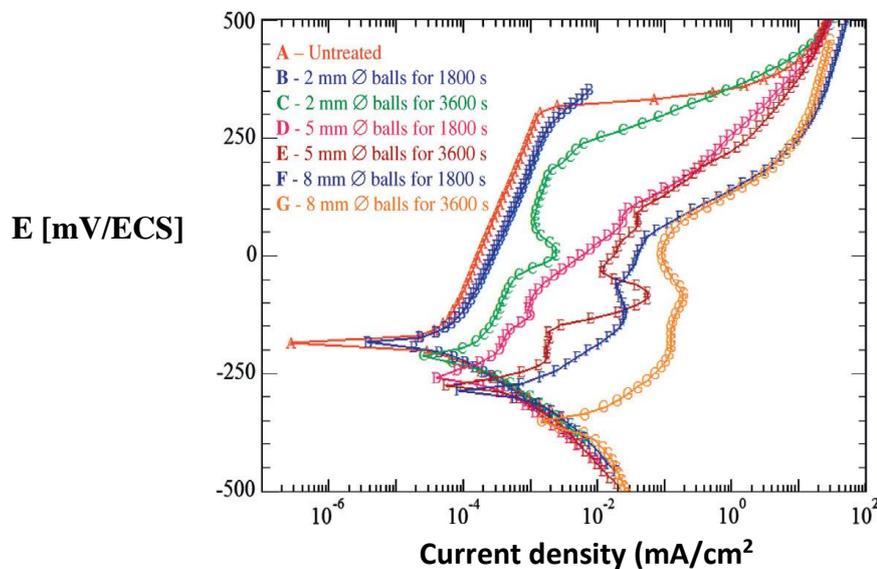


Figure I- 17: Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons AISI 304 SS non traités et ceux soumis au SMAT en utilisant différentes tailles de billes et différents temps de traitement dans une solution de NaCl 0,6 M[62].

Néanmoins, l'utilisation d'un traitement SMAT avec des paramètres adéquats conduit à la formation d'une couche nanocrystalline favorisant ainsi la formation d'un film passif à la surface du matériau. Ce film protecteur permet d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau traité. Ces conclusions ont pu être observées par Jelliti et al. en utilisant l'alliage de titane Ti-6Al-4V exposé à un bain de Ringer [60]. Ainsi, ces auteurs ont montré que l'utilisation du traitement SMAT (diamètre des billes de 2 à 3mm) pendant 15 et 20 min favorise la passivation de l'alliage de titane (figure I - 18). Le film formé est stable. Il est constitué de plusieurs oxydes dont TiO₂ [16]. Un comportement similaire a été observé sur le titane

commercial pur après traitement SMAT. Les recherches menées par Fu et al. [63] montrent qu'un traitement SMAT de ce matériau pendant 15, 30 et 45 min conduit à une augmentation de sa résistance à la corrosion dans une solution 35 g/L NaCl.

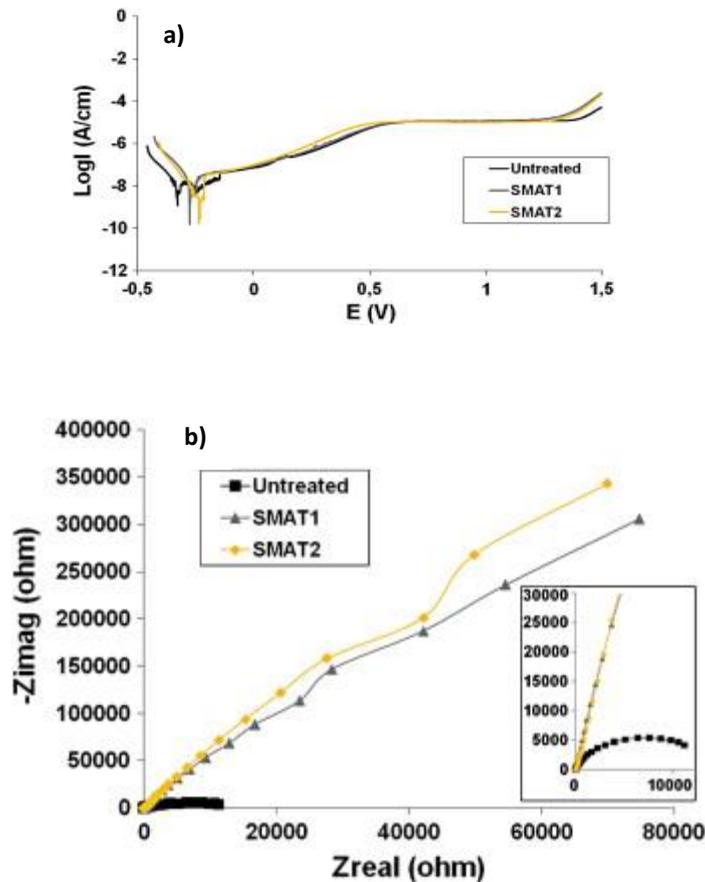


Figure I- 18: a) Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Ti-6Al-4V, avant et après SMAT; b) Diagramme de Nyquist du Ti-6Al-4V en solution de Ringer avant et après traitement SMAT.

Fu et al. justifient le comportement face à la corrosion du Ti pur SMATé par le fait que les déformations plastiques générées lors du traitement SMAT provoquent un grand nombre de dislocations et des défauts d'empilements. Ces changements dans la structure du matériau favorisent la diffusion rapide de l'oxygène créant une teneur importante d'oxygène en sous couche. La résistance à la corrosion de ce matériau serait aussi liée à la formation rapide d'une couche passive dense qui améliore la stabilité chimique du métal en réduisant la diffusion des ions corrosifs et l'activité des porteurs de charges à l'interface entre la solution et le substrat [63].

D'après la littérature, l'apport du SMAT sur l'amélioration du comportement face à la corrosion de certains alliages reste faible. Il ressort également, que le bénéfice du SMAT sur la résistance à la corrosion repose sur une bonne maîtrise des paramètres du traitement mécanique favorisant la formation d'une couche nano-structurée tout en évitant un nombre élevé de micro-contraintes.

I – 5 Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que, malgré l'évolution exponentielle de l'arthroplastie de la hanche, cette intervention chirurgicale reste toujours confrontée aux problèmes d'usure des biomatériaux utilisés pour la fabrication des prothèses de hanche. Pour résoudre ce problème d'usure des implants, plusieurs approches ont été développées dans ce chapitre à savoir le choix du biomatériau pour la fabrication d'une pièce de la prothèse mais également des traitements utilisés pour modifier les propriétés d'usure de ces biomatériaux. A la vue des différents matériaux et alliages présentés dans ce chapitre comme faisant partie du monde orthopédique, l'utilité et la place cruciale qu'occupe l'alliage CoCrMo a été clairement ressorti. Ce qu'il faut retenir de cet alliage est sa bonne résistance à l'usure/frottement, son caractère biphasé ayant une influence sur ses propriétés mécaniques, microstructurales et tribologiques. Il a également été soulevé dans ce chapitre que l'utilisation de l'alliage CoCrMo pour les implants orthopédiques conduit à long terme à une production de particules métalliques et d'ions toxiques capables de créer une toxicité cellulaire. Au regard de la littérature, plusieurs traitements ont été développés afin de réduire le taux d'usure des implants orthopédiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit le traitement SMAT. La suite de ce manuscrit sera consacrée à l'étude des différentes modifications qu'apportent le traitement SMAT sur les propriétés mécaniques, microstructurales, corrosives et tribologiques de l'alliage CoCrMo afin d'augmenter la durée de vie des prothèses de hanches.

**CHAPITRE II : APPLICATION DU TRAITEMENT SMAT DE
L'ALLIAGE CoCrMo**

CHAPITRE II : APPLICATION DU TRAITEMENT SMAT DE L'ALLIAGE CoCrMo

II.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'optimisation du procédé SMAT/CoCrMo en présentant le choix des différents paramètres influençant les modifications que peut induire le traitement SMAT sur les propriétés d'usure/frottement de l'alliage CoCrMo.

L'usure d'un matériau peut être définie comme étant la perte progressive de la matière causée par une action mécanique, c'est-à-dire une action ou mouvement relatif entre un solide-solide, solide-liquide ou solide-gaz. Dans le cas des prothèses de hanches, la tête fémorale, fabriquée le plus souvent en CoCrMo est soumise à des problèmes d'usure causés par des microdéformations entre la cupule et la tête du fémur ou entre la tige et la tête fémorale. Ces problèmes d'usure sont également générés par la corrosion à long terme de l'alliage CoCrMo générant des débris de métaux pouvant entraîner un descellement de la prothèse ou une métallose. Or, la résistance à l'usure n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais est directement liée aux propriétés mécaniques, chimiques et microstructurales du matériau. Le traitement SMAT a été utilisé dans le but d'améliorer les propriétés d'usure/frottement de l'alliage CoCrMo.

Dans un premier temps, la durée du traitement SMAT a été optimisée afin de définir celle qui fera l'objet d'études plus approfondies. Pour cela, une étude comparative a été faite sur trois durées de traitement différentes tout en conservant les autres paramètres inchangés. Des mesures de rugosité et de dureté ont été effectuées après chaque durée de traitement SMAT. Deux méthodes de calcul permettant de comparer les proportions volumiques de phases présentes dans l'alliage ont été utilisées après analyses par diffraction des rayons X (DRX) des différents échantillons. La microscopie électronique à balayage (MEB/FEG) pour des images basses tensions et à fort contraste a été adoptée afin d'examiner la microstructure à différentes profondeurs de la surface des échantillons SMATés et non SMATés. Les mesures de textures par DRX ont permis d'étudier l'influence du temps de traitement SMAT sur l'orientation cristallographique des grains au sein de l'alliage CoCrMo, mais aussi d'analyser les proportions volumiques de phases présentes après chaque temps de traitement. Les techniques de caractérisation utilisées ont été détaillées de manière approfondie dans les annexes 1- 4.

II.2 Optimisation des paramètres SMAT

L'alliage étudié dans cette thèse est la version forgée à faible taux de carbone du CoCrMo coulé selon la norme ISO 5832-12 et ASTM F 1537 possédant 64 % Co, 27% Cr, 5% Mo, et 0,05% C. La composition chimique du matériau a été donnée dans le Tableau II- 1. Cet alliage possède les propriétés initiales détaillées dans le Tableau II- 2. Les barres de CoCrMo ont été usinées sous forme de disques de hauteur 6 mm et de diamètre 50 mm (Figure II- 1).

Tableau II- 1: composition chimique (%) de l'alliage CoCrMo

Co	Cr	Mo	Mn	Si	Fe	Ni	N	C	W	Cu	P	S
64,53	27,6	5,5	0,8	0,6	0,45	0,3	0,162	0,05	0,02	0,01	0,003	0,0005

Tableau II-1: Fiche technique de l'alliage CoCrMo norme ISO 5832-12 et ASTM F 1537 (données fournies par la société ACNIS)

Propriétés	Dureté	Limite élastique	Résistance maximale	Elongation	Striction	Taille de grains	Précipités de carbure
Valeurs	380/390 HV	917 MPa	1282 MPa	26 %	23 %	11 μm	aucun



Figure II- 19 : Echantillons d'alliage CoCrMo usinés en disques de 6 mm d'épaisseur.

L'étude comparative de l'influence du traitement SMAT sur un matériau repose sur les modifications apportées à un ou plusieurs paramètre(s) influençant(s) le traitement. Ces paramètres sont : la taille des billes, les fréquences, l'amplitude de vibration, la durée de traitement et la distance sonotrode-échantillon. Dans cette étude, trois durées de traitement ont été utilisées : 5 min, 15 min et 25 min. Les autres paramètres ont été maintenus constants. Le traitement SMAT a été donc réalisé à une fréquence de 20 kHz, une amplitude de $\pm 25 \mu\text{m}$, une distance sonotrode-matériau de 17 mm en utilisant 20 g de billes en 100Cr6 de diamètre 3 mm.

Tableau II- 2: Etapes de polissage utilisées avant d'effectuer le traitement SMAT

SiC abrasive	Durée du polissage (min)	Pression (N)	Rotation (tr/min)
SiC P600	1	20	300
SiC P800	3	20	300
SiC P1000	3	20	300
	3	20	300
SiC P1200	3	20	300
	3	20	300

Durant le traitement SMAT, un arrêt de la machine se fait toutes les 5 min afin de contrôler l'état des billes et d'éviter les risques de surchauffe du système. Ceci permet un refroidissement de la sonotrode.

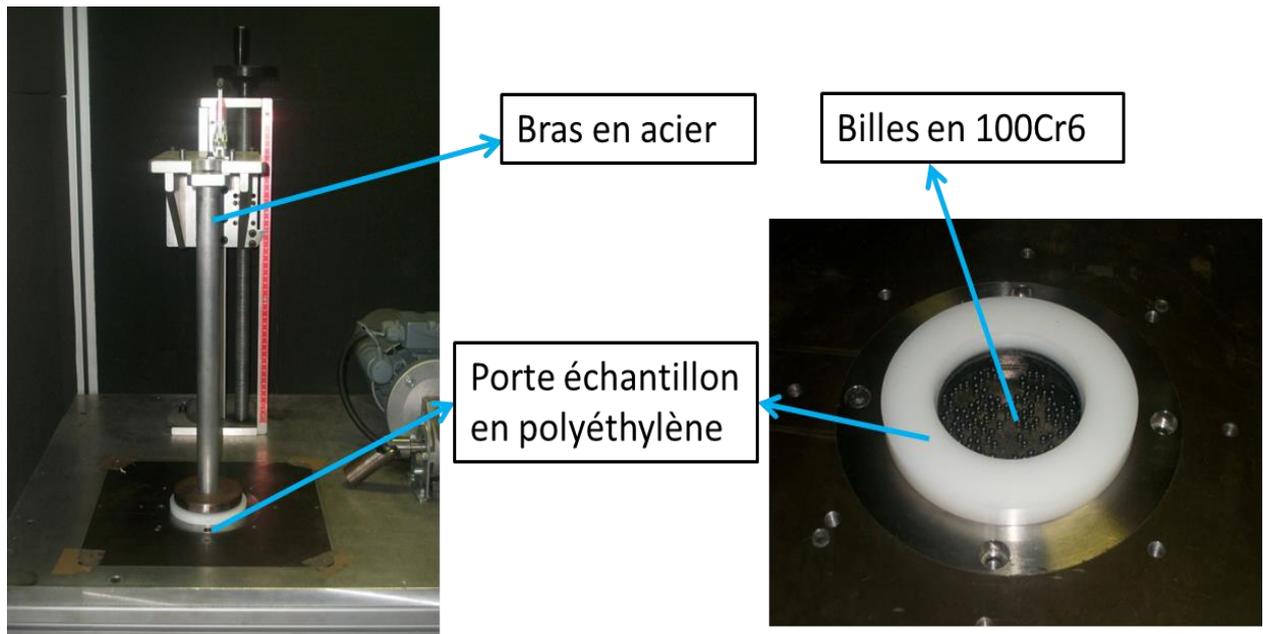


Figure II- 20: Photo de montage du traitement SMAT

Au début, les échantillons sont centrés et maintenus au-dessus de la sonotrode par un porte échantillon en polyéthylène et un bras en acier comme présenté sur la Figure II- 2. Avant d'effectuer le traitement SMAT, les échantillons sont pré-polis avec des disques de carbure de silicium jusqu'au papier 1200 à l'aide d'une polisseuse automatisée. Les différentes étapes utilisées pour polir les échantillons sont présentées dans le Tableau II- 3.

La variation du temps de traitement SMAT permet d'optimiser le taux de recouvrement afin d'obtenir un raffinement de grains homogène ainsi qu'une résistance à l'usure de l'alliage CoCrMo.

II.3 Etude comparative des temps de traitement SMAT sur le CoCrMo

II.3.1 Caractérisation mécanique

I.3.1- a) Rugosité

Les traitements conduisant à une déformation plastique sévère de la surface d'un matériau (SMAT, brunissage cryogénique, compression à chaud, grenaille classique...) sont connus comme ayant une influence majeure sur l'état de surface du matériau traité [29], [37], [59], [61], [64], [64]. Malgré l'apport bénéfique que génèrent ces traitements sur les propriétés d'usure/ frottement des matériaux, ces traitements de surface conduisent également à une augmentation de la rugosité qui peut accélérer l'apparition de fissures et ainsi diminuer la durée de vie du matériau. Pour cela, plusieurs recherches ont été réalisées dans le but d'étudier l'évolution de la rugosité après différents traitements mécaniques de surface. En ce qui concerne le traitement SMAT, une étude approfondie a été menée par Arifvianto et al. [65] sur l'évolution de rugosité de l'acier inoxydable AISI 316L après SMAT. Dans cette étude, diverses combinaisons de paramètres de traitement ont été utilisées (l'amplitude de vibration, la durée de traitement, diamètre des billes). Ils ont pu remarquer une augmentation de la rugosité allant de 0,046 μm à des valeurs entre 0,681 et 0,909 μm . L'ensemble de leurs résultats ont montré que cette augmentation de la rugosité sur le AISI 316L serait liée à la durée du traitement SMAT. L'augmentation de la rugosité après traitement SMAT a également été confirmée par d'autres études [66].

Cependant, pour étudier l'évolution de la rugosité, il est important de connaître les différents paramètres de base utiles pour la mesure de rugosité de la surface d'un matériau. La rugosité d'une surface se mesure suivant trois paramètres : le profil primaire, le profil ondulatoire et le profil de rugosité. Une explication des mesures et calculs de rugosité est détaillée dans l'annexe 1. Suivant le rapport ISO 97, les paramètres d'évaluation de l'état de surface sont calculés à partir du profil de rugosité comme le montre la Figure II- 3 qui permet de remonter aux données suivantes :

- R_a : qui est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur une longueur de base et donnée par la relation $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$,
- R_t : (la hauteur moyenne de profil) est la moyenne des amplitudes entre les hauteurs de saillie (R_p) et les profondeurs de creux (R_c),

- R_z : (rugosité maximale) est la somme de la plus grande hauteur de saillie et de la plus grande profondeur de creux à l'intérieur de la longueur de base, sur le profil de rugosité,
- R_{Sm} : est la largeur moyenne des éléments du profil de rugosité, sur une longueur de base.

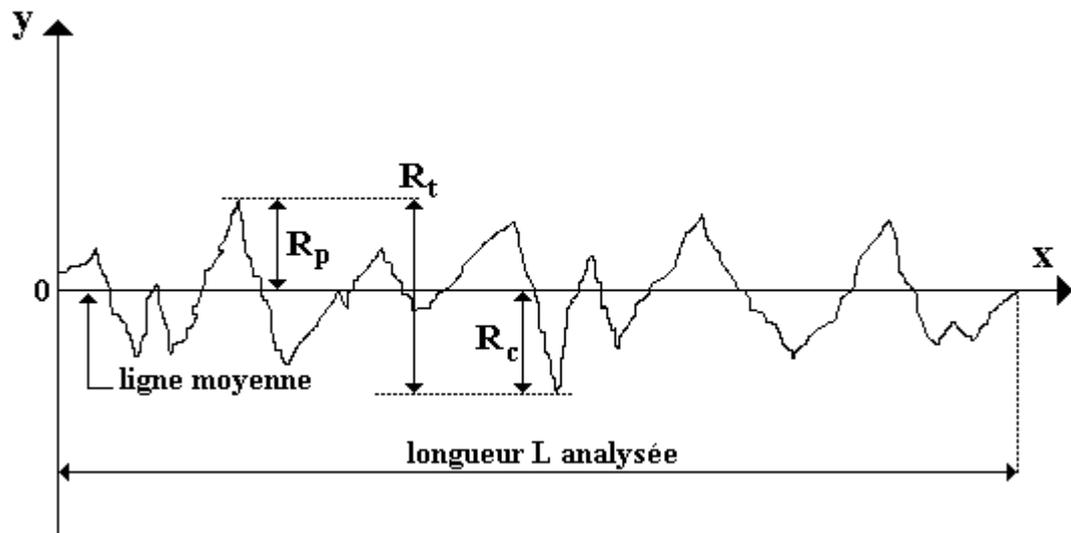


Figure II- 21 : Paramètres caractéristiques de la rugosité déterminés à partir d'un profil de rugosité

Il existe plusieurs techniques de mesure de la rugosité ; on peut citer des mesures à base de : stilet, microscopie électronique à balayage (MEB), rugotest, crayon optique, de microscope confocal chromatique et de la microscopie à force atomique (AFM).

Dans le cadre de cette étude, la technique utilisée a été la microscopie confocale chromatique (l'Altisurf) dont le principe est présenté dans l'annexe 2.

Résultats et discussions

Avec l'Altisurf, plusieurs mesures ont été réalisées sur chaque échantillon. Les paramètres d'essais utilisés sont : une longueur d'évaluation de 4 mm et un relèvement de valeur effectuée tous les 5 μm . Les paramètres de rugosité à étudier ont été relevés pour chaque mesure, moyennés sur quatre essais pour un même échantillon et pour une même durée de SMAT. Les résultats ainsi que les écarts-types sont présentés dans la Figure II- 4.

Au regard des résultats, on constate une légère variation des paramètres rugosité après traitement SMAT. Cette constatation se remarque sur les trois paramètres de rugosité ; entre les échantillons de CoCrMo brut poli et SMATés, on observe les variations suivantes :

- Ra varie du centième de micron à 0,7 après traitement de 5 min puis atteint 0,8 μm à la fin des 25 min du traitement SMAT
- Rz a évolué de 0,2 μm à 5,2 μm
- RSm passe de 0,01 μm à 0,17 μm
- Rt évolue de 0,3 μm à 3,9 μm .

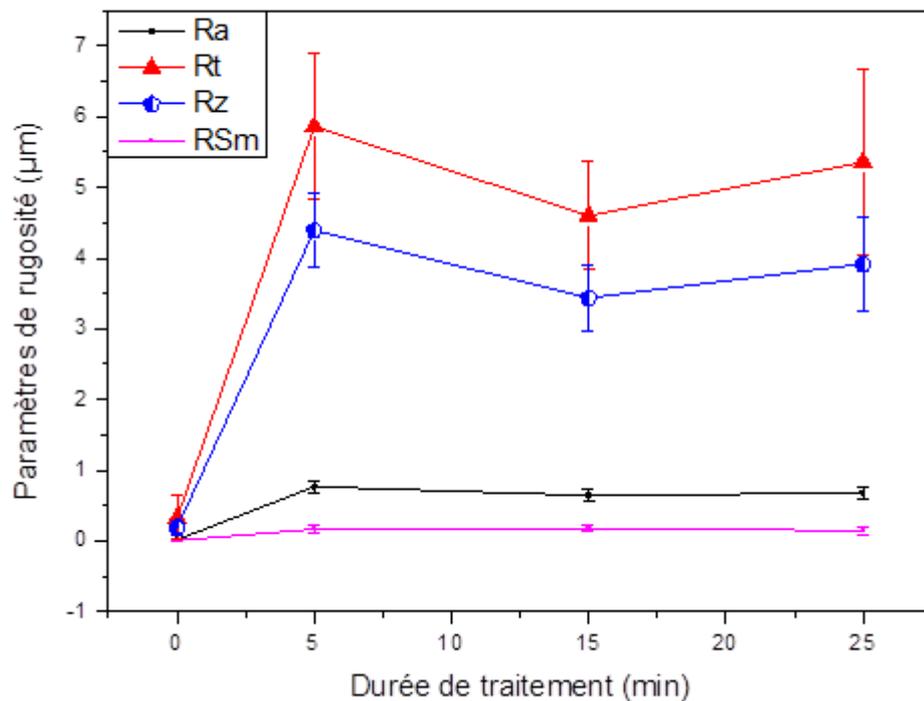


Figure II-22 : Variations des paramètres de rugosité en fonction de la durée du traitement

Cependant, l'augmentation de la rugosité n'est pas proportionnelle à la durée de traitement, on observe une forte augmentation après 5 min du traitement SMAT puis une légère diminution de la rugosité après 15 min de traitement en se référant au SMAT 5 min. Cette variation de rugosité observée est en accord avec la littérature [65] et peut s'expliquer suivant trois phases :

- La phase 1 correspond à l'augmentation de la rugosité ; on a une surface inhomogène partiellement impactée par les billes.

- La phase 2 correspond à un recouvrement total de la surface avec des zones de la surface impactées à plusieurs reprises par rapport aux autres zones. Ceci s'accompagne d'une diminution de la hauteur des saillis et d'une stabilité de la profondeur des creux. Par conséquent, une diminution de la rugosité de surface peut être observée dans cette phase.

La phase 3 correspond à un état de rugosité constant ; à ce stade, le taux de génération de pics et de vallées est en équilibre dynamique

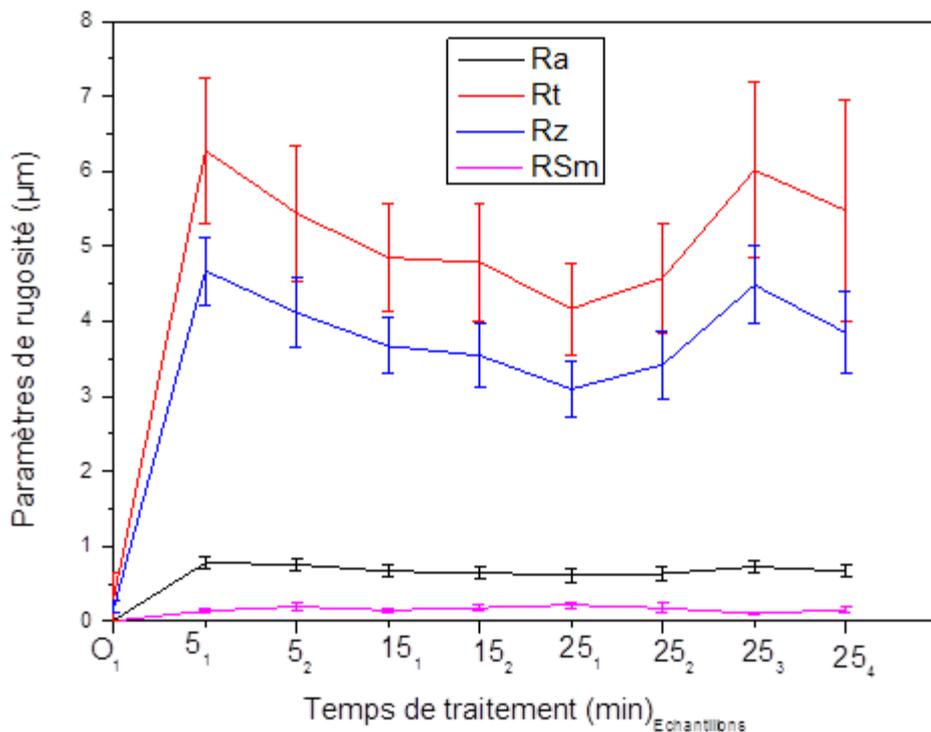


Figure II- 23 : comparaison des paramètres de rugosité sur différents échantillons à des temps de traitement égaux

D'après les résultats obtenus, les phases 1 et 2 correspondent au temps de traitement de 5 min, tandis que la phase 3 est obtenue après un traitement de 15 minutes. D'après la littérature, la phase 3 peut être atteinte après 10 min de traitement SMAT [65]. La légère évolution des paramètres de rugosité observée après 25 minutes de traitement SMAT a été analysée. Une comparaison des mesures de rugosité de chaque échantillon ayant subi un traitement de 25 min a été faite. On remarque sur la Figure II- 5 que deux échantillons sur quatre SMATés 25 min montrent une augmentation de la rugosité. Ceci peut s'expliquer par

une détérioration des billes lors du traitement. Par contre, on remarque que les résultats sont proches les uns des autres pour des durées de traitement à temps égaux.

I.3.1- b) Mesures de Dureté

La dureté d'un matériau se définit de plusieurs manières ; elle peut être définie comme la résistance à une déformation permanente ou encore définie comme étant un moyen de résistance à la pénétration, à l'usure ou/et à l'usinage. Toutefois, ces caractéristiques sont liées à un même facteur à savoir la déformation plastique subie, par le matériau. Des études de la littérature relevées au chapitre I ont montré l'influence positive de plusieurs traitements mécaniques sur la dureté d'un matériau principalement sur l'augmentation de la dureté de l'alliage CoCrMo [32], [37], [38], [40]. Parmi ces traitements mécaniques, le traitement SMAT reste l'un des traitements les plus efficaces pour générer une augmentation de la dureté superficielle [65], [67], [68]. La dureté a une influence non seulement sur les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo mais aussi sur ses propriétés d'usure/frottement.

Il existe différentes mesures de dureté : Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, Berkovich. Dans cette étude, la dureté de Vickers et la nano-indentation ont été utilisées. Leurs principes de mesures sont détaillés en annexe 3.

Résultats et discussions

La micro-dureté a été réalisée à l'aide d'un micro-duromètre, sous une charge de 25 gf avec un maintien de la pointe chargée pendant 10s. Les mesures de dureté ont été réalisées sur des coupes transverses à différentes profondeurs afin d'estimer la profondeur d'impact du traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. La dureté moyenne a été calculée à partir de 5 mesures sur chaque profondeur donnée (15 ; 25 ; 50 ; 70 ; 90 ; 125 ; 250 ; 500 ; 1000 μ m). Avant d'effectuer les mesures de dureté, les échantillons en coupe transverse sont au préalable enrobés et polis miroir. Les étapes de polissage ont été les mêmes que celles des échantillons polis avant traitement SMAT. Cependant un polissage sous drap à suspensions diamantées de 3 μ m a été ajouté au protocole de polissage afin d'obtenir une surface polie miroir.

La Figure II- 6 présente une comparaison des différents profils de dureté obtenus. On remarque que le traitement SMAT de 15 min sur l'alliage CoCrMo conduit à une augmentation

d'environ 30% de la dureté. La valeur de la dureté passe de 530 ± 35 HV pour l'échantillon témoin à 670 ± 33 HV pour l'échantillon SMATé ; une augmentation qui s'observe autour de $30 \mu\text{m}$ en dessous de la surface SMATée. En observant les résultats de nano-indentation présenté sur la figure II- 7, on observe la même augmentation de la dureté soit $\sim 6.1\text{GPa}$ pour l'échantillon brut et $\sim 8.6\text{GPa}$ pour le S15. Les profils de dureté de chaque durée de traitement SMAT montrent une augmentation de la dureté de plus 11% entre les échantillons S5 et le S15 et une faible augmentation $\sim 5\%$ entre le S15 et le S25. Comme on pouvait s'y attendre au regard de la littérature, le traitement SMAT entraîne une augmentation de la dureté en fonction du temps de traitement sur l'alliage CoCrMo. Néanmoins après un certain temps de traitement et dépendant du matériau on est confronté au seuil de saturation. Qui est en fait le temps de traitement n'induisant pas une augmentation de plus de 8% de la dureté. Elle se détermine généralement par l'intensité d'Almen [69].

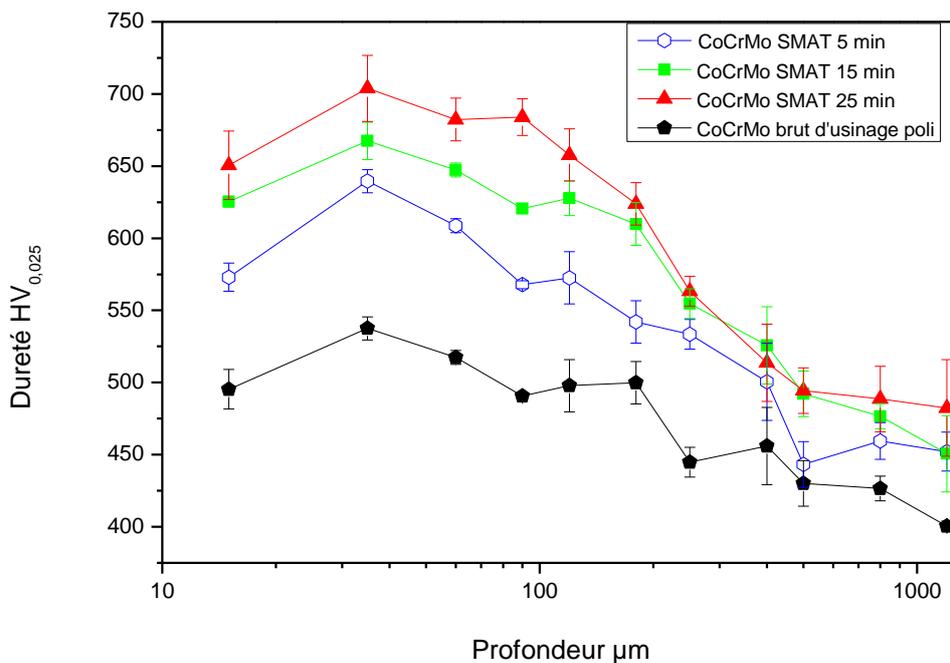


Figure II-24: Mesures de micro-dureté de l'alliage CoCrMo avant et après différentes durées de traitement SMAT : 5 min, 15 min et 25 min.

Cette légère augmentation de dureté entre le S15 et le S25 min laisserait croire qu'au voisinage de 25 min avec une amplitude de $\pm 25 \mu\text{m}$, on aurait atteint un seuil de saturation.

Par contre, on pourrait aussi émettre l'hypothèse selon laquelle la charge utilisée lors des mesures de micro-dureté serait trop élevée ; ce qui cacherait une évolution de l'érouissage après 25 min. Pour mieux étudier cette évolution de la dureté sur le S25, des mesures ont été menées avec le nano-indenteur qui a une charge très faible et tiendra compte de l'érouissage superficiel. Les profils de dureté obtenus et présentés sur la figure II- 8 donnent une différence de dureté de 5,7% entre S25 et S15 sensiblement égale à celle obtenue avec le micro-indenteur. Cependant pour mieux estimer le seuil de saturation il serait judicieux de faire d'autres mesures en faisant varier le temps de traitement entre les 15 min et 30 min.

En considérant l'évolution de la dureté entre l'échantillon brut et le SMATé 15 min, on peut conclure que le traitement SMAT entraîne l'érouissage de la surface de l'alliage CoCrMo et plus particulièrement une augmentation de la dureté en surface de plus de 30 % comparé à l'état initial à savoir le CoCrMo brut d'usinage poli.

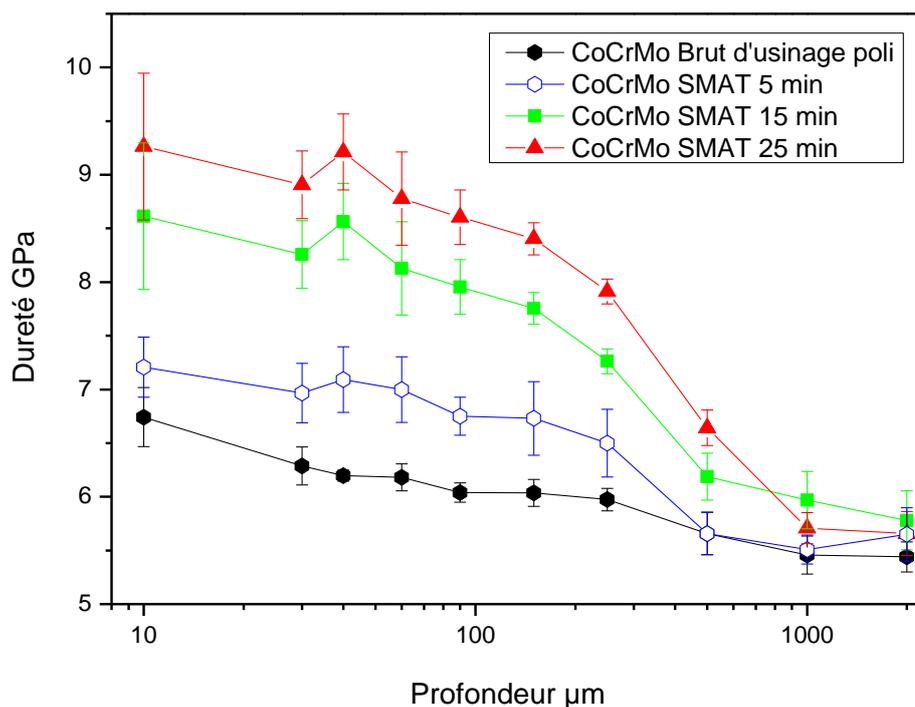


Figure II- 25: Profils de nano-dureté de l'alliage CoCrMo avant et après différents temps de traitement SMAT : 5 min, 15 min et 25 min.

II.3.2 Texture et microstructure

L'alliage CoCrMo utilisé dans cette étude, est connu sous le nom de F 1537 [29]. Cet alliage présente deux structures cristallines à température ambiante, une phase stable qui est la phase hexagonale compacte (HC) ou martensite ϵ et une phase métastable qui est la phase cubique à faces centrées (CFC) ou l'austénite γ . Plusieurs études ont montré que l'on peut aboutir à une transformation de phase après différents types de traitements tels que des traitements isothermes et des déformations plastiques [29], [64], [70]–[72]. Ces traitements conduisent généralement soit à une suppression de la phase hexagonale compacte ou alors à une transformation martensitique comme détaillé dans le chapitre I. D'une part des études attribuent la suppression de la phase hexagonale à la diminution de la taille des grains qui s'opère lors du traitement mécanique [31] et d'autre part la déformation plastique générée lors d'un traitement mécanique conduit à une augmentation du nombre d'intersections des bandes de cisaillement ce qui est à l'origine de la production de la martensite dans l'alliage CoCrMo[72]. Pour une amélioration des propriétés d'usure de l'alliage CoCrMo il serait donc bénéfique d'utiliser un traitement superficiel conduisant à la suppression en surface d'une des deux phases préexistantes dans l'alliage CoCrMo. Dans le cas d'un traitement de surface conduisant à une transformation martensitique, les recherches menées par Chiba et al. [73] montrent l'importance de la présence de la phase martensite ϵ sur les propriétés d'usure du CoCrMo. Les précédentes études menées sur l'alliage CoCrMo permettent de conclure que les caractéristiques telles que la stabilité d'une phase (martensite ϵ ou austénite γ), les dislocations, la taille des grains, affectent considérablement les propriétés mécaniques et tribologiques de ce dernier.

On a pu montrer dans les paragraphes précédents l'influence du temps de traitement SMAT sur la rugosité et la dureté de l'alliage CoCrMo. Cette partie de l'étude est centrée sur l'impact du SMAT sur les phases présentes dans l'alliage. Cette étude présente trois parties : la première partie consiste à analyser par diffraction des rayons X (DRX) les différentes phases présentes dans l'alliage CoCrMo après chaque temps de traitement, la deuxième partie quant à elle permet d'étudier l'homogénéité en surface des phases présentes dans l'alliage. La dernière et troisième partie s'intéresse au calcul des proportions volumiques de phases après chaque temps de traitement SMAT.

II.3.2.1 Etude des transformations de phases après SMAT par DRX

Le principe d'analyse par DRX est présenté en annexe 4. Les résultats obtenus par DRX sont pour des valeurs 2θ allant de 35° à 90° . Une première étude a été réalisée sur l'échantillon témoin (CoCrMo brut d'usinage poli). L'indexation des pics de diffraction observée sur la Figure II- 8 a été effectuée à l'aide de la base de données de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard). Cette indexation ressort clairement la présence des deux phases CFC et HC confirmant le caractère biphasé de l'alliage CoCrMo comme le montre la littérature. Une analyse plus précise des pics de diffraction de l'alliage CoCrMo s'est faite pour des valeurs 2θ allant de 38° à 65° . Pour étudier l'évolution de chacune des phases après traitement, seul les pics de diffraction des plans (100), (101), (102) pour la phase HC et ceux des plans (111), (200) de la phase CFC ont été utilisés. Ces plans de diffractions possèdent des intensités plus importantes ce qui diminue les marges d'erreurs lors des calculs des proportions volumiques de phases.

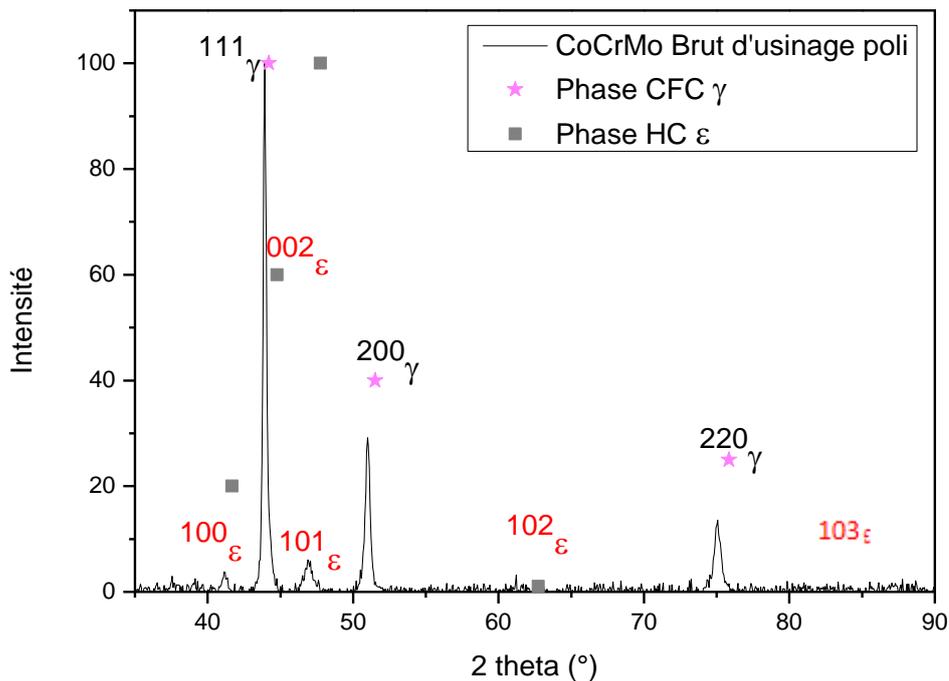


Figure II-26 : Diffractogramme correspondant à l'alliage CoCrMo brut poli.

Les diffractogrammes du CoCrMo brut d'usinage et du S5 présentés sur la figure II-9 montrent une différence au niveau de l'intensité des pics de diffraction de la phase HC plus précisément sur les plans (100) et (101). Ce qui laisserait croire à une transformation martensitique après 5 min de traitement SMAT. Cependant cette variation de pics n'a pas été observée sur les intensités de pics de la phase CFC. En l'absence des proportions volumiques de phase obtenues par calcul, il serait donc très prématuré de tirer des conclusions sur les transformations de phases qu'induirait le traitement SMAT de 5 min sur l'alliage CoCrMo ; car cette variation de pics pourrait tout à fait provenir d'un changement de texture au sein de l'alliage.

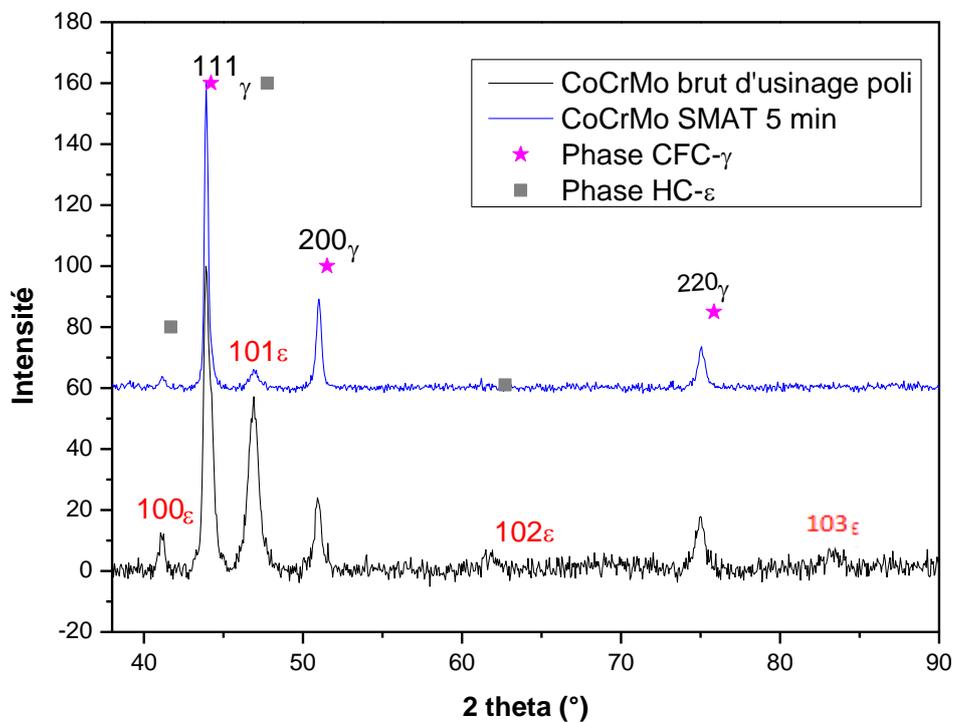


Figure II-27: Diffractogramme de l'alliage CoCrMo brut et SMATé 5 min.

Les diffractogrammes des échantillons SMATés pendant 15 min et 25 min présentent une diminution de l'intensité des pics CFC et une augmentation de l'intensité des pics HC comme le montre la Figure II-10. Ces résultats sont en bon accord avec ceux observés dans la littérature [38]. Les travaux menés par Wu et al. [38] sur du cobalt pur révèle que

l'augmentation du temps de traitement SMAT conduit à une augmentation de déformations par maillage. Les cisaillements locaux conduisent donc à la formation de la martensite. La diminution de l'intensité des pics CFC serait donc due à la formation de la martensite pendant le traitement SMAT. Cependant, pour tirer une conclusion sur la présence d'une transformation martensitique lors du traitement SMAT, il faudra d'abord écarter toute possibilité de texturation au sein de l'alliage pouvant remettre en cause toute hypothèse de transformation de phase.

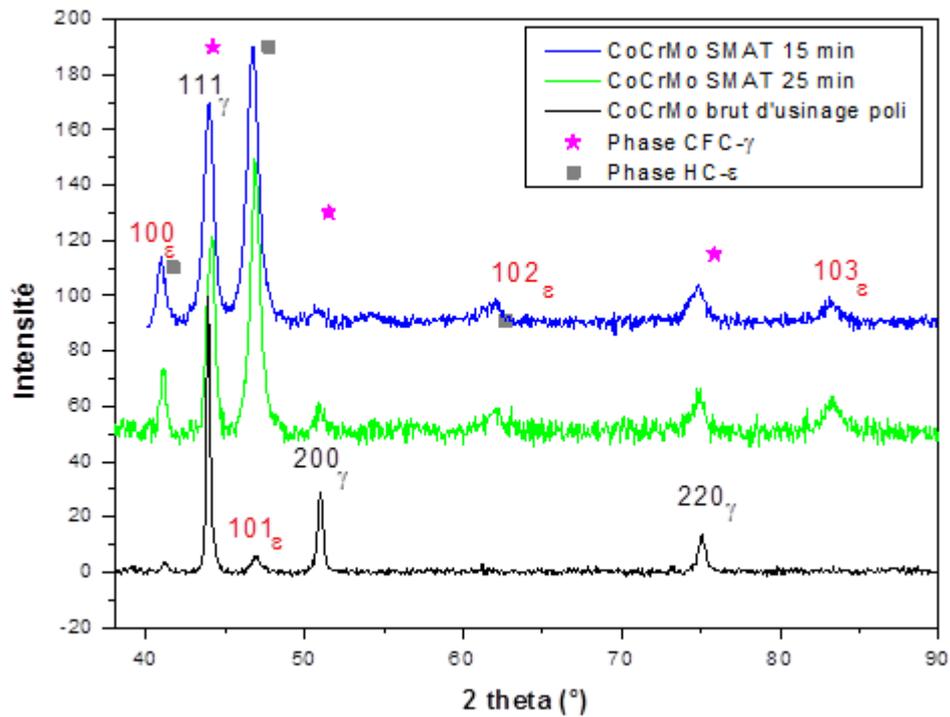


Figure II- 28 : Diffractogrammes de l'alliage CoCrMo brut d'usinage, SMATé 15 min et 25 min.

II.3.2.2 Etude d'homogénéité du traitement SMAT 15 min en surface par DRX de l'alliage CoCrMo

II.3.2.2 – a) Etude d'homogénéité en surface par DRX

Afin d'étudier les transformations de phase induites par le SMAT une analyse par DRX de l'homogénéité de la surface a été effectuée. Sur un disque de CoCrMo de 50 cm de diamètre, ayant subi un traitement SMAT de 15 min, l'analyse de DRX en 3 points comme présentée sur la Figure II-11 a été effectuée afin d'avoir une analyse quasi complète de la surface du disque. Les résultats obtenus sur la Figure II-12, montrent qu'après un SMAT de 15 min on obtient un matériau quasi homogène en surface. Le rapport d'intensité de diffraction entre le maximum et le minimum est inférieur à 2. Ce qui montre que les variations des pics des phases CFC et HC observées après SMAT de 15 min ne seraient pas dûs à une hétérogénéité de la surface.

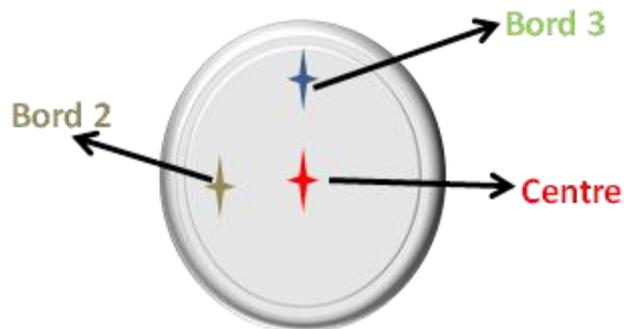


Figure II- 29: analyses de DRX en 3 points de la surface du disque de CoCrMo

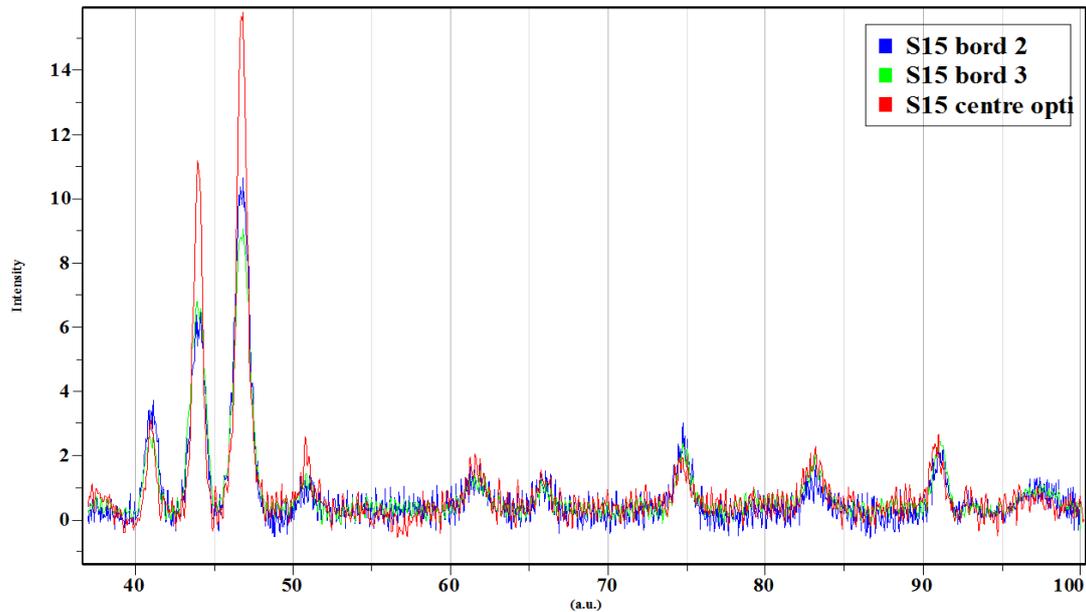


Figure II-30: Diffractogrammes de l'alliage CoCr après SMAT 15 min en différents points du disque.

II.3.2.2 – b) Mesures de textures sur CoCrMo après SMAT 15 min

Pour compléter l'étude sur l'homogénéité de la surface de l'alliage CoCrMo après SMAT 15 min, des mesures de textures ont été réalisées.

Une texture cristallographique se définit comme étant une orientation préférentielle des axes cristallographiques des grains au sein d'un matériau. Afin de déterminer l'orientation des grains, la technique la plus courante est la DRX (voir annexe 4). Le principe de mesure repose sur « la méthode de réflexion de Schultz »[74]. Cette analyse consiste à mesurer l'intensité des pics diffractés pour une famille de plans cristallographiques dans toutes les directions, et à en donner une représentation bidimensionnelle (Figure II- de pôles).

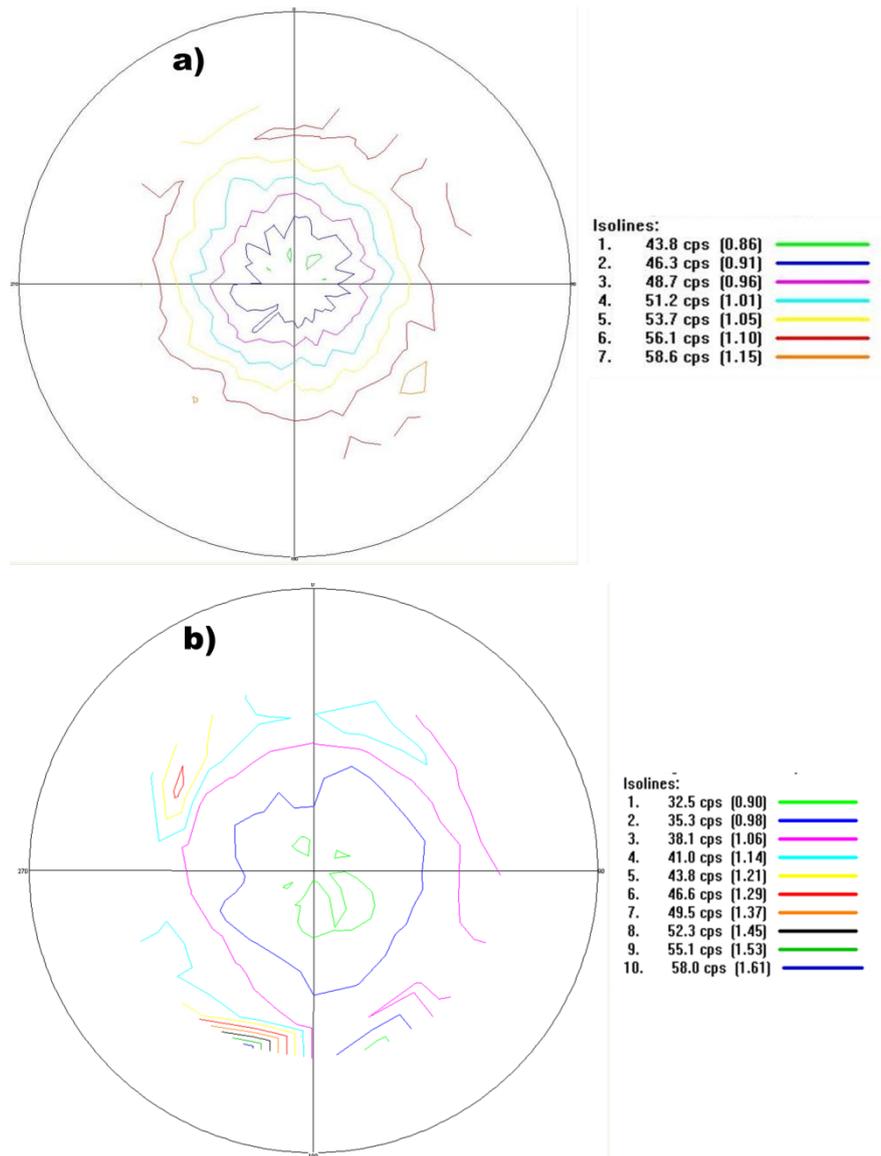


Figure II- 31: Figure II- de pôle [111] de la phase CFC- α pour l'alliage CoCrMo : a) échantillon brut poli ; b) échantillon SMATé 15 min

Durant les mesures de textures sur le CoCrMo avant et après traitement SMAT 15 min, nous avons utilisé une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA avec un rayonnement monochromatique de Cu. Les mesures ont été effectuées sur une gamme étroite de 2θ , typiquement entre 42° et 46° . Le pas était de 5° pour l'angle φ (entre 0° et 360°) et pour l'angle ψ (entre 0° et 90°). Le temps de comptage par pas était de 1 seconde. La figure II- de pôles

(111) déterminée pour la phase γ (cfc) de l'alliage CoCrMo étudié est présentée sur la figure II-14. On remarque une distribution aléatoire de grains en surface de l'échantillon tant sur l'échantillon témoin que sur le SMATé 15 min. Nous pouvons donc conclure que le traitement SMAT ne génère pas de texture dans l'alliage CoCrMo. On peut donc confirmer que la variation de l'intensité des pics de diffraction observée en DRX était due à une transformation de phase et non à une orientation préférentielle des grains en surface.

II.3.3 Proportions volumiques de phases de l'alliage CoCrMo avant et après traitement SMAT

Les résultats obtenus par DRX sur le CoCrMo après SMAT ont montré une augmentation de l'intensité de pics de la phase ϵ et une diminution de la phase γ . Pour calculer les proportions volumiques de chacune des phases, deux méthodes de calculs ont été utilisées. La première méthode a été proposée par A.K. De [75] ; elle repose sur une équation tenant compte du nombre total de pics de diffraction des deux phases, de l'intensité de ces pics et d'un facteur matériau noté R.

$$V_{\epsilon} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\epsilon}^j}{R_{\epsilon}^j}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\gamma}^j}{R_{\gamma}^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\epsilon}^j}{R_{\epsilon}^j}}$$

Équation 2

$$R = \frac{1}{V^2} = \left[|F^2| p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta} \right) \right] e^{-2M}$$

Avec n : nombre de pics de diffractions ; I : intensité intégrée pour chaque plan de diffraction ; R : facteur du matériau ; V_{\square} : fraction volumique de la martensite ; V : volume de la maille ; F : facteur de structure ; e^{-2M} : facteur de température ; P : multiplicité

La deuxième méthode [76] prend en compte uniquement deux pics les plus intenses de chacune des phases comme le fait apparaître l'équation 2 :

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1}{4} \times \frac{1,85}{0,27} \times \frac{I(111)cfc}{I(101)hc} \quad \text{Équation 3}$$

Avec $\frac{I(111)}{I(101)} = \frac{\textit{intensité intégrée}(111)cfc}{\textit{intensité intégrée}(101)hc}$ et x = fraction volumique de la phase

Les résultats de proportions volumiques de phase obtenus grâce aux deux méthodes sont présentés dans le Tableau II- 4. Les plans (100), (101), (102) de la phase ϵ et les plans (111) et (200) de la phase γ ont été utilisés pour calculer les proportions volumiques de phases. La méthode de calcul 1 montre une variation de la proportion volumique de la phase ϵ allant de 39,2% à 58,7% entre l'échantillon brut et le SMATé 15 min. On observe donc, une augmentation de la proportion de martensite de 20% entre le SMAT 5 min et le SMAT 15 min et une augmentation de 5% entre le SMAT 15 min et le SMAT 25 min. Le taux d'augmentation de la proportion de martensite ente le SMAT 15 min et le SMAT 25 min montre qu'on ait atteint un seuil de saturation en extrême surface comme évoqué lors des mesures de dureté.

La deuxième méthode nous donne une augmentation d'environ 80% de la proportion volumique de la phase HC. Ce grand décalage des deux méthodes de calcul sur le pourcentage de formation de la martensite s'explique par la différence du nombre de pics considéré. Cependant ces deux méthodes montrent que le traitement SMAT induit une transformation martensitique en surface de l'alliage CoCrMo. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par X. Wu sur du Cobalt pur ayant subi un traitement SMAT [77]. En plus d'être responsable de l'augmentation de la dureté de l'alliage CoCrMo, la transformation martensitique pourrait aussi engendrer des contraintes dans le Co. Ceci a été démontré par les études menées par Ping Huanget al. [78]. Il a été montré par Rabinowicz que les métaux possédant une phase hexagonale compacte présenteraient un taux de friction plus faible (environ 30%) comparés aux métaux constitués d'une phase cubique à face centrées (CFC) [79]. On pourrait peut-être s'attendre à une amélioration des propriétés d'usure de l'alliage CoCrMo après SMAT vue le taux de martensite induit.

Tableau II- 3: Calculs de la Proportions volumiques des phases HC et CFC avant et après traitement SMAT de l'alliage CoCrMo

Echantillons de CoCrMo	Méthode 1	Méthode 2
	Variation par rapport au brut d'usinage poli	
	% HC	%HC
Brut d'usinage poli	39,2	12,7
Smat 5 min	38,3	72,2
Smat 15 min	58,7	89,0
Smat 25 min	63,3	91,0

II.4 Observation microstructurale par MEB/FEG

Afin de comparer l'influence des différents temps de traitement SMAT sur la microstructure de l'alliage CoCrMo, la microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB FEG) a été utilisée.

L'observation des grains par MEB FEG nécessite une étape de préparation de l'échantillon. Pour cela, une technique de préparation développée au LISM pour les observations au MEB a été utilisée : le polissage ionique ou le polissage par bombardement d'ions.

Le polissage ionique est une technique de préparation des échantillons pour observation microstructurale, son principe consiste à bombarder des ions de quelques kV sous forme de faisceau d'ions dont la densité de courant est une gaussienne ; ce faisceau d'ions est dirigé sur la zone à polir ou à amincir. Les gaz utilisés durant ce processus sont habituellement des gaz neutres. Dans cette étude, le gaz utilisé a été de l'argon. Cette technique de préparation se démarque de la méthode classique qui est l'attaque chimique consistant à attaquer la surface des métaux avec des acides forts dans le but de révéler la microstructure. Une comparaison entre le polissage ionique et l'attaque chimique a été faite par Y. Pi [80] sur plusieurs matériaux. Au travers de ces études, Y. Pi a conclu que le polissage ionique constitue une meilleure

alternative à l'attaque chimique pour préserver la microstructure d'un matériau et pour révéler les grains ainsi que les macles et les défauts au sein du matériau.

II.4.1 Préparation des échantillons par polissage ionique

Avant d'effectuer le polissage ionique sur les échantillons, ils sont découpés en de taille adaptée au porte échantillon, puis enrobés dans de la résine de carbone et polis mécaniquement.

L'étape de découpage des échantillons s'effectue à l'aide d'une tronçonneuse Buchler série Isomet 1000. Les échantillons découpés en coupe transverse et disposés face traitée contre face traitée sont enrobés à froid à l'aide d'une résine en carbone ; les deux faces traitées sont collées à l'aide d'une colle conductrice à base d'argent. Une description schématique de la préparation des échantillons est représentée sur la Figure II-14. Après enrobage de l'échantillon, s'ensuit l'étape de polissage mécanique dont les différentes étapes sont identiques à celles utilisées pour la préparation du CoCrMo aux mesures de dureté.

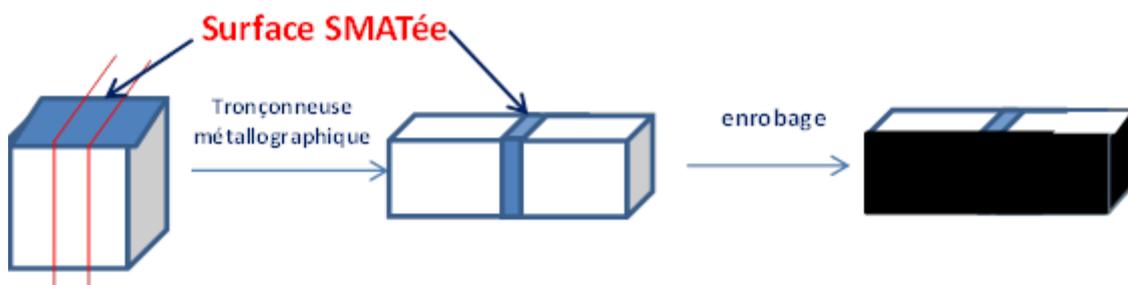


Figure II- 32: Préparation mécanique avant polissage ionique.

Pour la réalisation du polissage ionique, il est important de trouver les paramètres de la polisseuse ionique permettant de révéler la microstructure du CoCrMo. L'appareil utilisé pour réaliser le polissage ionique a été un Leica EM RES101 Figure II-15. Cet appareil est constitué de deux canons, un porte-échantillon rotatif oscillant de 360° et d'une caméra d'observation. Le polissage ionique se déroule en trois phases :

- ❖ la phase cleaning qui est la phase de nettoyage de la surface de l'échantillon ;
- ❖ la phase levelling, consiste à définir la zone à polir de manière plus précise ;

- ❖ la phase contrast est celle pendant laquelle le bombardement des faisceaux est plus important pour pouvoir révéler les grains.

Chaque phase du polissage nécessite un réglage différent des canons, de la vitesse de rotation de l'échantillon et de la durée du polissage comme le montre la Figure II-17. Entre chaque phase un temps de repos minimum de 15 min est nécessaire pour refroidir l'échantillon. Le gaz d'argon neutre a été utilisé lors du polissage ionique. Durant la phase contraste, des observations de la microstructure de l'échantillon sont effectuées au microscope optique pour mieux définir la durée du traitement. Les différents paramètres utilisés lors de ces étapes de polissage sont donnés dans le Tableau II- 5.



Figure II-33 :l'appareil polyvalent EM RES101 (Leica)

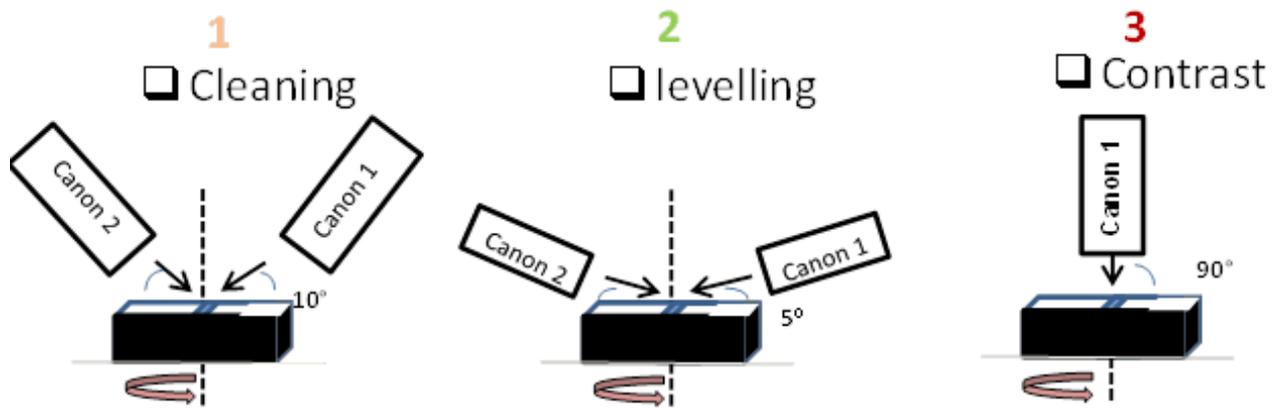


Figure II- 34 : Représentation du positionnement des canons selon l'étape du polissage ionique.

Tableau II- 4 : paramètres utilisés pour le polissage ionique

Etapes	Nombre de canon	Angle des canons	Rotation en vitesse	Courant	Tension	Durée
Cleaning	2	10°	1,5 rpm	2,0mA	4,0kV	15 mn * 2
Levelling	2	5°	1,5 rpm	2,2mA	6,0kV	15 mn * 2
Constrast	1	90°	1,5 rpm	2,2mA	6,0kV	10 mn * 3

II.4.2 Résultats et conclusion

La Figure II- 17 représente la microstructure de l'alliage CoCrMo avant traitement SMAT. Cette image a été obtenue par MEB/FEG ; elle révèle une structure avec de gros et de petits grains. La plus grosse taille de grains est d'environ 13 μm en moyenne comparable à la taille de grains donnée par le fournisseur dans la fiche technique de l'alliage CoCrMo F1537. On observe aussi la présence des macles unidirectionnelles sur certains grains. Ces macles peuvent être dues au traitement thermique qu'a subi l'alliage lors de son élaboration. Les Figures II-(18 à 21) montrent la microstructure de l'alliage CoCrMo après différents temps de traitement SMAT.

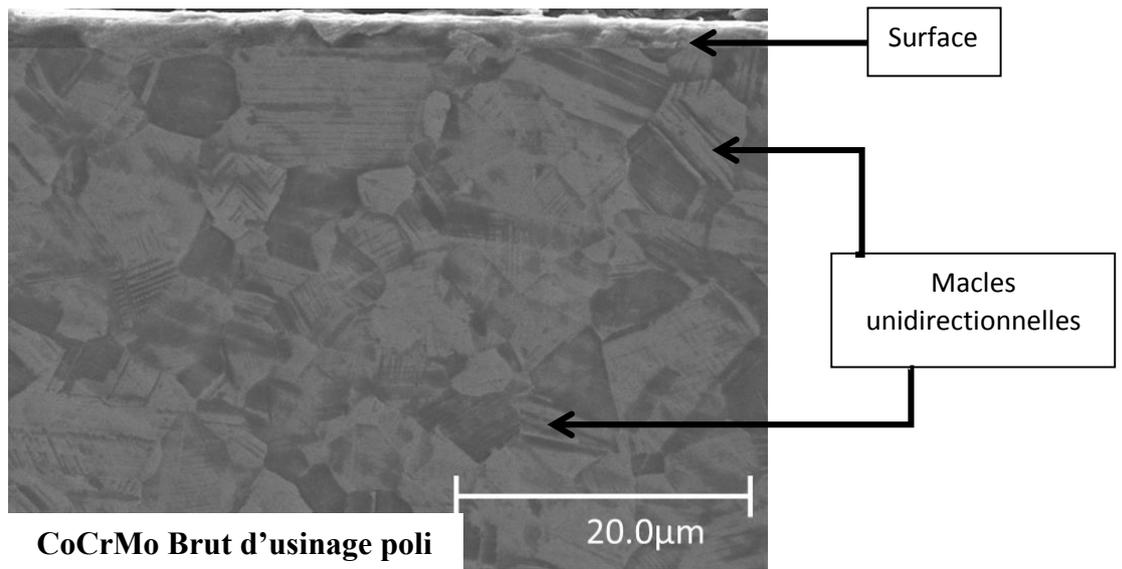


Figure II- 35 : Microstructure de l'alliage CoCrMo brut d'usinage poli obtenue par MEB/FEG.

Après le SMAT 5 min (S5), on n'observe pas de différence significative sur la microstructure comparée à celle de l'échantillon brut d'usinage poli. Le traitement SMAT de 5 min n'apporte aucun changement de microstructure à l'échelle macroscopique sur l'alliage CoCrMo.

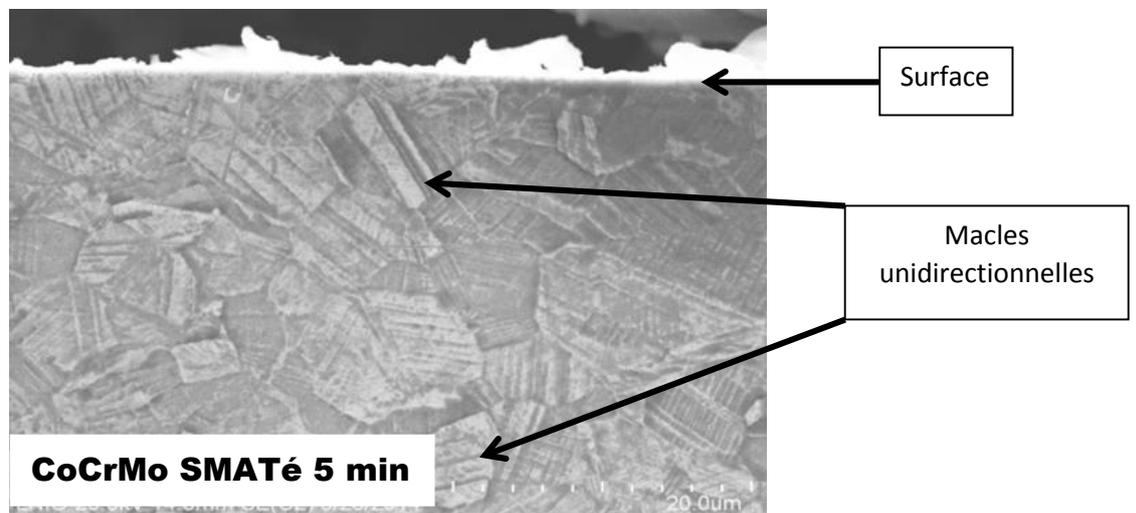


Figure II- 36 : Microstructure de l'alliage CoCrMo après SMAT 5 min obtenue par MEB/FEG

Cependant, des modifications de microstructure peuvent avoir lieu à l'échelle nanométrique ce qui expliquerait la légère augmentation de la dureté en extrême surface de l'échantillon S5 observé dans le paragraphe II.3.1.2.

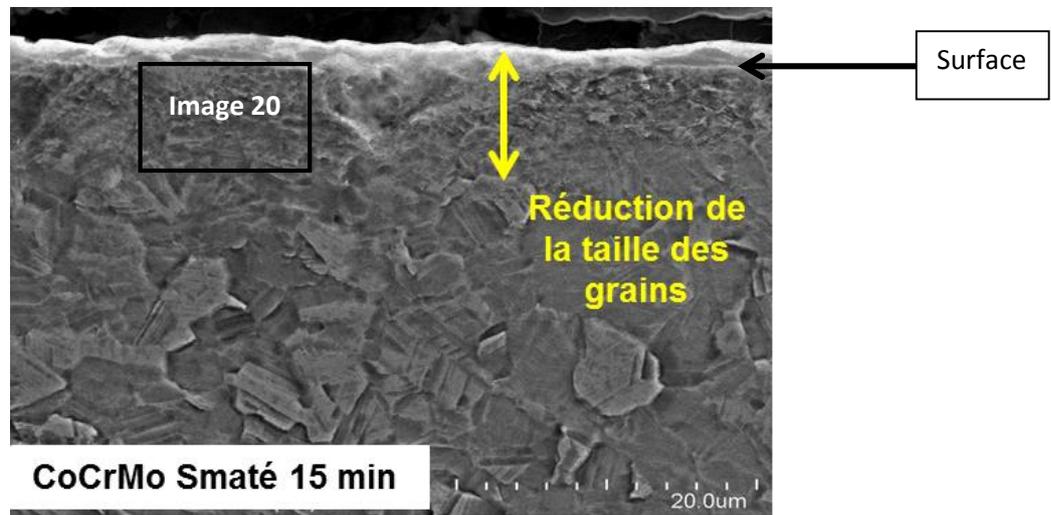


Figure II- 37 : Microstructure de l'alliage CoCrMo après SMAT 15 min obtenue par MEB/FEG.

Après le traitement SMAT 15 min (S15), la figure II-18 montre une diminution considérable de la taille des grains et une augmentation du nombre de macles multidirectionnelles. Le phénomène de maclage s'observe généralement dans les cristaux donc le nombre de systèmes de glissement est réduit. Or, les résultats de DRX ont montré une dominance de la phase HC au sein du S15 ceci explique l'augmentation du phénomène de maclage observée. Ces phénomènes de maclage auraient une influence sur l'augmentation de la dureté du S15 observé au début de ce chapitre.

La figure II-19 montre également une zone fortement écrouie en extrême surface du S15. Un zoom de cette zone a été réalisé sur la Figure II- 20. Sur cette figure, les joints de grains ne sont pas observables et ceci sur une profondeur d'environ 7 μm montrant la présence des grains de petite taille. Cette diminution considérable de la taille des grains observée en S15 est due à l'impact répété des billes. Cependant, ces résultats de microstructure observés au MEB/FEG ne permettent pas d'accéder à la taille des grains en extrême surface de l'échantillon S15. De ce fait, une conclusion d'un phénomène de nanocristallisation en surface ne peut être évoquée. Il apparaît cependant que l'augmentation d'un temps de traitement de 10 min à une influence sur la taille de grains de l'alliage CoCrMo S5. Une analyse plus approfondie en MET et

EBS/TKD a été nécessaire pour obtenir d'amples informations sur la microstructure après traitement SMAT 15 min sur l'alliage CoCrMo. Ces études complémentaires ont été développées au chapitre III.

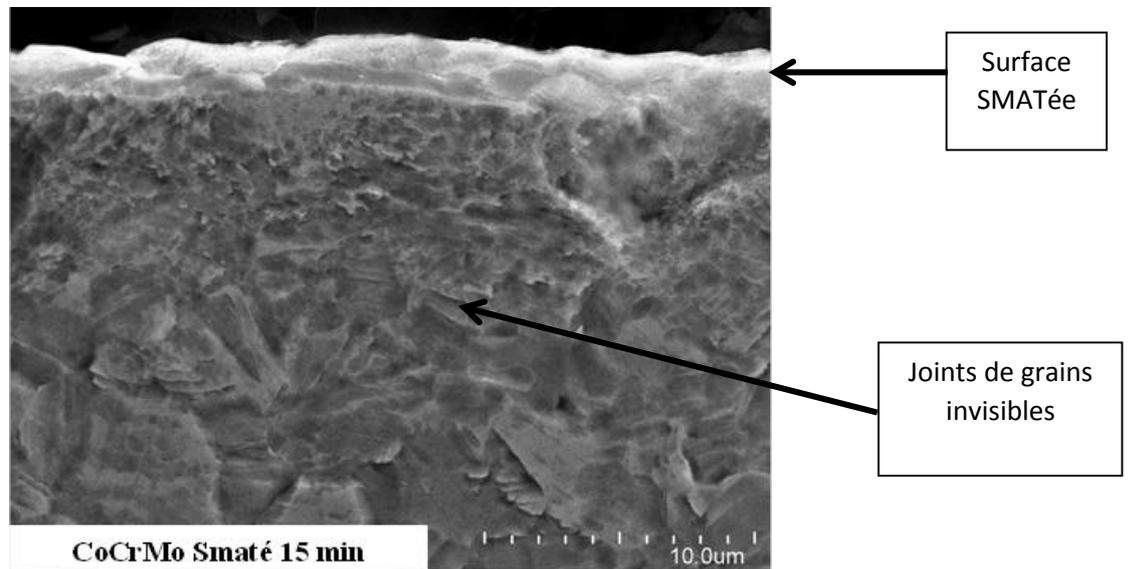


Figure II-38 : Zoom de la zone de 7 μm présentant un raffinement de grains de l'alliage CoCrMo SMATé 15 min

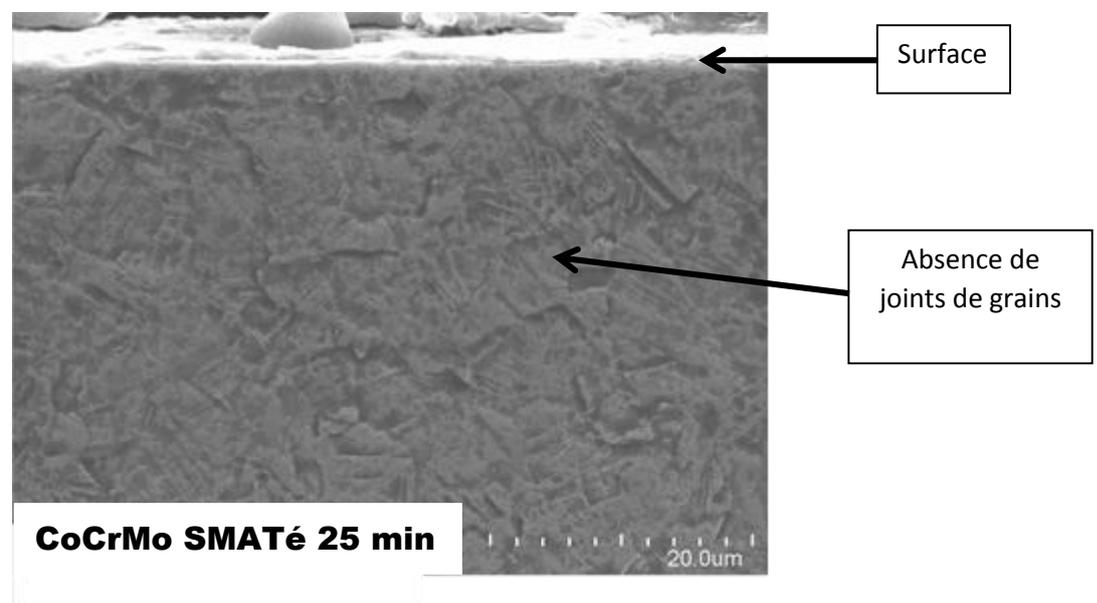


Figure II-39 : Microstructure de l'alliage CoCrMo après SMAT 25 min obtenue par MEB/FEG

La figure II-21 présente la microstructure de l'alliage CoCrMo SMATé 25 min (S25). On observe une réduction considérable de la taille de grains en surface sur une profondeur de plus de 20 μm et une différence remarquable de la taille des grains entre l'échantillon S25 et les échantillons S5 et S15. Ce raffinement de la taille des grains due à l'augmentation du temps de traitement conduit à une accumulation des défauts. Conformément à la loi de Hall-Petch on s'attendrait à avoir une dureté sur le SMAT 25 plus grande que celle du SMAT 15, ce qui n'a pas été observé. L'hypothèse d'un seuil de saturation autour de 25 min de traitement SMAT sur le CoCrMo est donc envisageable.

II.5 : Conclusion

Après comparaison des trois temps de traitement SMAT, les résultats montrent une augmentation des paramètres de rugosité particulièrement un Ra variant du centième de micron sur l'échantillon témoin à 0.8 μm après traitement SMAT de 25 min. Pour les mesures de dureté, les résultats obtenus par micro et nano-indentation ont montré une augmentation de la dureté de plus 30% après traitement SMAT. Cependant, il a été relevé que l'évolution de la dureté n'est pas proportionnelle au temps de traitement SMAT ; une faible augmentation de la dureté d'environ 5% a été obtenue entre le SMATé 15 min et le SMAT 25 min alors que les observations microstructurales de ces deux conditions présentent une grande différence au niveau de la taille des grains ; la microstructure du S25 présente des grains de plus petite taille et sur une plus grande profondeur par rapport à celle du S15.

Les analyses par DRX ont montré une transformation martensitique au sein de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT. De plus, le calcul des proportions volumiques de phases a montré une augmentation de la proportion de martensite d'environ 20% entre le SMAT 5 min et le SMAT 15 min et une augmentation d'environ 5% entre le SMAT 15 min et le SMAT 25 min. Une fois de plus le taux d'augmentation de la proportion de martensite n'est pas linéaire par rapport au temps de traitement SMAT. L'hypothèse d'un seuil de saturation en extrême surface de l'alliage autour d'une durée de 25 min du traitement SMAT semble être l'explication la plus plausible. Ces résultats ont été complétés par les observations microstructurales des échantillons de CoCrMo avant et après traitement SMAT. Les images obtenues par MEB/FEG ont montré des grains de taille différentes sur l'échantillon brut poli et SMATé 15 min et une

zone fortement écrouie après SMAT 15 et 25 min. Une réduction considérable de la taille de grains a été clairement observée sur les échantillons S15 et S25.

Ces résultats montrent que le traitement SMAT conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo malgré une augmentation de la rugosité en surface qui n'est pas conforme à l'état de surface des implants orthopédiques. Cependant, en comparant le temps de traitement SMAT et les résultats obtenus après chaque temps, on remarque une meilleure performance après traitement 15 min. De ce fait, la suite de cette étude porte principalement sur les modifications que génère le traitement SMAT 15 min sur l'alliage CoCrMo.

**CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DU CoCrMo APRÈS
OPTIMISATION DU TEMPS DE TRAITEMENT SMAT**

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DU CoCrMo APRÈS OPTIMISATION DU TEMPS DE TRAITEMENT SMAT

III.1 Introduction

Cette partie permet d'étudier en profondeur l'influence qu'induisent les déformations plastiques générées lors du traitement SMAT 15 min sur les propriétés mécaniques et microstructurale de l'alliage CoCrMo. Dans un premier temps il a été question d'évaluer l'influence du traitement SMAT sur les contraintes résiduelles de l'alliage CoCrMo car les contraintes résiduelles ont une influence significative sur les propriétés d'usure et la corrosion des matériaux. Pour évaluer les contraintes résiduelles au sein de l'alliage CoCrMo, la méthode du trou incrémental a été utilisée avant et après SMAT. Sachant que le traitement SMAT influence la microstructure en extrême surface, il est important d'analyser l'évolution de la microstructure en extrême surface de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT. De ce fait, la deuxième partie de ce chapitre est axée sur une caractérisation plus approfondie de la microstructure de l'alliage CoCrMo par microscopie électronique à transmission (MET), par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) et par diffraction de kikuchi en transmission (TKD) afin de comprendre les mécanismes de déformation ayant conduit au raffinement des grains observés précédemment au MEB/FEG.

III.2 Evaluation des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental après nano-structuration par SMAT du CoCrMo

Les contraintes résiduelles sont des contraintes existant dans un matériau en l'absence de toute application de charge. Présentes dans la majorité des structures mécaniques, les contraintes résiduelles sont créées suite à un déséquilibre extérieures et intérieures d'un matériau qui peut survenir lors des processus de fabrication, des traitements de surfaces, des traitements thermiques ou des transformations volumiques de phases. Elles peuvent avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques des matériaux. On rencontre les contraintes résiduelles sur différents ordres :

- Les contraintes résiduelles du 1^{er} ordre : Elles sont encore appelées macro-contraintes et sont généralement observées dans le cœur d'un matériau et possèdent une échelle supérieure à la taille de grain du matériau.
- Les contraintes résiduelles du 2^{ème} ordre : Elles sont homogènes dans des domaines correspondant à un grain ou à une portion de grain pour des matériaux monophasés. Elles proviennent dans ce cas de la différence d'orientation cristalline entre grains voisins.
- Les contraintes résiduelles du 3^{ème} ordre : Elles sont hétérogènes dans des zones s'étendant sur quelques distances interatomiques. Elles sont associées en majorité aux déformations existant au voisinage des défauts cristallins.

Les contraintes du 2^{ème} ordre et du 3^{ème} ordre sont connues sous le nom de micro-contraintes.

De nos jours, les contraintes résiduelles sont généralement utilisées pour expliquer ou prévenir la défaillance des matériaux car ces dernières peuvent affecter de manière significative les propriétés mécaniques des matériaux avec un impact sur leur durée de vie, résistance à la corrosion et rupture fragile [81]. Des études ont montré que la résistance à la fatigue et à l'usure peut être augmentée sur plusieurs matériaux grâce à des traitements de surface ayant pour but de générer des contraintes résiduelles de compression à proximité de la surface. Cette couche superficielle qui présente des contraintes de compressions contribue à retarder les arrachements de matière ou retarde la croissance de la fissure en cas de frottement ou de chargement[82]. Ainsi, pour augmenter la résistance à la fatigue et à l'usure de l'alliage CoCrMo, le traitement SMAT aura pour but de générer des contraintes de compressions maximales proches de la surface grâce aux impacts répétés des billes.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour la mesure des contraintes résiduelles. Ces techniques sont regroupées en deux groupes : les techniques destructives et les techniques non destructives. Comme techniques destructives, on peut citer, la méthode du trou incrémental et la méthode de la courbure tant dis que pour les méthodes non destructives, on peut noter la méthode de diffraction des rayons X (DRX), la méthode ultrasonore ou encore la méthode électromagnétique.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode du trou incrémental et la diffraction des rayons X pour évaluer les contraintes résiduelles avant et après SMAT.

III.2.1 Description de la méthode du trou incrémental

La méthode du trou incrémental est une méthode très répandue et techniquement établie dans la norme standard ASTM E837 pour la détermination des contraintes résiduelles [83].

Cette méthode permet de mesurer les contraintes résiduelles à proximité de la surface du matériau en déterminant les amplitudes et les directions principales de contraintes résiduelles à l'emplacement du trou. Elle peut être résumée en trois parties :

- La relaxation des contraintes internes lors du perçage d'un trou à fond plat ;
- Les mesures des champs (déplacements et déformations) générés par la relaxation ; dans cette étude, ces mesures des champs sont faites à l'aide d'une rosette qui est relié à un extensomètre (figure III – 1) ;
- L'établissement des relations entre ces gradients de champs et les contraintes internes.

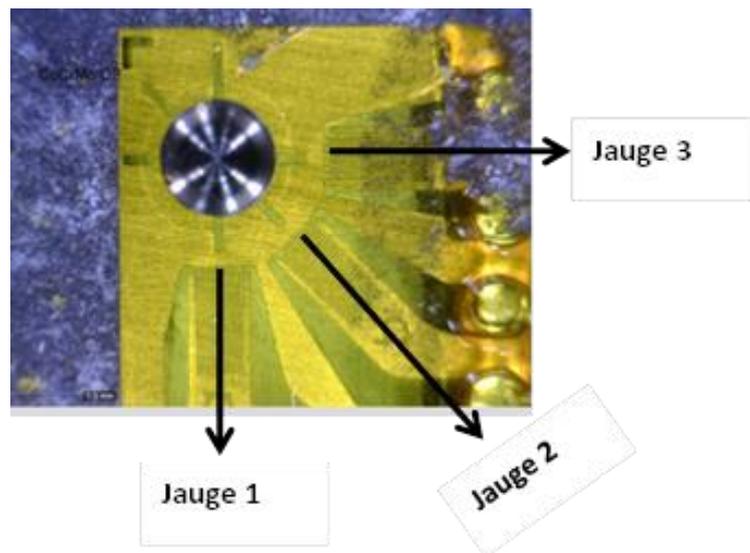


Figure III- 40: Rosette à 45°

Une description plus approfondie de la technique du trou incrémental est présentée dans l'annexe 5.

III.2.2 Résultats et discussions

Les rosettes utilisées durant les mesures de contraintes résiduelles sur l'alliage CoCrMo avant et après SMAT 15 min sont des rosettes à 45° de référence K-RY61 1.5/120k de marque HBM. Les contraintes résiduelles circonférentielle et radiale sont notées σ_{11} et σ_{22} . Et les directions radiales et circonférentielles utilisées lors du collage des rosettes sont représentées sur la figure III - 2.

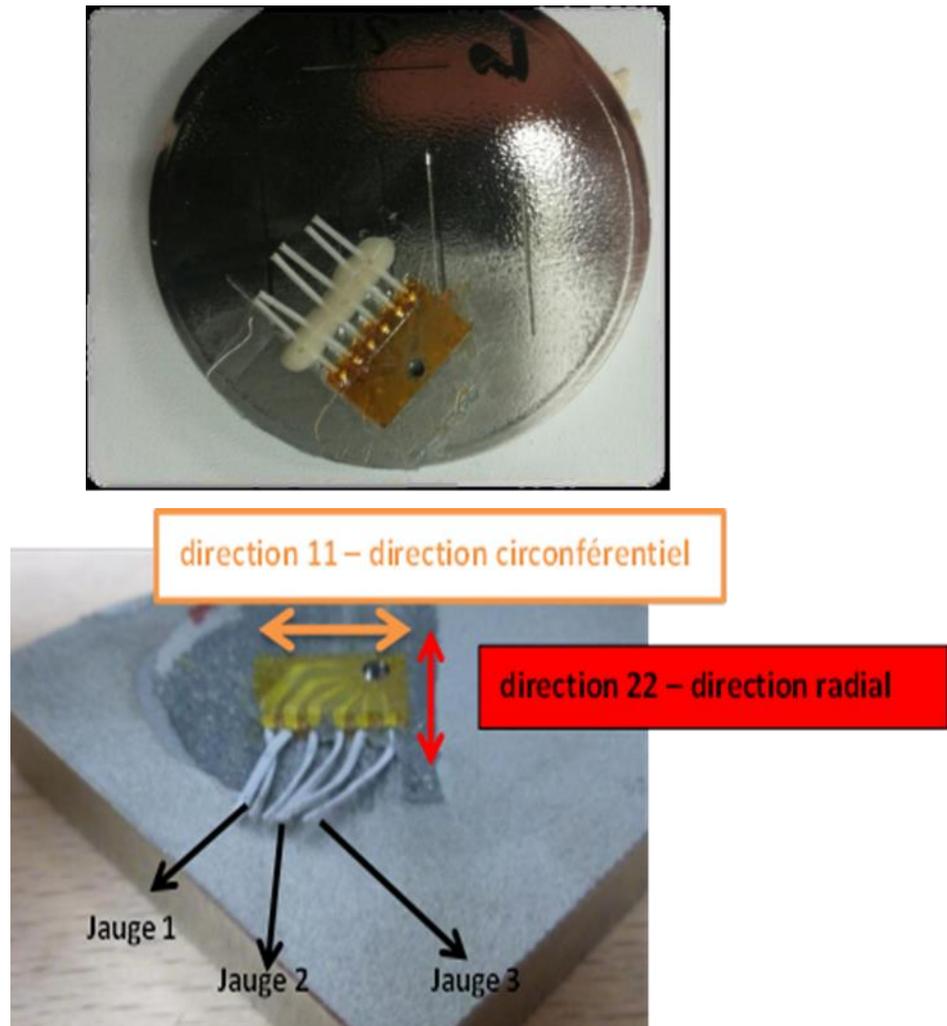


Figure III- 41: Collage de la rosette sur l'alliage CoCrMo.

La figure III -3 présente les profils de contraintes obtenus sur l'alliage CoCrMo brut d'usinage poli. En observant les résultats de ces profils de contraintes résiduelles en

profondeur, on constate que suivant les directions radiale et circonférentielle, on a ± 50 MPa, qui représente une valeur insignifiante pour conclure de la présence des contraintes résiduelles en compression ou en traction dans l'échantillon brut poli.

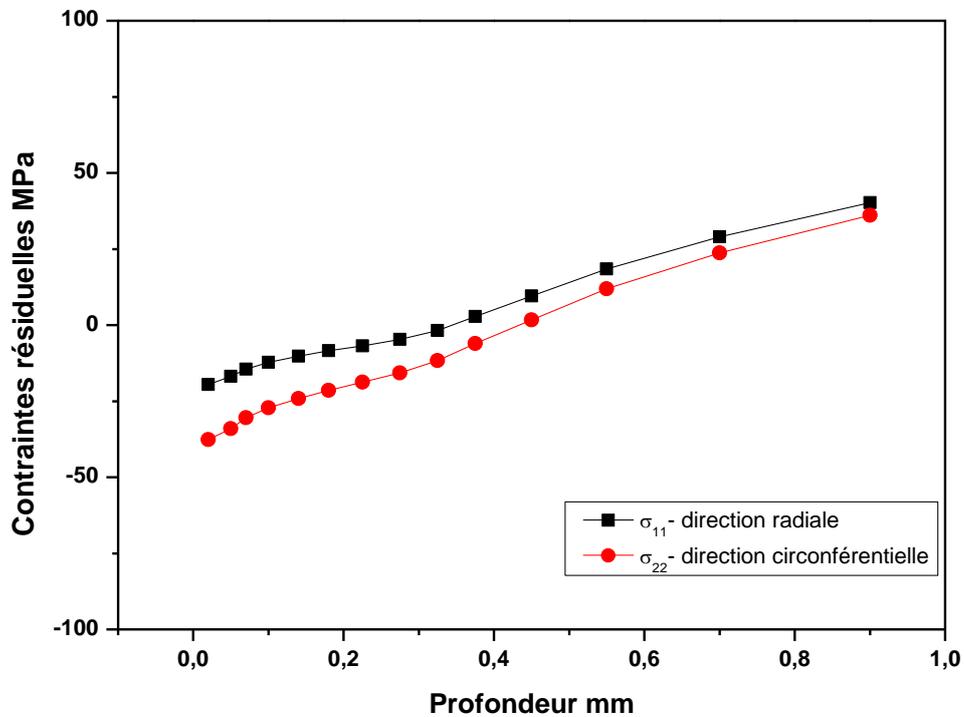


Figure III-42: Profils de contraintes résiduelles de l'alliage CoCrMo brut.

Après traitement SMAT de 15 min, les contraintes résiduelles présentées sur la figure III-4 montrent une zone en compression en surface et en sous-couche sur une profondeur d'environ 800 μ m. La contrainte maximale obtenue après SMAT 15 min est d'environ -900 MPa et ceci suivant les deux directions radiale et circonférentielle. Cette contrainte maximale est atteinte à 200 μ m de la surface SMATée.

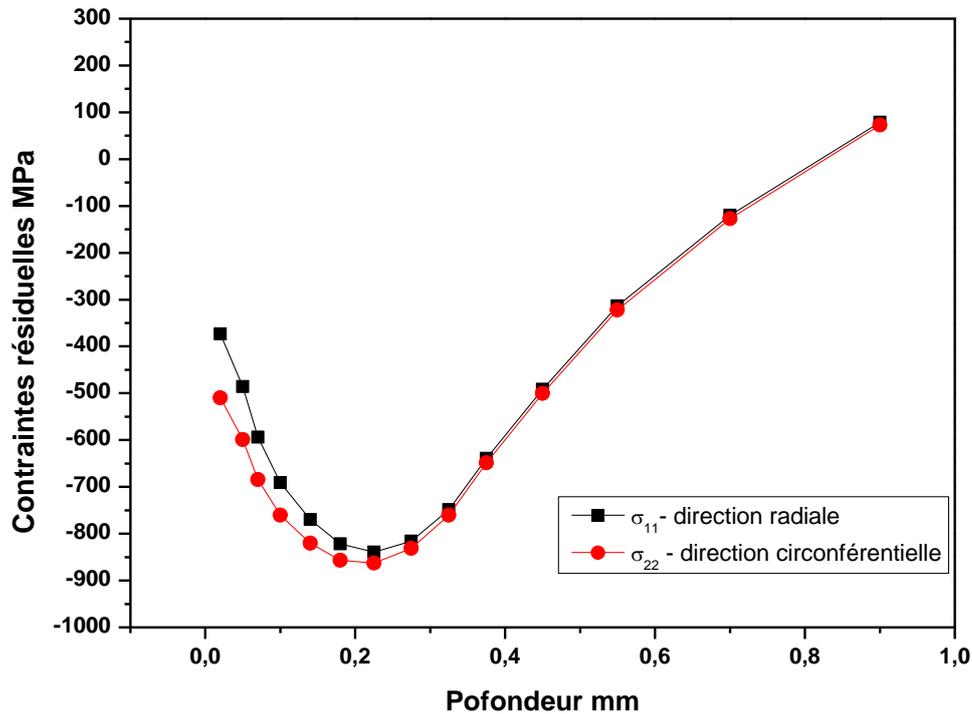


Figure III- 43 : Profils de contraintes résiduelles pour l'alliage CoCrMo après SMAT de 15 min.

Les superpositions des profils de contraintes résiduelles suivant les directions radiale et circonférentielle du CoCrMo avant et après SMAT 15 min sont présentées sur la figure III-5 ; ces profils montrent clairement l'influence du traitement SMAT sur les contraintes résiduelles de l'alliage CoCrMo. On pouvait s'attendre à ces résultats étant donné le fait que le traitement SMAT a pour but de générer suite aux impacts répétés des billes, une différence de déformations plastiques entre la surface et la sous-couche.

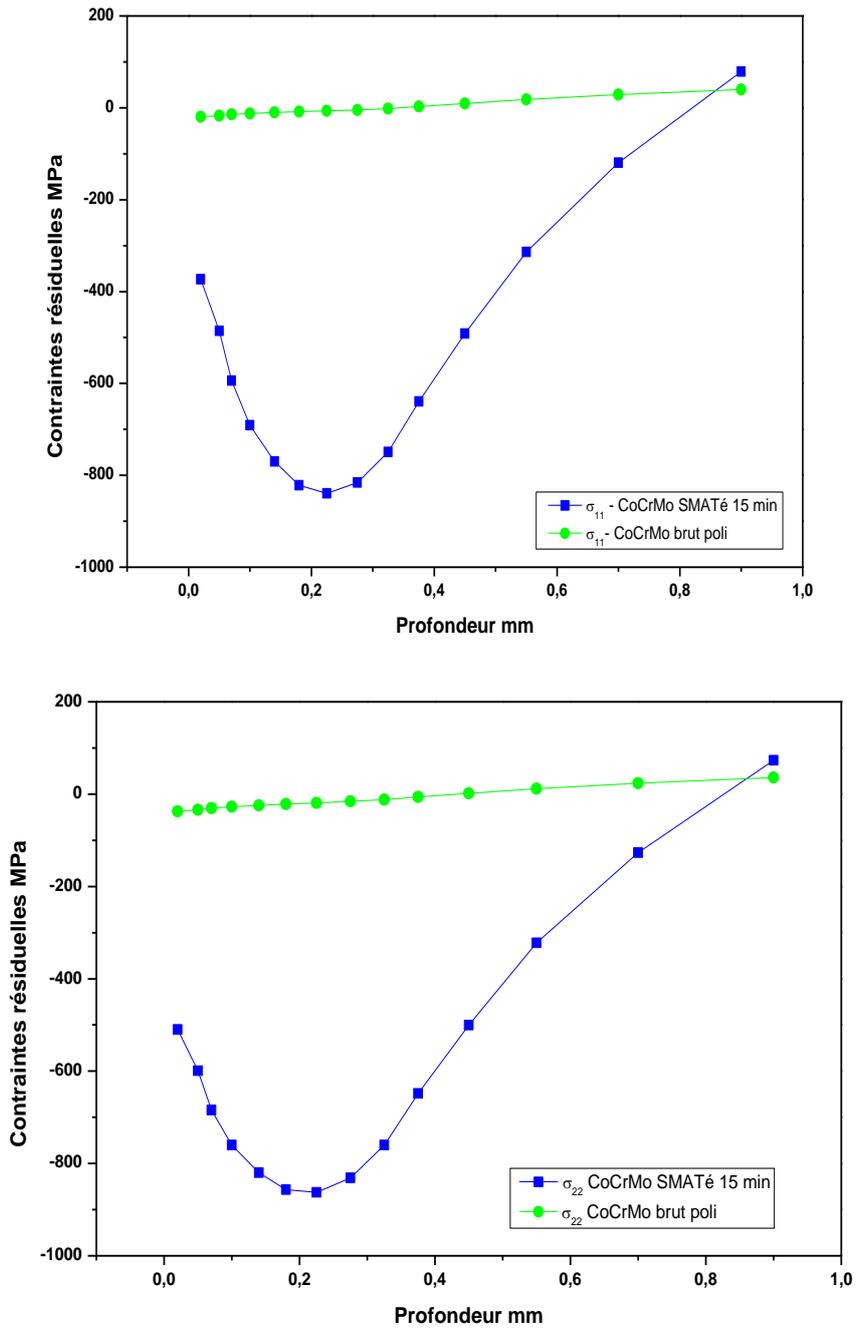


Figure III-44 : Superposition des profils de contraintes suivant les directions radiales et circonférentielles de l'alliage CoCrMo avant et après traitement SMAT durant 15 min.

III.3 Déformations plastiques générées par SMAT

Les propriétés des métaux et des alliages sont fortement influencées par leur microstructure qui peut être modifiée ou altérée par les compositions chimiques du matériau, des traitements thermiques ou par des déformations plastiques. La connaissance et la maîtrise de la déformation plastique permet de mieux décrire, interpréter et prédire le comportement d'un matériau ayant subi une opération de mise en forme, des traitements thermiques ou des essais de fatigue et d'usure. Connaître la microstructure d'un matériau permet à son tour d'accéder directement à sa texture morphologique et à sa texture cristallographique. En complément aux analyses DRX et MEB réalisées sur l'alliage CoCrMo avant et après SMAT 15 min et présentées dans le chapitre II, cette partie sera axée sur les analyses MET (Microscopie Electronique à Transmission), EBSD (Diffraction des Electrons Rétrodiffusés) et TKD (Diffraction Kikuchi en transmission) qui sont des techniques qui permettent de corrélérer la texture cristallographique à la microstructure ; elles permettent de caractériser localement et simultanément différents paramètres.

III.3.1 Analyses MET réalisées

Les analyses MET ont été réalisées au laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures(ICMN) de l'Université d'Orléans.

Les caractérisations par MET permettent de remonter à la morphologie, la structure et la composition chimique des échantillons à l'échelle atomique ; c'est une technique qui permet de compléter les analyses microstructurales effectuées au microscope électronique à balayage et au microscope optique. Dans le cadre de cette étude, le MET a permis d'analyser l'extrême surface proche de la zone impactée de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT afin de comprendre les différents mécanismes ayant conduits au raffinement des grains et à l'augmentation de la dureté et à la génération des contraintes résiduelles en compression dans l'alliage CoCrMo. Le principe des analyses au MET est présenté dans l'annexe 6. Il est important de savoir que pour une observation MET, l'échantillon à observer doit avoir une épaisseur très fine, souvent inférieure à 100 nm. L'étape de préparation des échantillons à observer au MET reste donc très importante car elle influe sur la qualité de l'image.

III.3.1.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour analyse MET peut-être divisée en plusieurs étapes comme le présente la figure III -6. Les principales étapes sont :

- Découpe des échantillons à la scie métallographique : les échantillons découpés sont collés face traitée contre face traitée à l'aide d'une colle pour former un sandwich et protéger les interfaces. Dans cette étude, la colle utilisée a été la M Bond 610.
- Polissage mécanique des échantillons préalablement collés : les deux côtés de l'échantillon sont polis mécaniquement à l'aide du papier abrasif en carbure de silicium SiC et de suspensions diamantées (en plusieurs granulométries) jusqu'à l'obtention d'une épaisseur inférieure à 50 μm . Afin d'obtenir un tel résultat, nous avons utilisé des papiers de SiC de taille allant de 1200 à 4000 et de suspensions diamantées allant jusqu'à 1 μm .
- Amincissement ionique : après polissage mécanique, les échantillons sont mis dans un amincisseur ionique afin de diminuer l'épaisseur jusqu'à apparition d'un trou au centre du sandwich. Les zones observables au MET seront les bords du trou car elles seront les plus amincies. Cette technique d'amincissement utilisée au LISM a conduit à des résultats satisfaisant sur plusieurs analyses [84].

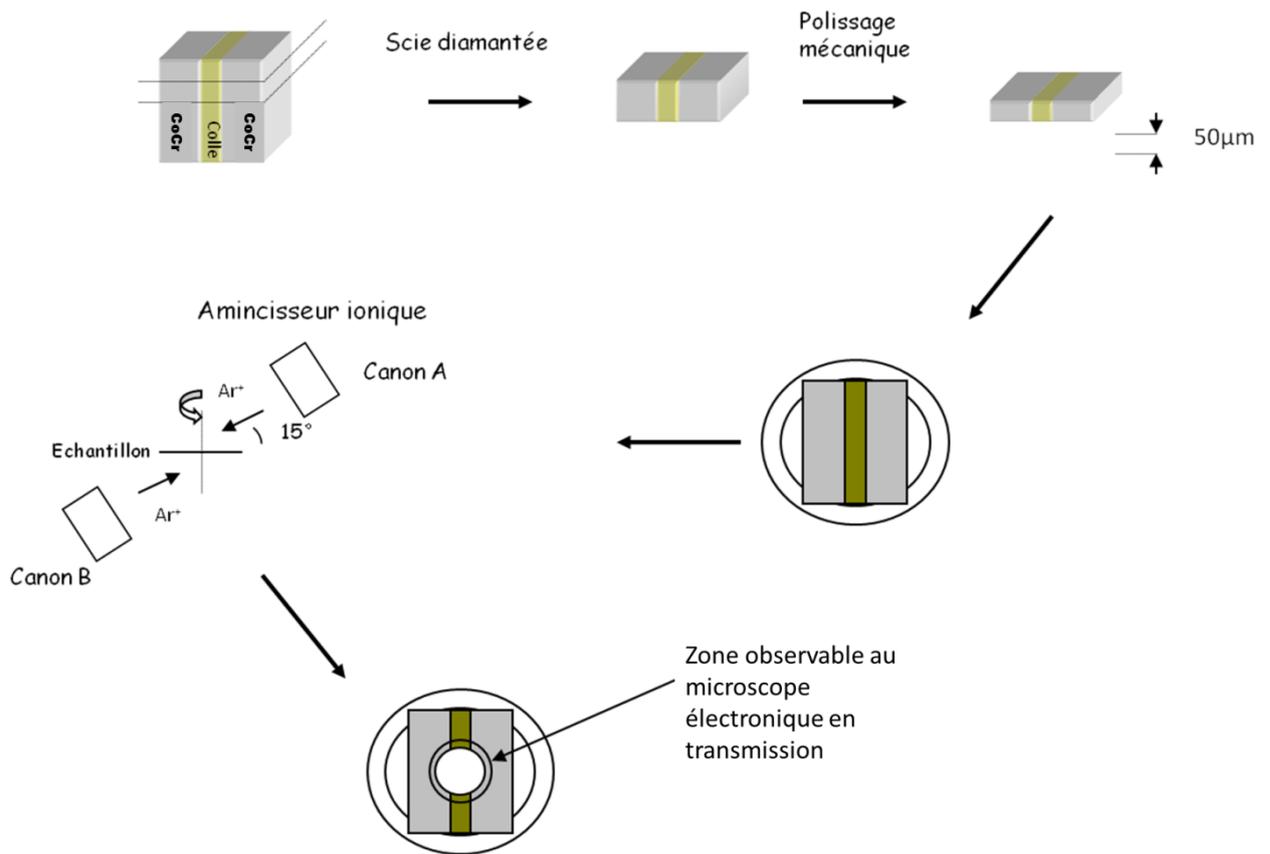


Figure III- 45 : Différentes étapes de préparation des échantillons pour les observations MET[84].

III.3.1.2 Résultats et discussions

Observation au MET d'une coupe transverse de l'alliage CoCrMo brut d'usage

L'observation de l'alliage CoCrMo brut d'usage par MET (figure III – 7) montre une microstructure initialement composée de gros et de petits grains, de taille moyenne d'environ 9 μm . On note également la présence de macles à l'intérieur des grains. Cette microstructure peut être générée lors de la mise en forme de l'alliage ; des observations similaires ont également été soulignées dans plusieurs références bibliographiques [85]–[87] montrant la présence de macles au sein de l'alliage CoCrMo brut sans aucun traitement quelconque. Les clichés de diffractions obtenus sur du CoCrMo brut sont également présentés sur la figure III - 7; Les analyses réalisées sur un ensemble de grains montrent une prédominance de la phase γ

au sein de l'échantillon brut. L'indexation de ces clichés indique une superposition des plans de glissement CFC- γ . Ces plans sont représentés par des points rouges sur la figure III – 7. Une deuxième phase notée phase HC- ϵ a également été identifiée. Il s'agit précisément du plan $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Elle est représentée sur la figure par des points jaunes. L'alliage CoCrMo présente donc une structure bi-phasique [25], [70], [88]. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie et confirment les résultats obtenus précédemment par DRX (chapitre II).

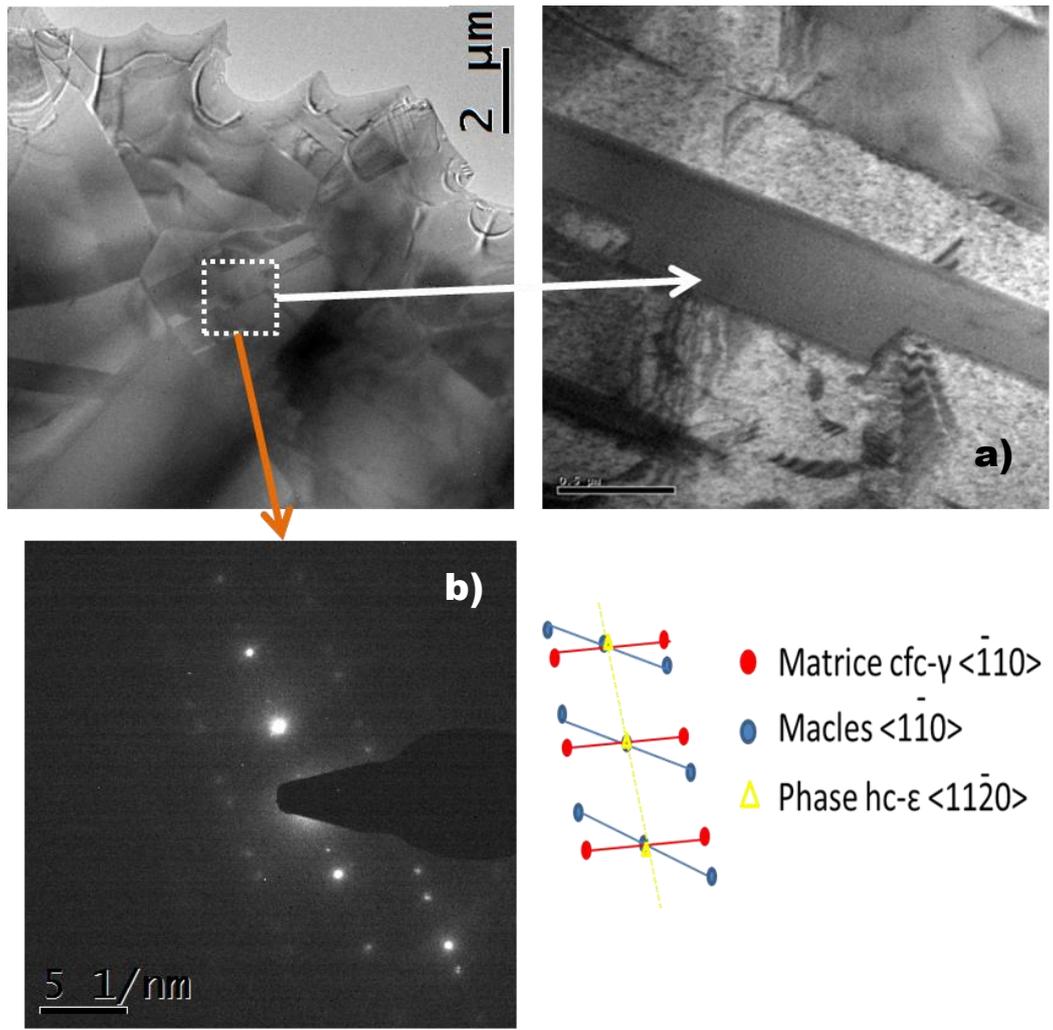


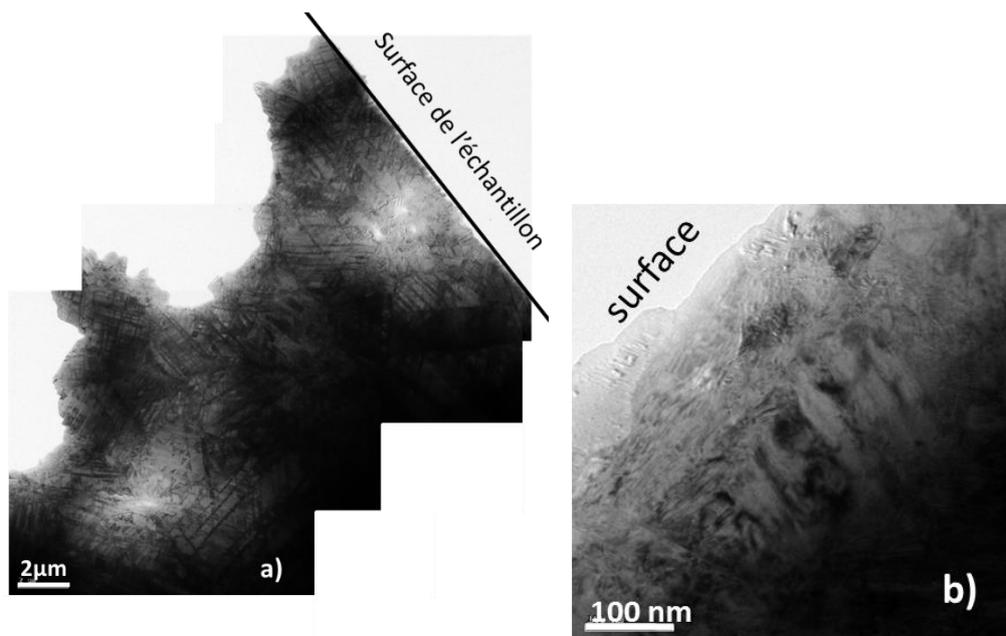
Figure III-46 : Observation MET de la microstructure de l'alliage CoCrMo Brut d'usage (a) ; cliché de diffraction présentant la présence de macles sur un grain CFC- γ et présence de la phase HC- ϵ (b).

Observation au MET d'une coupe transverse de l'alliage CoCrMo après un traitement SMAT de 15 minutes

Les analyses précédemment obtenues ont montré que l'alliage CoCrMo change de phase après 15 min de traitement SMAT. Une modification forte de la microstructure sur une profondeur d'environ 7 μm a été également observé. Afin de pouvoir comprendre les mécanismes de déformation induit lors du traitement de ce matériau par SMAT, une étude à différentes profondeurs de la surface impactée a été menée:

- Extrême surface : profondeur < 5 μm

La micrographie de la figure III - 8 obtenue par MET représente l'extrême surface du matériau traité. On peut voir un contraste montrant la présence de grains de tailles réduites mais aussi une microstructure fortement modifiée de l'alliage. Les clichés de diffractions obtenus proche de la surface impactée sur une zone d'environ 1 μm se présentent sous forme d'anneaux ; ces anneaux montrent la diffraction de plusieurs grains de taille inférieur à 1 μm . L'indexation de ces clichés indiquent la présence de la phase HC- ϵ majoritaire comme prévoyait les résultats obtenus par DRX (voir chapitre 2). A 3 μm de la surface impactée (figure III- 9), on remarque une forte destructuration de l'alliage dû à l'augmentation de contraintes durant le traitement.



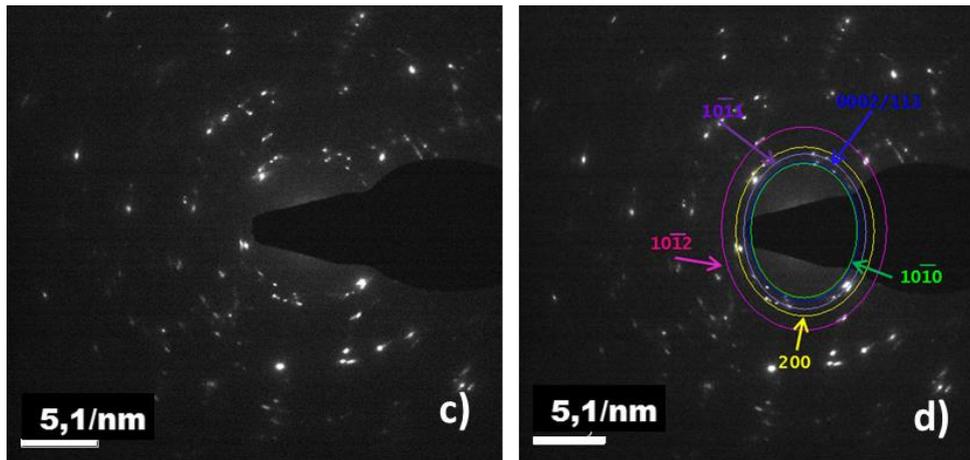


Figure III- 47 : a) Extrême surface de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT observée par MET ; b) zoom sur une zone proche de la surface impactée ; c) cliché de diffraction de la figure-b ; d) indexation du cliché de diffraction-c.

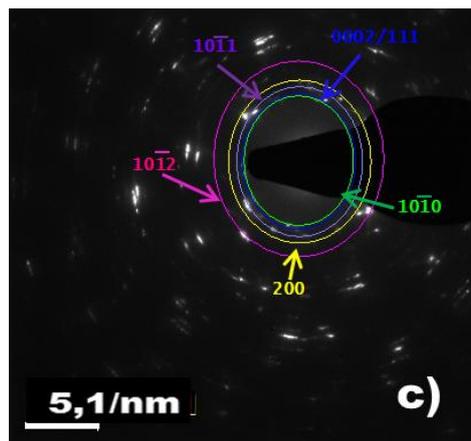
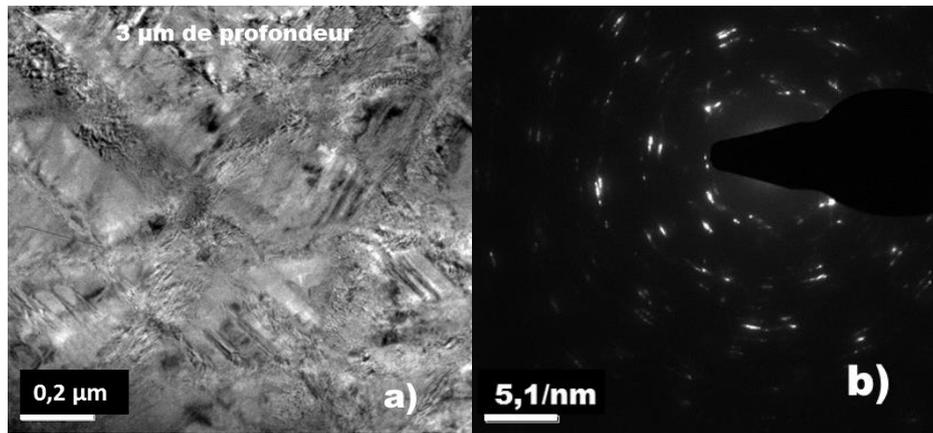


Figure III-48 : Déformations plastiques observées par MET de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT 15 min : a) image MET à 3 μm de la surface impactée par les billes ; b) et c) indexation du cliché de diffraction d'une zone de la figure (a).

- A 7 μm de la surface, les mécanismes de déformation semblent être discernables. L'image MET (figure III – 10) montre une microstructure sur laquelle on aperçoit l'intersection de deux macles de directions différentes de la martensite- ϵ , mais aussi un empilement des plans de glissement de la phase γ . La zone b montre un défaut d'empilement de la phase HC- ϵ . Les clichés de diffraction obtenus ont permis de remonter aux différents plans de glissement permettant les déformations plastiques dans l'alliage CoCrMo après SMAT. Les plans relevés sont : le plan $\{111\}$ pour la structure CFC- γ et $\{0001\}$, $\{1010\}$, $\{1011\}$ pour la HC- ϵ . Les déformations plastiques observées par glissements et maclages sont responsables de la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \epsilon$ et du raffinement des grains obtenu après SMAT sur l'alliage CoCrMo; elles conduisent également à une augmentation de la dureté du matériau en extrême surface comme observée précédemment lors des tests de dureté. Ces résultats obtenus sont comparables à ceux de la littérature particulièrement aux analyses du cobalt pur ayant subi un traitement SMAT [89]. Les déformations par maclage et glissements observées sur le CoCrMo s'apparentent à celles observées sur les aciers inoxydables car ces alliages possèdent une énergie de défaut d'empilements (EDE) très faible. L'EDE du CoCrMo est de l'ordre de 30 – 60 mJm^{-2} [85], [86], [90] ce qui peut expliquer ces mécanismes de déformations observés après SMAT contrairement aux phénomènes de dislocations rencontrés sur d'autres matériaux SMATés [91].

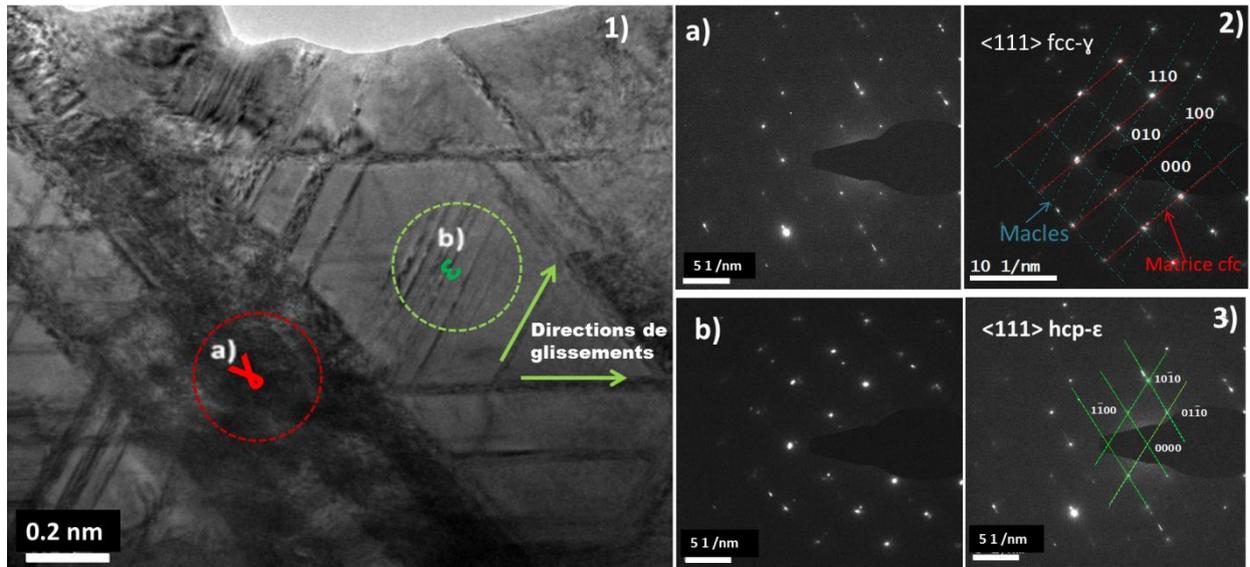


Figure III-49: Déformations plastiques observées par MET de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT 15 min : 1) image à 7 μm sous la surface impactée par les billes ; 2) indexation du cliché de diffraction de la zone (a) ; et 3) indexation du cliché de diffraction de la zone (b).

- A partir de 140 μm de profondeur, l'effet du SMAT commence à s'estomper. La micrographie obtenue par MET et présentée sur la figure III – 11, montre deux grains limités par un joints de grains. On observe sur ces grains un mécanisme de glissement de la phase CFC (figure III - 11-a) et une continuité de la transformation martensitique due au traitement SMAT (figure III - 11-b).

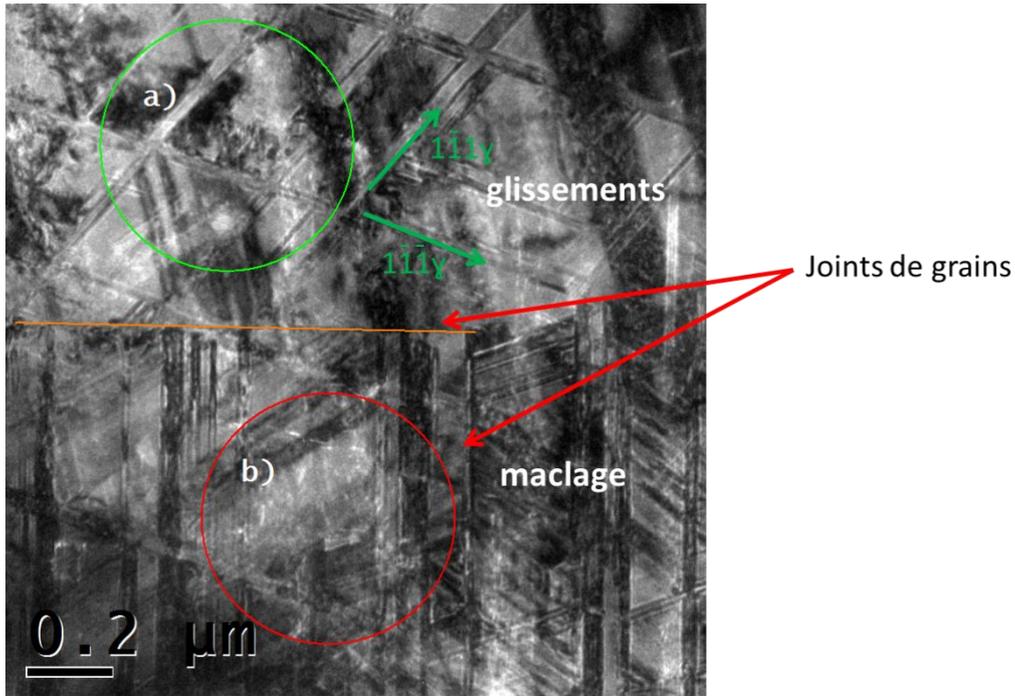


Figure III- 50 : Déformations plastiques observées par MET de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT à 140 μm de la surface impactée par les billes ; a) glissement de la phase CFC ; b) zone de maillage d'un grain CFC parent.

Les observations faites par MET ont permis de confirmer un raffinement des grains en extrême surface après traitement SMAT. La taille de grains en extrême surface n'a pas pu être déterminée à cause de la forte modification de la microstructure de l'alliage pendant le traitement dans cette zone. Les mécanismes conduisant à ce raffinement peuvent être attribués aux phénomènes de glissement et de maillage comme l'ont pu confirmer les micrographies et clichés de diffraction obtenus après analyse MET. Afin de compléter les études faites et de clôturer cette caractérisation microstructurale de l'effet du SMAT sur l'alliage CoCrMo, des observations ont été faites par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) /TKD (Diffraction Kikuchi en Transmission) en collaboration avec l'Université Sydney en Australie. Cette étude a été réalisée dans le but de quantifier la taille de grains générés durant 15 min du traitement SMAT et également d'analyser les phases présente et les mécanismes de déformation plastique.

III.3.2 Analyses EBSD et TKD

III.3.2.1 Principe des analyses EBSD et TKD

Les analyses EBSD (Diffraction des Electrons Rétrodiffusés ou Electron BackScatter Diffraction) permettent l'acquisition de clichés de diffraction de Kikuchi obtenus grâce à l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon à analyser ; les pseudo-bandes de Kikuchi caractérisent l'orientation du grain à analyser. Le principe de l'analyse par EBSD est détaillé dans l'annexe 7. Les analyses en EBSD permettent d'aboutir à : la visualisation de la microstructure avec l'orientation cristallographique de chaque grain, l'identification des phases présente, l'analyse de texture dans le matériau (analyse globale des orientations par des figures de pôles), l'étude locale des déformations et désorientations.

La TKD quant à elle est une méthode de diffraction d'électrons pour laquelle la résolution spatiale peut atteindre 3 nm. Par rapport à l'EBSD classique, la différence principale est le positionnement de l'échantillon. En effet, l'échantillon est moins incliné par rapport au faisceau incident d'électrons. La bonne résolution offerte par l'analyse TKD permet de révéler les nano-déformations pouvant avoir lieu dans le matériau, mais également permet de remonter à la taille et la désorientation des grains nanométriques. C'est une méthode complémentaire avec l'analyse par MET. Cependant l'analyse des échantillons en utilisant le MET peut-être problématique : les images de champ clairs ou sombres peuvent être difficile à interpréter en termes de taille des grains. Malgré le fait que les techniques de diffraction automatisées existent dans le MET, ils souffrent généralement de résolution angulaire par rapport à la méthode TKD.

Cette analyse par TKD nécessite donc des lames très minces afin de permettre la transmission de faisceau incident d'électrons. Les analyses par TKD couplée au MET permettent une analyse très complète de la microstructure d'un matériau [92]–[95].

III.3.2.2 Préparation des échantillons pour analyses EBSD et TKD

La technique de préparation des échantillons utilisée pour les analyses EBSD est la même que celle développée au chapitre 2 pour les observations FEG/MEB. On rappelle que les différentes étapes de cette préparation sont : le découpage à la scie métallographique, l'enrobage à froid en sandwich face traitée contre face traitée voir figure III- 12, le polissage mécanique sur différents papiers en SiC.



Figure III-51 : Echantillons préparés pour observation EBSD

La préparation des échantillons pour les analyses en TKD est plus délicate que celle en EBSD car celle-ci nécessite une certaine précision afin d'obtenir un échantillon laissant passer les électrons. Dans cette étude la préparation des lames minces a été faite par FIB (Focused ion beam). Cette technique est rapide, précise et efficace. Elle permet à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés, d'usiner une lame mince à épaisseur fine à l'intérieur d'un matériau. L'appareillage et le processus de découpe de la lame mince sont présentés en annexe 8.

III.3.2.3 Résultats et conclusion

Dans un premier temps, les analyses EBSD/TKD ont été faites sur l'échantillon témoin à savoir le CoCrMo brut poli à la brosse. La figure III – 13-(a) présente une cartographie EBSD de l'alliage CoCrMo brut d'usinage poli. Ce scan, de $200 \times 100 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,1 \mu\text{m}$, a été obtenu à l'aide de l'appareil Zeiss Ultra-plus SEM. Un taux d'indexation de 98,43% a été obtenu à l'issue du scan effectué. On remarque sur cette figure un nombre remarquable de macles préexistantes dans le matériau, ce qui a également été observé par MET. Cette figure permet de faire le lien entre la microstructure et l'orientation locale des grains. Le code couleurs de la cartographie est celui du triangle repérant la direction dans le repère du cristal cubique face centré.

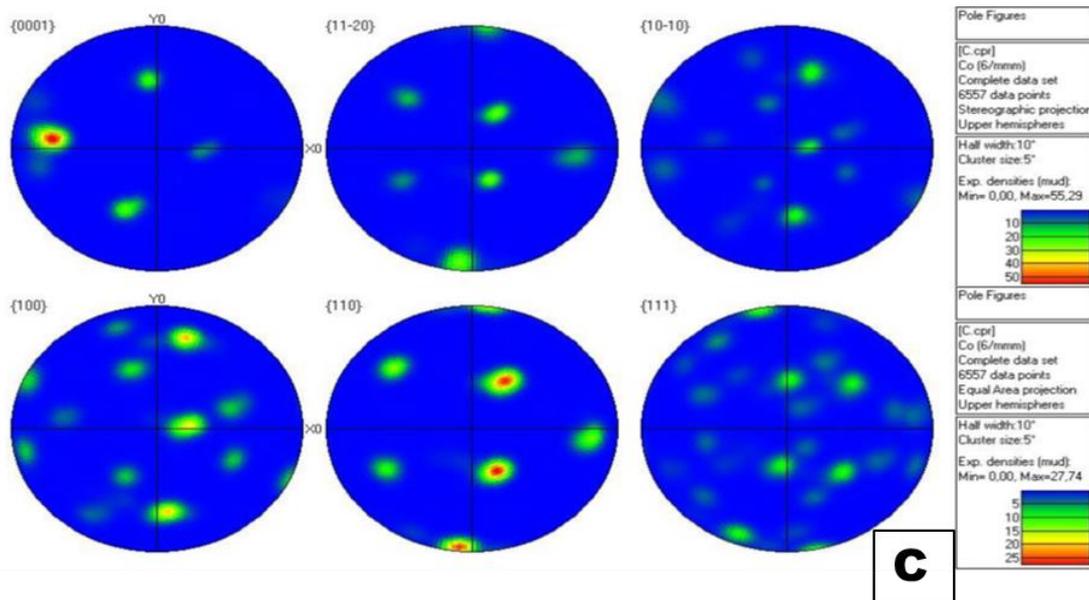
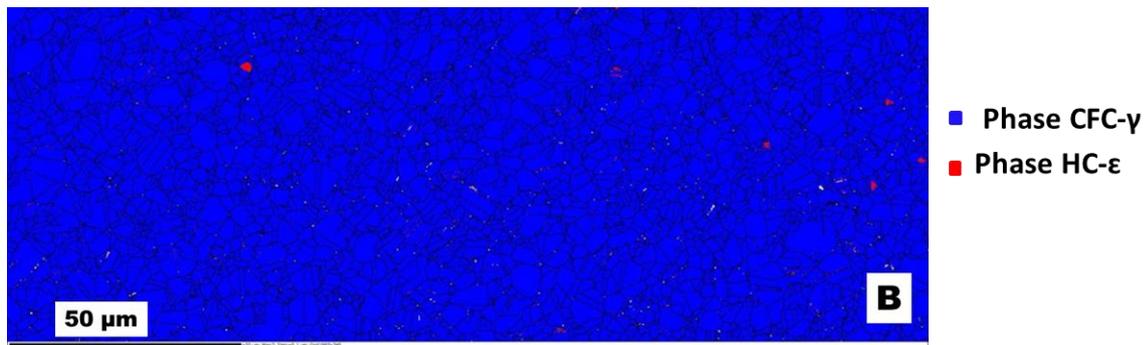
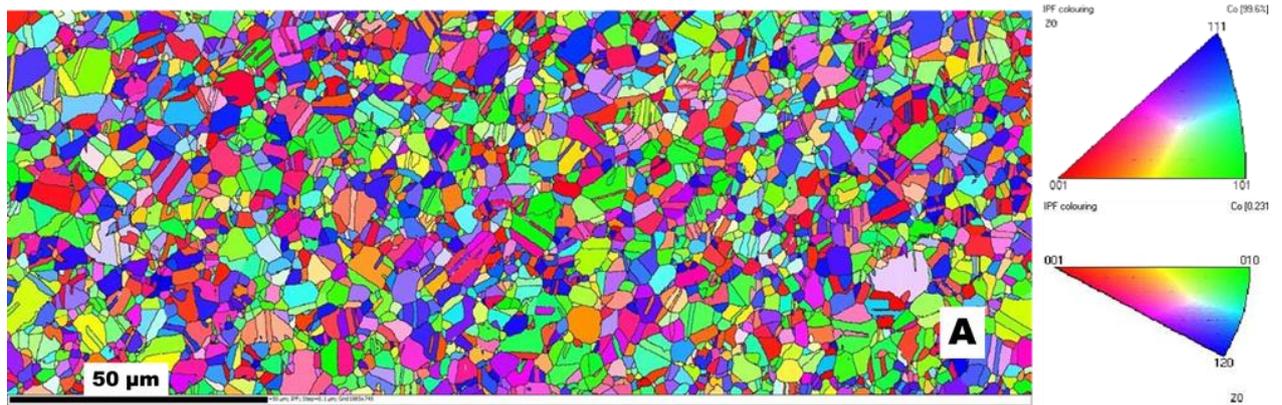
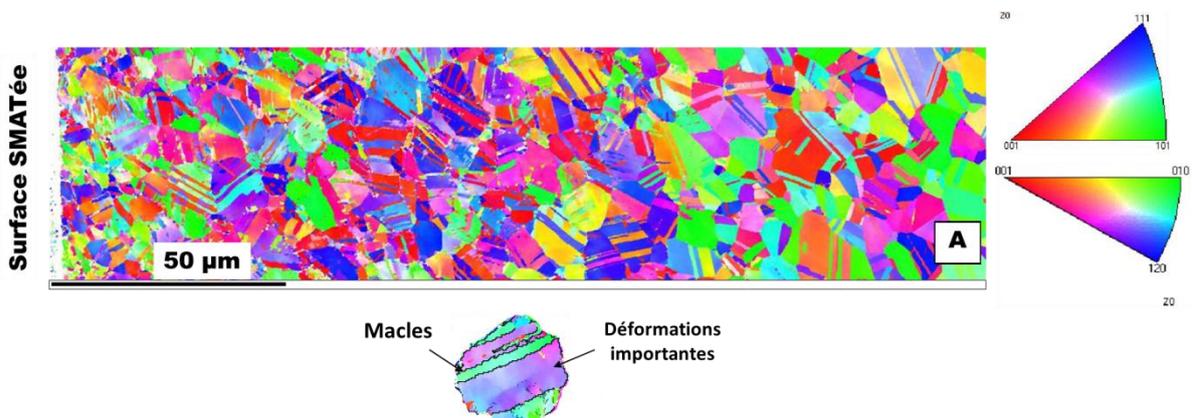


Figure III- 52 : Analyses EBSD de l'alliage CoCrMo brut d'usinage : (A) figure de pôle inverse (barre d'échelle 50μm) ; (B) cartographie des phases en présence dans l'alliage ; couleur bleu et rouge représentent respectivement la phase CFC-γ et la phase HC-ε ; (C) Figures de pôles de la phase HC-ε et CFC-ε.

De plus, une cartographie de phases présentes dans l'alliage a été faite comme le montre la figure III - 13-(b). La couleur bleue représente la phase CFC- γ et la couleur rouge la phase HC- ϵ . Sur cette cartographie de phase, on remarque la prédominance de la phase CFC- γ mais aussi cinq régions inter-granulaires où il y aurait potentiellement la présence de phase HC- ϵ . De plus, plusieurs points rouges très locaux résident au niveau des joints de macles sur la figure III-13-B). Ces joints de macles sont connus pour être des zones de forte désorientation. Les cinq régions constituées de la phase HC- ϵ sont toutes orientées suivant la même direction. Les figures de pôles de la phase HC présentées sur la figure III - 13-C) montrent la direction $\langle 0001 \rangle // OZ$ comme préférentielle. Pour la phase CFC- γ la direction relevée sur cinq grains est la $\langle 111 \rangle // OZ$.

Les mêmes analyses EBSD ont été réalisées par la suite sur l'alliage CoCrMo ayant subi un traitement SMAT de 15 min. On retrouve une déformation par glissement et par maclage après SMAT 15 min ; le taux d'indexation est cependant très faible proche de la surface SMATée. Ceci est dû au raffinement des grains en extrême surface. En ce qui concerne les phases présentes, il apparaît clairement que le SMAT induit une transformation martensitique. Sur la figure III - 14-(b) on remarque également que cette transformation martensitique a lieu sur un grand nombre de grains et s'estompe sur une profondeur d'environ 140 μm par rapport à la surface. Les figures de pôles de la phase HC présentées sur la figure III - 14-(c) montrent que les grains sont orientés suivant la direction cristallographique $\langle 0001 \rangle$. On remarque également que l'orientation du grain CFC a une influence sur l'orientation de la nouvelle phase HC. Les grains CFC ayant une direction cristallographique $\langle 111 \rangle // OZ$ sont favorable au maclage alors que ceux avec une direction $\langle 100 \rangle // OZ$ se déforment par glissement des dislocations.



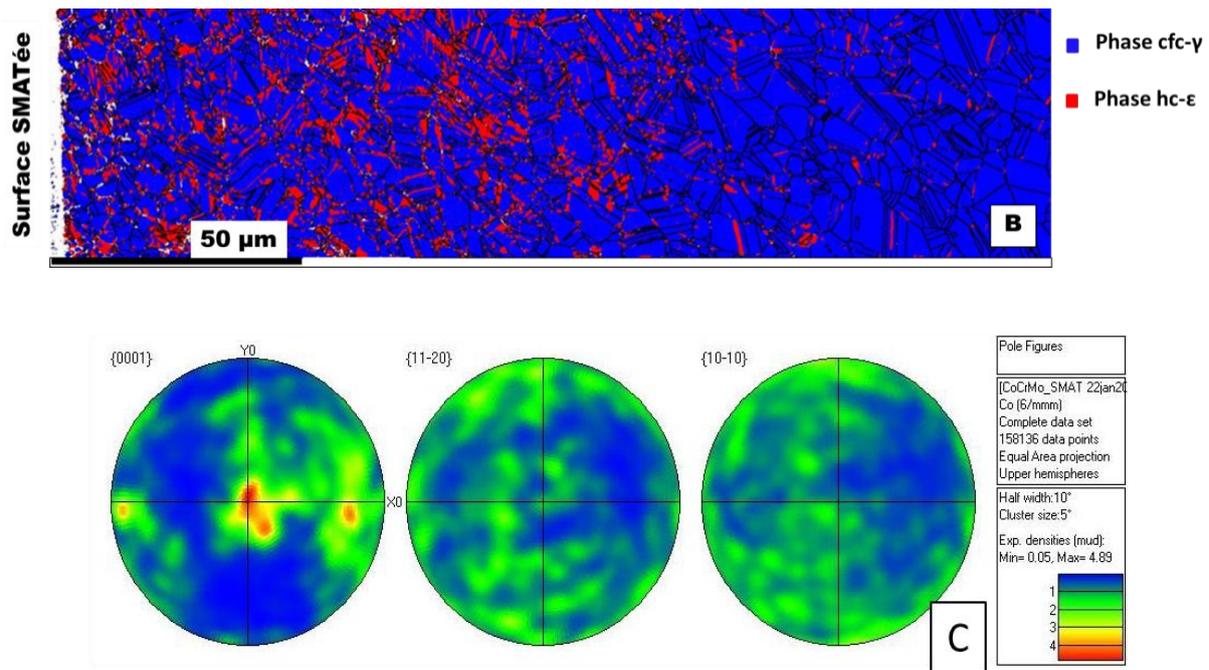


Figure III-53 : Corrélation entre orientation locale des grains et mécanismes de déformation sur l'alliage CoCrMo après SMAT 15min ; observations EBSD : (a) figure III - de pôle inverse (barre d'échelle 50μm) ; (b) cartographie des phases en présence ; (c) Figure III -s de pôles de la phase HC-ε.

Des mesures complémentaires ont été faites en TKD ou encore t-EBSD sur l'alliage CoCrMo après SMAT 15 min dans le but de mieux étudier l'extrême surface SMATée. La figure III -15 présente les cartographies des figures de pôles inverses après traitement SMAT ; on remarque clairement en extrême surface la présence de nano-grains. En regardant la carte représentant les proportions de phase sur la figure III -16, on remarque une forte présence de la phase HC-ε. Plusieurs grains de cette zone aurait subi une transformation de phase martensitique.

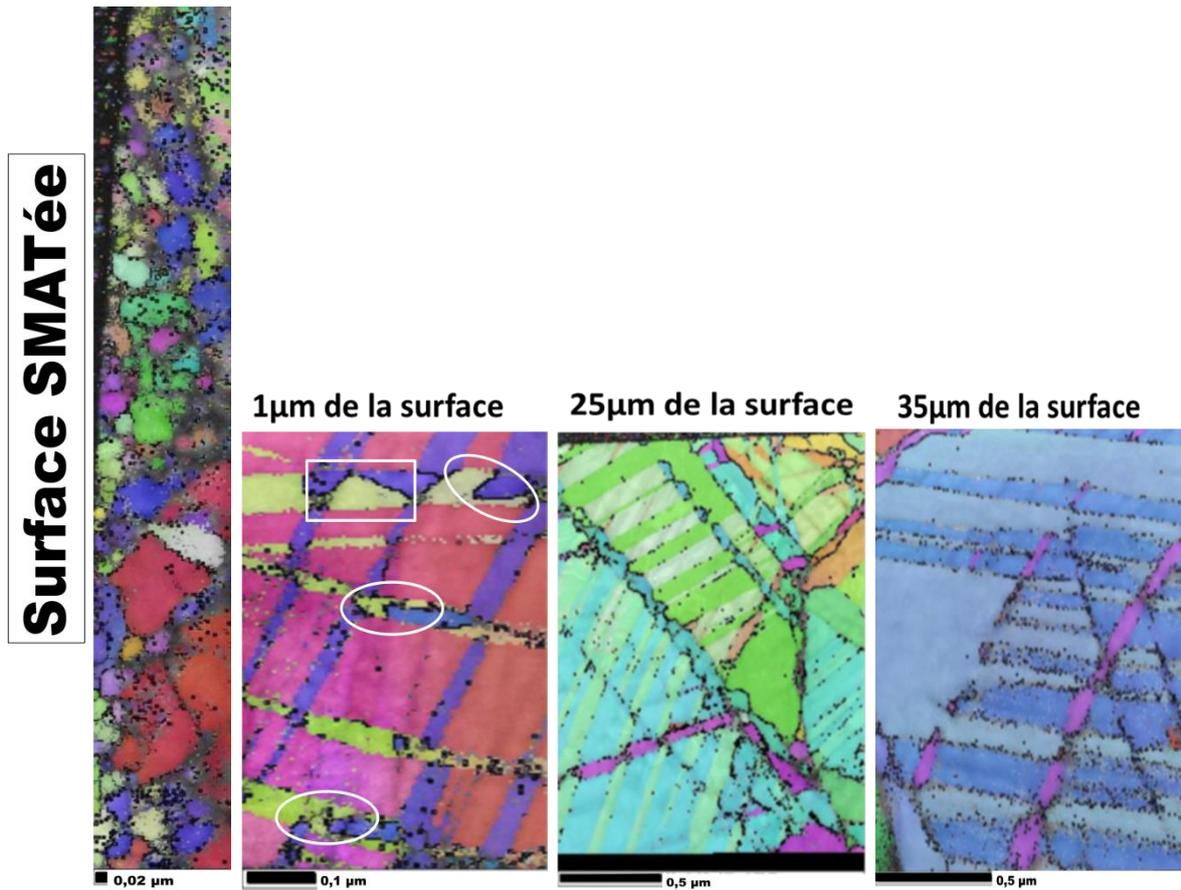


Figure III-54 : Observations TKD pôle inverse de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT de 15 min

A une profondeur de 1 μm de la surface impactée, on observe plusieurs mécanismes de maclages indiqués par des cercles et carré sur la figure III -15. Il ressort clairement l'intersection de deux directions de maclés conduisant au raffinement de grains et également au passage de la phase $\gamma \rightarrow \epsilon$.

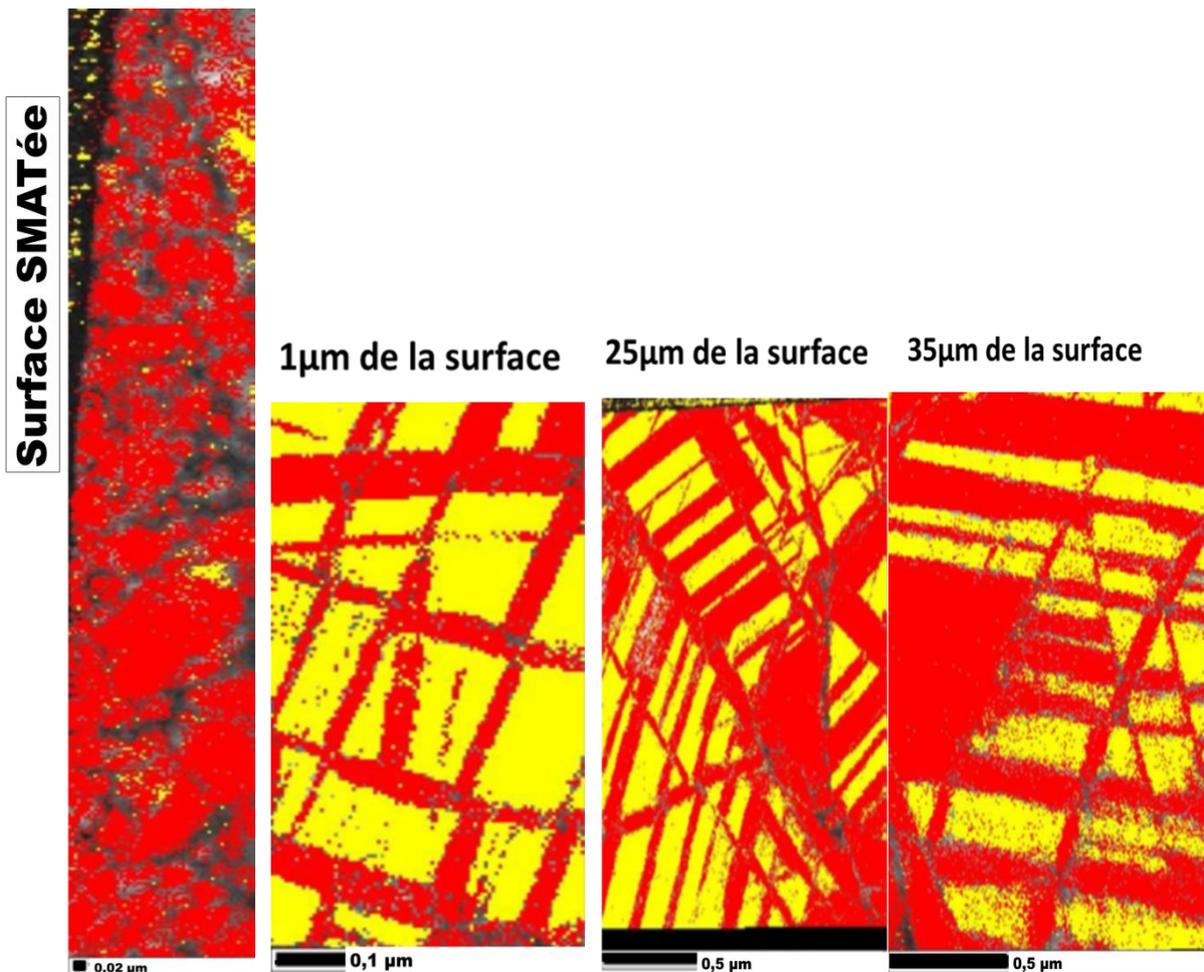


Figure III- 55 : Observation des phases dans l'alliage CoCrMo après traitement SMAT 15 min par TKD

Les cartographies de phase présentent en extrême surface de l'alliage CoCrMo SMATé et présnetées sur la figure III – 16 ont été réalisées à l'aide du logiciel Tango. Ces analyses permettent d'obtenir la proportion volumique de phase pour différentes profondeurs par rapport à la surface SMATée :

- En extrême surface , on a CFC- γ = 4,2% et HC- ϵ = 95,8%
- A 1 μm de la surface on a CFC- γ = 56,7% et HC- ϵ = 43,3%
- A 25 μm de la surface on a CFC- γ = 38,6% et HC- ϵ = 61,4%
- A 35 μm de la surface on a CFC- γ = 32,1% et HC- ϵ = 67,9%

On remarque au travers de ces résultats qu'on a un pourcentage volumique de phase HC plus important entre 25 μm et 35 μm de profondeur comparée au pourcentage à 1 μm de la surface. Ce résultat nous interpelle car lors des mesures de dureté, la dureté la plus grande était obtenue à une profondeur de 20 μm de la surface (voir chapitre 2). Ce phénomène s'explique par la théorie d'Hertz qui stipule que lorsque la surface d'un matériau est impactée par des billes, la plastification ne se produit pas sous l'aire de contact mais suit une distribution gaussienne.

III.4 Conclusion

Les différentes analyses effectuées dans ce chapitre ont permis dans un premier temps de montrer l'apport du SMAT sur les contraintes résiduelles au sein de l'alliage CoCrMo puis dans un deuxième temps de connaître les modifications microstructurales que génère le SMAT.

Il ressort de ce chapitre qu'au sein de l'échantillon brut d'usinage poli il n'existe quasiment pas ou très peu de contraintes résiduelles. Après traitement SMAT 15 min, on note l'apparition d'une zone de compression en surface et une sous-couche sur une profondeur d'environ 800 μm . La contrainte maximale obtenue après SMAT 15 min est d'environ -900 MPa et ceci suivant les deux directions radiales et circonférentielle.

Par la suite, les observations microstructurales faites par MET ont montré un raffinement des grains en extrême surface après traitement SMAT, avec des tailles de grains inférieures à 100nm. Ce résultat a été attribué aux phénomènes de glissement et de maclage généré par le traitement SMAT. Les analyses EBSD/TKD ont confirmé la présence des déformations par glissement et par maclage après SMAT 15min mais également la présence d'une couche nanostructurée en extrême surface d'une profondeur d'environ 250nm.

Il apparaît clairement à la fin de cette étude que le traitement SMAT de la surface de l'alliage CoCrMo pendant 15 min, génère des contraintes résiduelles et induit des déformations plastiques et une transformation martensitique sur un grand nombre de grains en extrême surface qui s'estompent sur une profondeur d'environ 140 μm par rapport à la surface.

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DU POLISSAGE BIOMÉDICAL SUR L'EFFET DU
TRAITEMENT SMAT**

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU POLISSAGE BIOMÉDICAL SUR L'EFFET DU TRAITEMENT SMAT

IV.1 Introduction

Le traitement SMAT a été présenté dans les chapitres précédents comme étant un traitement de nanocristallisation permettant de modifier les propriétés de surfaces de plusieurs matériaux. Lors de ce traitement, la surface du matériau traité est impactée par des billes ; dans notre cas, ces billes sont en 100Cr6 qui est un acier faiblement allié. Cette technique de traitement de surface conduit à une augmentation de la rugosité de surface comme il a été montré dans le chapitre 2, mais également les risques de contamination de la surface par les billes et par la sonotrode.

Compte tenu de l'application de l'alliage CoCrMo dans cette étude à savoir la fabrication des implants orthopédiques, ces modifications de surface, rugosité et composition chimique, peuvent affecter la biocompatibilité dans le corps humain ou augmenter les risques de corrosion ou d'usure des implants. D'où l'importance accordée à l'état de surface des prothèses. En effet, l'état de surface de la prothèse est un facteur très important dans sa durée de vie. Pour cela, le processus de fabrication d'une prothèse se termine toujours par une étape de finition de surface. Les pièces métalliques sont systématiquement polies et ceci afin d'aboutir à de faibles coefficients de friction entre les pièces articulaires et d'éliminer toutes formes de contaminants pouvant être générés par les débris d'usure.

C'est pour cette raison qu'il a été proposé pour la suite de cette étude de coupler une étape de polissage avec le traitement SMAT. Cette approche innovante aura pour but de répondre aux problèmes d'état de surface tout en conservant au mieux l'effet du traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. Pour cela, trois types de polissage ont donc été étudiés : le polissage industriel à la brosse, le polissage à particules abrasives et le polissage sur drap.

IV.2 Etude des polluants générés par le traitement SMAT en surface de l'alliage CoCrMo

Les résultats obtenus précédemment dans notre laboratoire ont montré que le traitement SMAT génère des pollutions de surface ; cette observation a également été mentionnée dans la littérature sur d'autres échantillons soumis au traitement SMAT [96] . Dans le cas des échantillons de CoCrMo traités par SMAT, on observe des traces de pollutions. On note que la surface de l'échantillon SMATé a une couleur différente. Ces couches de pollutions sont fortement incrustées et ne peuvent être enlevées par un nettoyage aux ultrasons. Les études au MEB/EDS (Microscope électronique à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique des résidus.

Les résultats présentés sur la figure IV - 1 montrent la prédominance des contaminants suivant : fer (20.5% m), carbone (3.5% m) et titane (4.1% m). La sonde EDS ne permet pas de détecter l'hydrogène, probablement présent lui aussi.

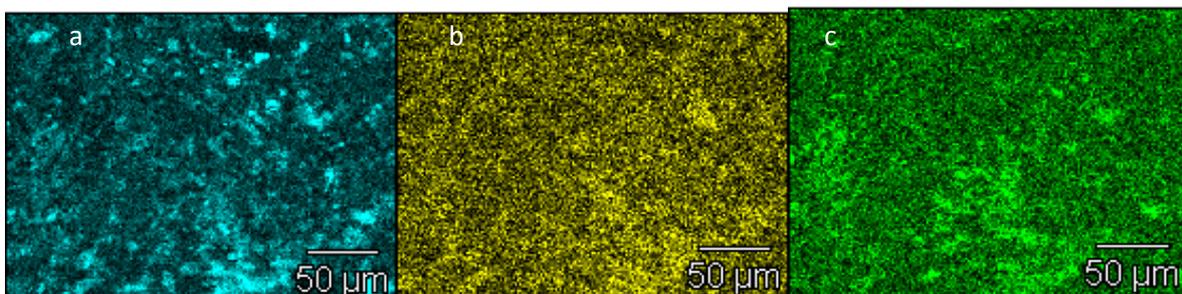


Figure IV-56 : Détermination de la nature des contaminants présents dans l'échantillon SMATé 15 min : a) Titane, b) Carbone, c) Fer.

La présence des métaux tels que le fer et le carbone sont dû à l'utilisation des billes en 100Cr6, les autres métaux et la majorité du carbone sont quant à eux originaire de la sonotrode en Ti6Al4V et du porte-échantillon en polyéthylène. Cette présence de polluants a déjà été remarqué par Wall et al [97], qui l'attribue à la fois à un déplacement de particules détachées des composants et à un transfert de matière par l'intermédiaire des billes.

L'élément étranger le plus présent est l'oxygène. Celui-ci provient en majorité de l'oxydation des matériaux en contact avec l'air, conséquence de l'élévation de température produite par le traitement. L'alliage CoCrMo forme à sa surface une couche d'oxyde protectrice et est moins sensible à la corrosion que le fer : c'est pourquoi les fortes concentrations en oxygène correspondent à des zones de fortes concentrations en fer.

IV.3 Présentation des types de polissage utilisés après traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo

Le traitement SMAT 15 min réalisé sur l'alliage CoCrMo a conduit à des paramètres de rugosité suivants : $R_a=0,77 \mu\text{m}$; $R_z = 3,4 \mu\text{m}$; $R_t = 4,6 \mu\text{m}$. Ces valeurs ne sont pas acceptables. Selon les exigences de l'industrie orthopédique le R_a doit être inférieur $0,5 \mu\text{m}$. Trois types de polissage ont donc été utilisés pour obtenir un effet poli miroir afin de respecter les normes des pièces orthopédiques. Ces polissages sont :

- Polissage industriel à la brosse (PB)

Le polissage industriel à la brosse a été réalisé en collaboration avec une entreprise spécialisée dans les finitions complètes des implants orthopédiques. Le protocole et les techniques de polissage ne peuvent pas être développés dans cette thèse pour des raisons de confidentialité.

- Polissage à particules abrasives (PPA)

Le PPA a été effectué en sous-traitance ; les informations sur les particules utilisées dans le liquide et le protocole de polissage ne peuvent être divulguées.

- Polissage sous drap (PD)

Le polissage sous drap a été réalisé en laboratoire en partenariat avec le CRITT de Charleville Mézière. Le polissage s'est fait en utilisant des draps d'élasticités différentes et avec différents abrasifs : du carbure de silicium, des suspensions diamantées etc.

À la vue des différents types de polissage utilisés sur l'alliage CoCrMo, ces différentes techniques de polissage ont chacune une influence sur les propriétés induites par le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. En effet chaque technique de polissage enlève une certaine épaisseur en extrême surface de l'alliage CoCrMo. Dans un premier temps, une estimation de l'épaisseur de la couche enlevée après chaque polissage a été faite. Ces mesures ont été suivies

des mesures de planéité de chaque échantillon avant et après polissage et des mesures de rugosité. La mesure de la hauteur du disque avant et après polissage est réalisée en métrologie 3D avec une incertitude de l'ordre de quelques microns (env. 5 μ m). Cette mesure permet également d'évaluer la planéité et le parallélisme de la surface qui sont des propriétés de surface influençant l'usure d'un matériau [98]. La mesure de la planéité ou l'écart de planéité représente la mesure de la différence entre la surface réelle du matériau et la surface plane ; c'est la différence entre une ligne donnée et une ligne droite. L'ensemble des résultats obtenus lors des paramètres de surface de l'alliage de CoCrMo est présenté dans le Tableau IV- 1.

Tableau IV- 1: Comparaison des mesures de paramètres de surface de l'alliage CoCrMo SMATé suivi de différents types de polissage

Types de polissage	Profondeur enlevée	Rugosité (Ra)	Déviation Standard	Planéité moyenne	
				<i>Avant</i>	<i>Après</i>
Brosse	- 2,0 μ m	3 μ m	1,3	0,18 μ m	0,10 μ m
Particules abrasives	- 12,0 μ m	< 5 μ m	1,8	0,14 μ m	0,09 μ m
Drap	- 34,4 μ m	< 5 μ m	22,5	0,10 μ m	0,02 μ m

On remarque d'après ces résultats que le polissage industriel à la brosse montre une bonne flexibilité permettant de ne retirer que la couche superficielle contaminée. Pour toutes les méthodes de polissage, la planéité a été améliorée, en particulier dans l'utilisation du polissage sous drap. Néanmoins, cette dernière technique effectuée manuellement en laboratoire présente la plus grande profondeur d'épaisseur enlevée soit plus de 34 μ m d'épaisseur enlevée. Le polissage à particules abrasives quant à lui enlève 12 μ m d'épaisseur ce qui reste supérieur au polissage industriel à la brosse.

Les mesures topographiques présentées sur la figure IV-2 ont été réalisées en utilisant une plate-forme optique afin d'identifier la rugosité et l'aspect des surfaces polies miroirs. Ces mesures sont représentées en fonction du paramètre de topographie de surface S_{vi} qui est en fait le rapport entre le volume du vide et le creux de la zone mesurée. Ces mesures montrent que selon l'épaisseur moyenne de la couche enlevée après polissage, quelques aspérités dues aux impacts des billes lors du traitement SMAT sont encore détectables sur la surface polie.

Une plus grande S_{vi} indique une bonne rétention d'eau dans la partie creuse. Il est respectivement égal à 0,11 après le polissage sur drap, 0,13 et 0,65 après polissage au liquide abrasif et polissage à la brosse. La quantité de lubrifiant que la surface d'un échantillon CoCrMo poli à la brosse peut retenir est plus grande par rapport aux échantillons polis ce qui est un résultat prometteur pour accroître la propriété de lubrification de la surface [99], [100].

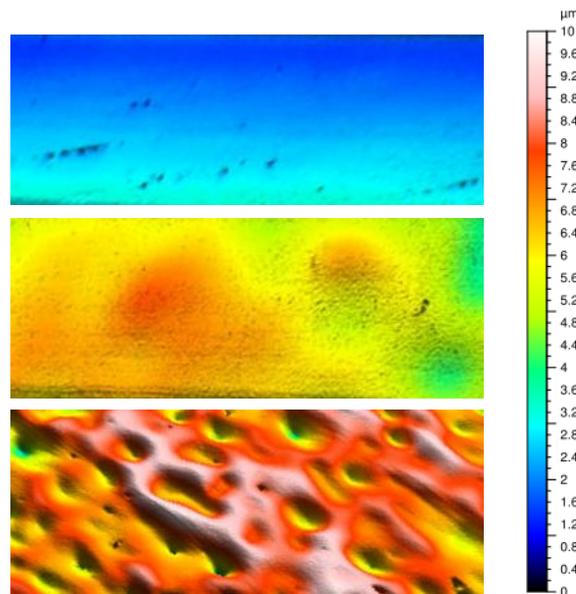


Figure IV- 57 : Topographie d'échantillons S15 après polissage (de haut en bas PD, PPA, PB)

Des essais mécaniques ont par la suite été réalisés pour comparer l'influence de ces différentes techniques de polissage sur les propriétés qu'induit le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo.

IV.4 Caractérisation mécanique de l'état de surface du CoCrMo après SMAT et polissage

IV.4.1 Mesures de la dureté

Les études menées dans les chapitres 2 et 3 ont permis de mettre en exergue les propriétés mécaniques qu'induit le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. L'augmentation de la dureté a été attribuée à plusieurs facteurs tels que le raffinement des grains en extrême surface, la formation de la phase HC et également l'introduction des contraintes résiduelles de compression. Sachant que les différentes techniques de polissage conduisent toutes à un enlèvement de matière en extrême surface, la question qui se pose est de savoir si cet enlèvement de matière n'a pas une influence sur la dureté de l'alliage CoCrMo. Des mesures de dureté ont donc été réalisées en extrême surface et pour plus de précision, des essais de nano-dureté ont été privilégiés.

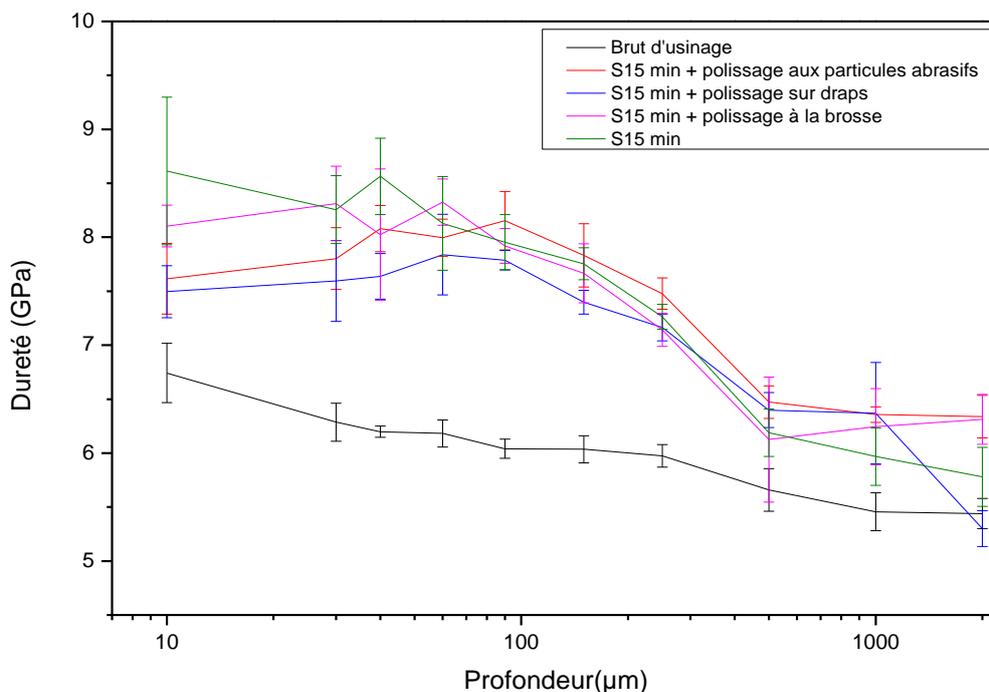


Figure IV- 58 : Profils de dureté de l'alliage CoCrMo avant et après traitement SMAT 15 min plus polissage après SMAT.

La figure IV-3 présente les profils de dureté de l'alliage CoCrMo SMATé 15 min après différents types de polissage. Pour mieux comparer l'influence du polissage, les profils de dureté avant et après traitement SMAT ont été rajoutés. Les résultats obtenus montrent une

diminution de la dureté après les trois types de polissage. Cependant on constate une diminution de la dureté en fonction de l'épaisseur de matière enlevée lors du polissage. Une diminution de la dureté par rapport au S15 est plus faible sur le S15+PB comparée à la dureté observée sur les échantillons S15+PPA et S15+PD. On peut ainsi corréler la dureté avec la quantité de matière enlevée en extrême surface après SMAT. En effet plus on enlève de la matière après SMAT moins la dureté est importante. Malgré la diminution de la dureté après les trois types de polissage, on reste toujours dans des valeurs de dureté supérieures à celles de l'échantillon brut d'usinage poli.

À la vue de ces résultats de dureté et de la quantité de matière enlevée, le PD ayant le taux de matière enlevé la plus grande et une diminution de dureté plus importante, a été abandonné pour la suite des mesures. Pour comprendre les différents facteurs responsables de cette diminution de dureté, la suite des analyses s'est faite en étudiant l'évolution des contraintes résiduelles après polissage.

IV.4.2 Evaluation des contraintes résiduelles

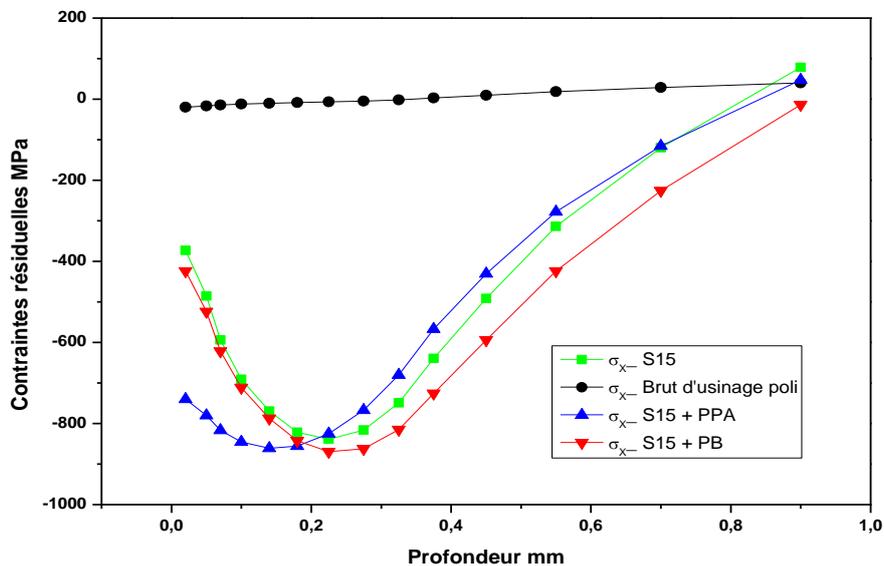


Figure IV- 59 : Profils de contraintes résiduelles suivant la direction radiale de l'alliage CoCrMo brut poli, SMATé 15 min (S15), S15 + PB et S15 + PPA.

L'évaluation des contraintes résiduelles après SMAT+polissage s'est faite à l'aide de la méthode du trou incrémental. Les figures IV-4 et IV-5 présentent les profils de contraintes obtenus sur l'alliage CoCrMo après différents types de polissage. Les profils de contraintes résiduelles de la figure IV-4 ont été faits suivant la direction radiale. La superposition de ces profils montre une similarité entre le S15 et S15 poli. Les contraintes résiduelles de compression en extrême surface demeurent après polissage et s'étendent sur une profondeur $\sim 800 \mu\text{m}$. La valeur maximale en compression reste la même et est d'environ -900 MPa . Les mêmes résultats ont également été observés suivant la direction circonférentielle comme le montre la figure IV-5.

Ces analyses de contraintes résiduelles et dureté montrent que les polissages PB et PPA n'ont pas une influence sur les contraintes résiduelles en compression qu'induit le traitement SMAT. La diminution des valeurs de dureté après SMAT + polissage observée plus haut ne serait donc pas dû à une relaxation des contraintes au vue des résultats de profil de contraintes résiduelles observés.

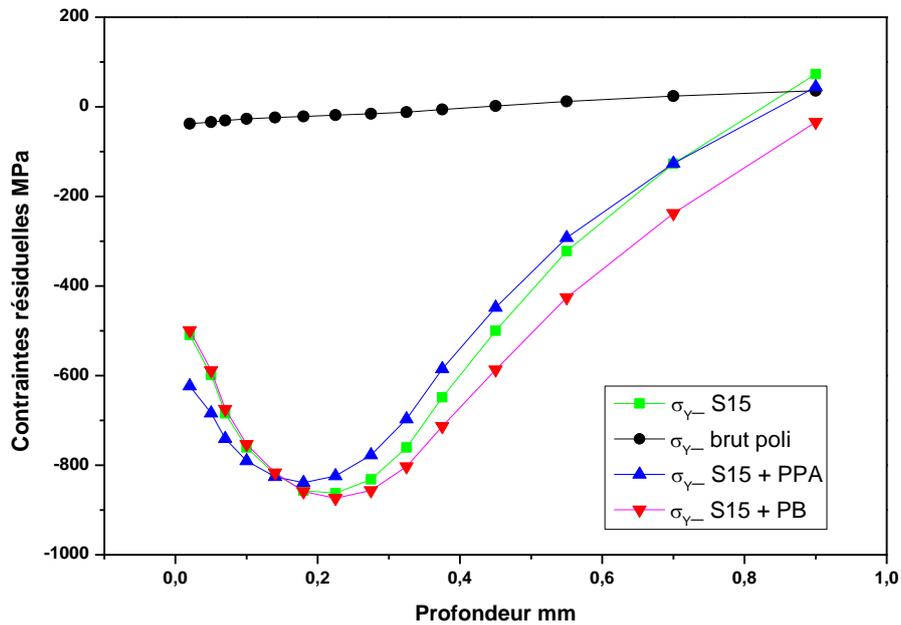


Figure IV- 60 : Profils de contraintes résiduelles suivant la direction circonférentielle de l'alliage CoCrMo brut poli, SMATé 15 min (S15), S15 + PB et S15 + PPA.

IV.4.3 Analyse des phases

Au chapitre 3 il a été constaté que la transformation martensitique que génère le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo est beaucoup plus présente en extrême surface principalement sur la zone présentant un taux élevé de raffinement de grains. Toutes modifications que pourrait subir cette zone à grains réduits conduiraient à une modification des proportions volumiques de phase de l'alliage. Une étude a donc été réalisée par diffraction de rayons X afin de déterminer les phases présentes dans l'alliage CoCrMo après traitement SMAT et polissage. Les mesures ont été réalisées selon le protocole de mesure détaillé dans le chapitre 2. Sur les figures IV-6 et IV-7 sont regroupés les diffractogrammes des différentes mesures des échantillons SMATé 15 min + polissage à cela sont ajoutés les diffractogrammes des échantillons brut et SMATé 15 min pour mieux comparer les pics des phases HC et CFC avant et après polissage. Pour déterminer les proportions volumiques de phase après chaque mesure, deux méthodes de calculs ont été utilisées (voir le chapitre 2).

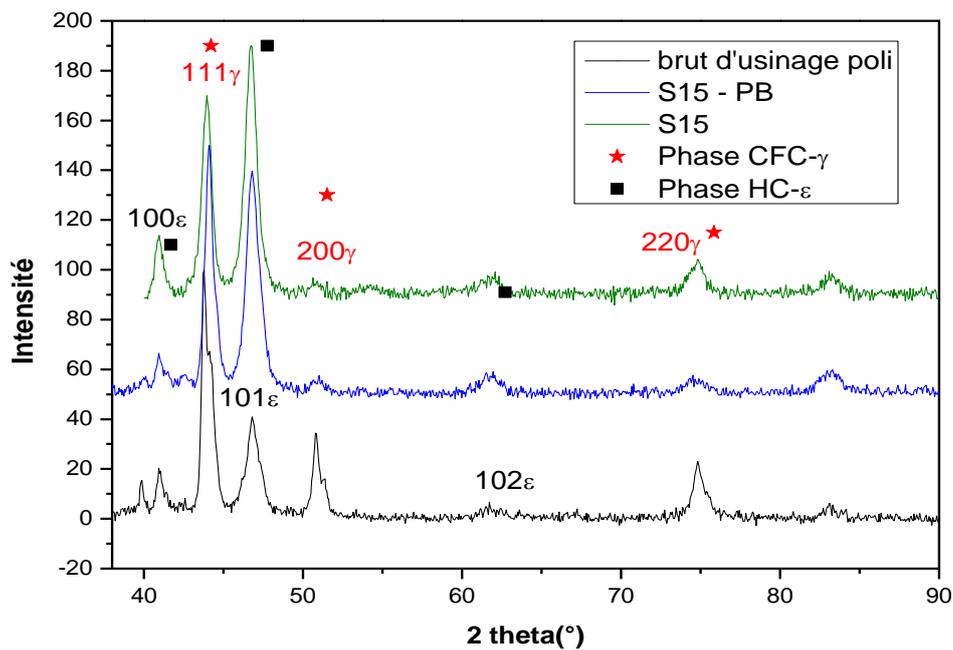


Figure IV- 61 : Diffractogrammes de l'alliage CoCrMo brut d'usinage, S15 et S15 + polissage à la brosse.

Tableau IV- 2: Proportions volumiques de phases HC et CFC de l'alliage CoCrMo SMATé + polissage à la brosse

Echantillons de CoCrMo	Méthode 1	Méthode 2
	% HC	% HC
SMAT 15 min	60,2	89,0
S15 Poli à la brosse	63,3	54,5

La figure IV-6 présente les diffractogrammes des échantillons SMATé et SMATé + PB. Les proportions volumiques de phases obtenues grâce à ces diffractogrammes sont présentées sur le Tableau IV-2. D'après la méthode 1 qui prend en compte l'ensemble des pics du diffractogramme, les résultats obtenus ne montrent pratiquement pas de modification des proportions volumiques de phases HC et CFC après polissage PB. Cependant, la méthode 2 montre une grande diminution des proportions volumiques de la phase HC mais, cette méthode tient compte que de deux pics du diffractogramme (les pics les plus intenses) et de ce fait laisse place à une grande marge d'erreur. La diminution d'environ 3 µm de profondeur en extrême surface lors du polissage ne conduirait donc pas à une transformation de phase.

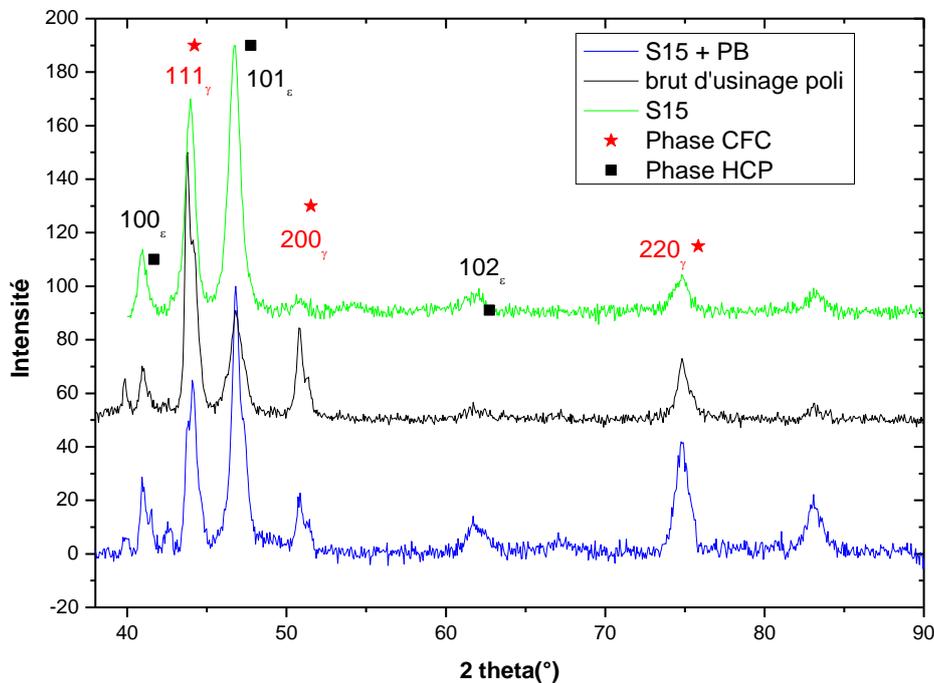


Figure IV- 62 : Diffractogrammes de l'alliage CoCrMo brut d'usinage, S15 et S15 poli aux particules abrasives.

Ces conclusions ne sont pas les même lorsqu'on observe les résultats des échantillons de CoCrMo SMATé + polissage aux particules abrasives. Les diffractogrammes obtenus et les calculs de proportions volumiques de phases après PPA sont présentés respectivement sur la figure IV-7 et dans le Tableau IV- 3.

Tableau IV- 3: Proportions volumiques des phases HC et CFC de l'alliage CoCrMo SMATé puis poli aux particules abrasives

Echantillons de CoCrMo	Méthode 1	Méthode 2
	% HC	% HC
SMAT 15 min	60,2	89,0
PPA	62,1	92,9

Les résultats obtenus après PPA montrent une légère augmentation des proportions volumique de la phase HC et une diminution de la phase CFC. Cette augmentation n'est pas liée aux précédents résultats observés sur les mesures de dureté et de contraintes résiduelles. Ceci montre qu'il n'existe pas de corrélation directe entre la diminution de la dureté observée après PB et la présence de la phase HC au sein de l'alliage CoCrMo. Cependant, il faut rappeler que le PPA enlève ~ 12µm de profondeur en extrême surface, mais malgré la quantité de matière enlevée, on a une transformation martensitique en extrême surface après PPA [101], [102]. Cette transformation martensitique serait liée au protocole de polissage, malheureusement n'ayant pas de détails sur la technique utilisée lors du PPA, des conclusions ne peuvent être tirées.

Des trois différentes méthodes de finition des pièces articulaires utilisées dans cette étude, le polissage industriel à la brosse se distingue par plusieurs points positifs :

- L'épaisseur de matière enlevée après polissage est plus petite ;
- Sa capacité à conserver les caractéristiques induites par le traitement (dureté, contrainte résiduelle, transformation martensitique) ;

- Conservation de la topographie de surface induite par SMAT favorisant la rétention d'eau.

Le polissage industriel à la brosse se révèle être le meilleur choix par rapport aux autres polissages si l'on s'en tient à la quantité de matière enlevée (moins importante) et au maintien des propriétés induites par le traitement SMAT. Dans toute la suite de l'étude, le polissage industriel à la brosse a été utilisé.

IV.5 Evolution microstructurale du CoCrMo SMATé 15 min et poli industriel à la brosse

Les observations MET ont été réalisées à différentes profondeurs des échantillons ; les techniques et protocoles de mesures sont détaillés au chapitre 3.

La figure IV-8 présente les observations de l'extrême surface de l'alliage CoCrMo SMATé poli à la brosse. Sur cette figure on observe clairement la présence des nano-grains générés lors du traitement SMAT. Sur une profondeur d'environ 250 nm de l'extrême surface, on observe des grains formant une espèce de bande dentelée ayant une orientation préférentielle. Cette orientation des grains serait due à la technique de polissage, orientant les grains selon le sens suivi par le polissage.

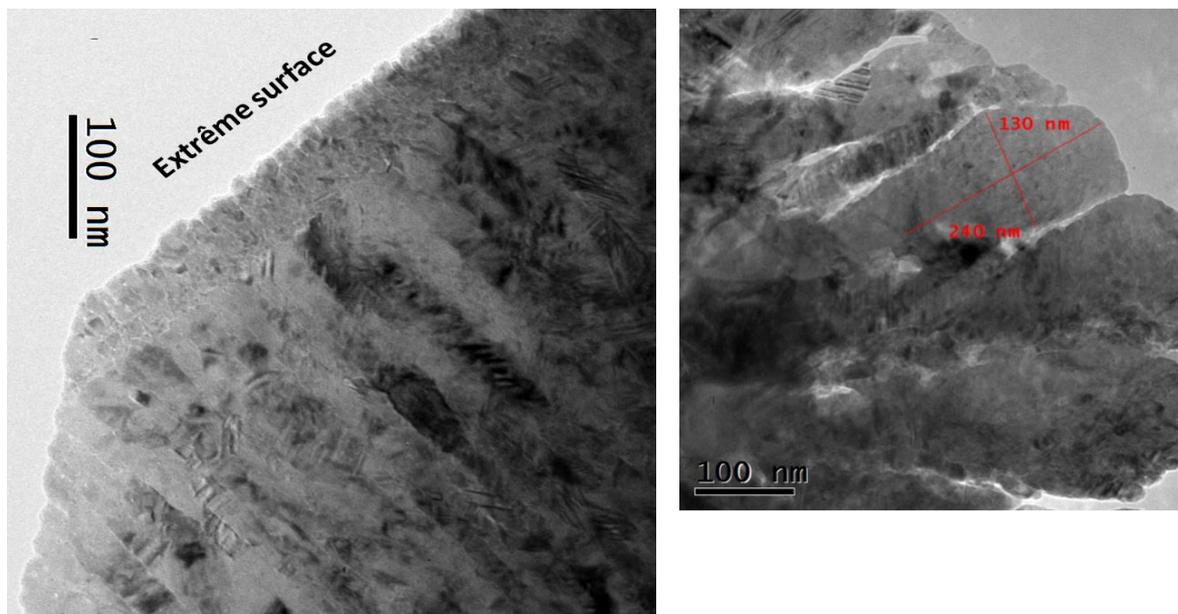


Figure IV- 63 : Observation microstructurale par MET de l'extrême surface de l'alliage CoCrMo SMATé + polissage industriellement à la brosse.

Les clichés de diffraction réalisés sur cette zone (figure IV-9) se présentent sous forme d'anneaux ; ceci montre qu'il y a la diffraction de plusieurs grains. Leurs tailles est inférieure à 250 nm L'indexation de ces anneaux montre que la phase dominante est la phase HC. Cette phase est aussi dominante dans l'extrême surface de l'échantillon S15. Ces résultats sont en accord avec les conclusions formulées après les tests de diffraction de rayons X formulées plus haut.

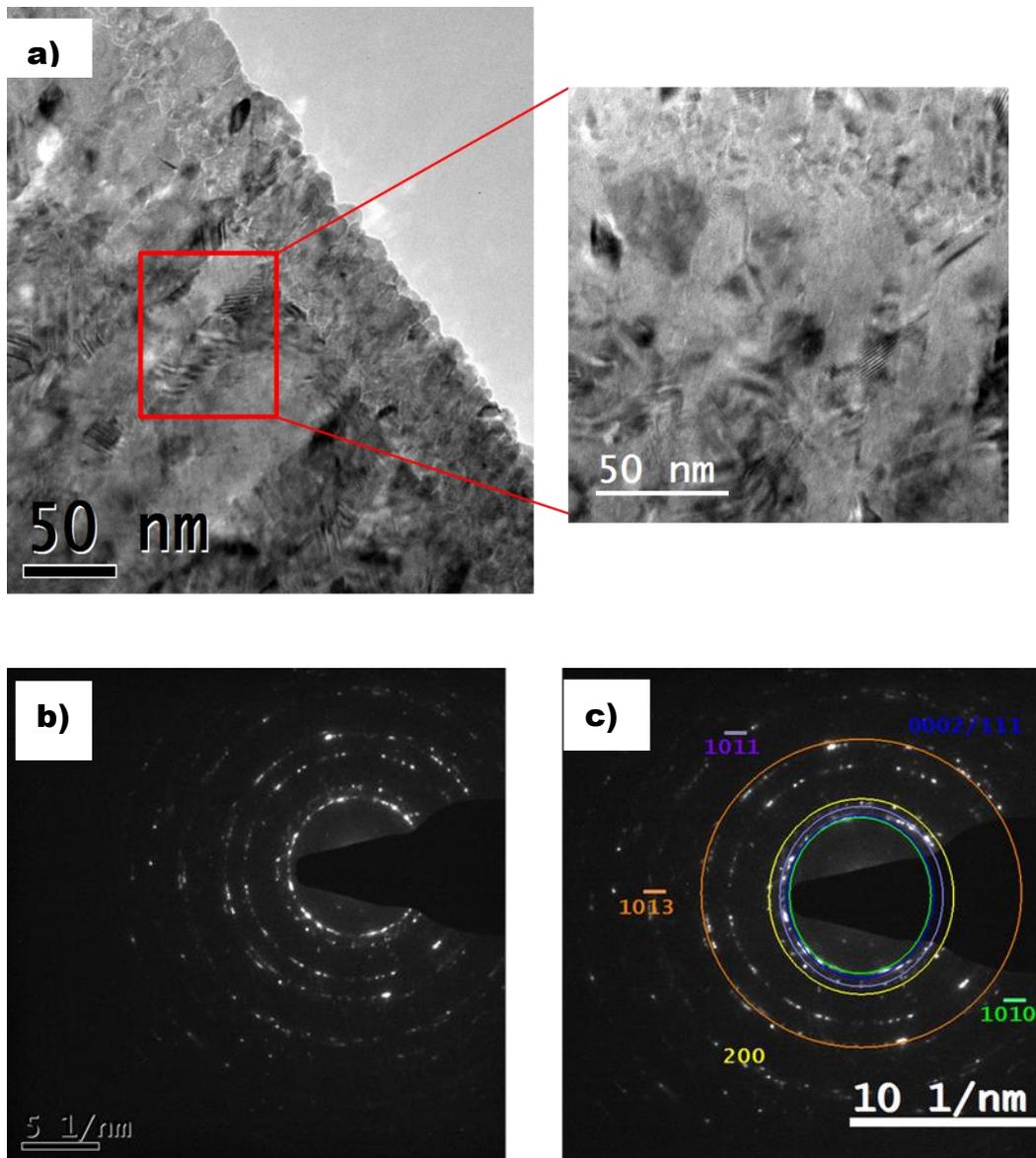


Figure IV-64 : clichés de diffraction MET de l'extrême surface d'un échantillon S15 + PB

En poursuivant les analyses à 13 μm de profondeur de la surface, on observe une microstructure maclée comme le montre la figure IV-10. Les clichés de diffraction obtenus sur cette zone révèlent encore la présence de la phase HC et également la présence de macles. La microstructure à 13 μm de la surface SMATé + polissage est similaire à celle de l'échantillon S15 ; on ne remarque pas une différence significative de la microstructure. Cela confirme que la transformation martensitique générée par le traitement SMAT est maintenue après polissage à la brosse.

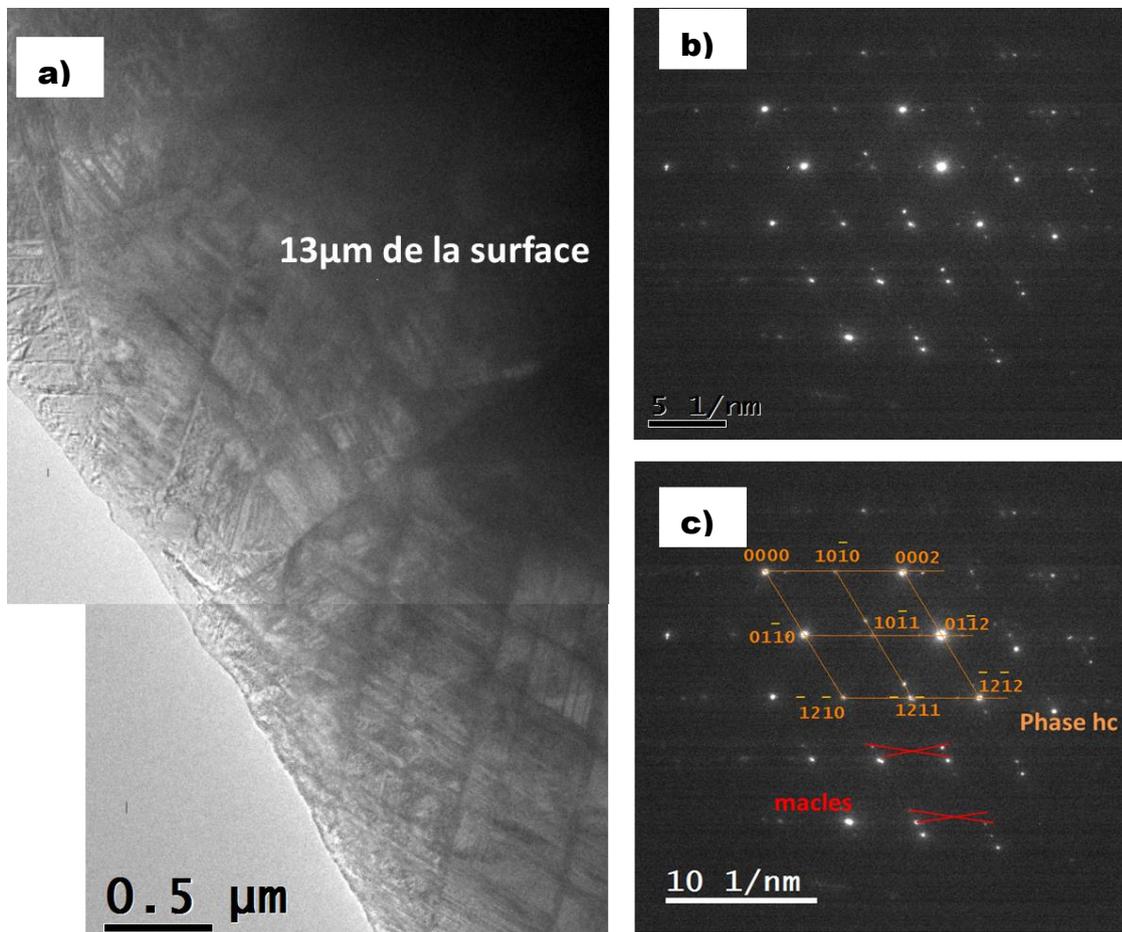


Figure IV-65 : Observations par MET à 13 μm de profondeur de la surface d'un échantillon SMATé + PB

IV .6 Conclusion

Les différents résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de coupler au traitement SMAT un polissage biomédical tout en conservant au mieux les différentes propriétés mécaniques et microstructurales induites par le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. Le polissage industriel à la brosse permet donc de conserver les caractéristiques générées par le traitement (dureté, contrainte résiduelle, transformation martensitique) et également de conserver la topographie de surface obtenue par SMAT. Ces différents éléments offrent une perspective intéressante pour l'amélioration des propriétés d'usure des articulations orthopédiques mais aussi permettent de contribuer à la mise au point d'un protocole de traitement par SMAT conduisant à un état de surface non contaminé.

**CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT EN MILIEU
PHYSIOLOGIQUE ARTIFICIEL DE L'ALLIAGE CoCrMo APRÈS
SMAT ET POLISSAGE BIOMÉDICAL**

CHAPITRE V : ETUDE DU COMPORTEMENT EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE ARTIFICIEL DE L'ALLIAGE CoCrMo APRÈS SMAT ET POLISSAGE BIOMÉDICAL

V-1 Introduction

La corrosion est un phénomène largement répandu tant dans la nature que dans le domaine de l'industrie ou de la médecine. De nombreuses études ont établis par le passé que le contact de deux surfaces métalliques exerçant un mouvement relatif entre elles, peut générer des débris métalliques ou causer de la corrosion. Lorsqu'un métal est implanté dans le corps humain, il est exposé de manière régulière au liquide synovial et au tissu extracellulaire. La présence d'ions (anions et cations) et d'oxygène dans le fluide corporel confèrent à celui-ci des propriétés très corrosives. La surface exposée de l'implant sera donc soumise à une dissolution électrochimique suite aux interactions avec le milieu environnant[103], donnant naissance à la corrosion du matériau utilisé. Les études menées par E.Braun et al.[104] sur des patients porteurs de prothèses totales de hanche en CoCrMo montrent la présence d'ions métalliques de cobalt et de chrome dans les urines de leurs patients. Il faut noter que les débris métalliques produits lors de la corrosion peuvent être concentrés dans certains organes ou éliminés. Une élévation du taux d'ions métalliques non éliminés pourrait occasionner une réaction indésirable des tissus ce qui causerait une défaillance précoce de l'arthroplastie totale de la hanche et aussi des douleurs et risques de cancer chez le patient porteur de l'implant[105]–[107]. Pour ces raisons la corrosion reste un défi important dans l'orthopédie.

Cependant certaines études ont montré que la modification des trois principaux facteurs influençant l'intégrité de la surface d'un matériau à savoir la taille des grains, les contraintes résiduelles et l'orientation cristallographique apporterait un changement à la résistance à la corrosion du matériau.

Ces résultats nous amènent dans ce rapport à faire une étude en milieu physiologique du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage CCM après traitement SMAT.

V- 2 Comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT

V- 2-1 Protocole expérimental

V- 2-1- a) *Electrolyte*

Dans ce travail, l'étude de la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo traité ou non traité a été réalisé en utilisant une solution de Ringer. Ce qui permet d'évaluer la dégradation de la prothèse dans un milieu proche des conditions du corps humain. La solution de Ringer, dont les compositions sont présentées dans le tableau 1, est similaire au liquide physiologique car elle est composée des ions présents dans le plasma sanguin. La seule différence est qu'elle ne contient pas les protéines telles que les globulines ou les albumines qui sont présentes naturellement dans le sérum physiologique et jouent le rôle de lubrifiant [108].

Tableau V- 1: Composition de la solution de Ringer

Sels inorganiques	Solution de Ringer (g.L ⁻¹)
NaCl	9,000
NaHCO ₃	0,200
KCl	0,420
CaCl ₂	0,480

V- 2-1- b) *Préparation des échantillons*

Dans cette étude quatre échantillons ont été testés :

- CoCrMo brut d'usinage (noté Brut);
- CoCrMo d'usinage + polissage à la brosse (Brut + PB) ;
- CoCrMo d'usinage + traitement SMAT 15 min (S15)
- CoCrMo d'usinage + traitement SMAT 15 min +polissage à la brosse (S15 + PB).

Chaque échantillon utilisé a été découpé en carré avec une surface de ~1 cm². Ensuite successivement rincés à l'eau et à l'alcool, placés dans une cuve à ultrasons dans l'éthanol pendant 3 min et enfin séché sous air comprimé.

V- 2-1- c) Conditions tests de corrosion

Afin d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage CoCrMo, nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques : la voltammétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les informations théoriques concernant ces techniques sont présentées dans l'annexe 9.

Les mesures par voltammétrie ont été réalisées par un balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail entre -1,5 V/ECS et 1,0 V/ECS en direction anodique, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Chaque essai a été réalisé après 45 min d'immersion de l'échantillon au potentiel d'abandon. Chaque essai a été répété sur quatre échantillons afin de réduire les marges d'erreurs et de vérifier la répétabilité des mesures.

L'acquisition des diagrammes d'impédance a été réalisée en mode potentiostatique avec un potentiostat de type RADIOMETER PGZ 301. Les paramètres d'acquisition ont été fixés aux valeurs indiquées ci-dessous :

- gamme de fréquence analysée : de 10 kHz (f_{\max}) à 10 mHz,
- nombre de points par décade : 5,
- modulation sinusoïdale du potentiel d'amplitude de $\Delta E = 10$ mV.

Les valeurs numériques des paramètres du circuit équivalent sont évaluées à l'aide du logiciel ZView en faisant correspondre les points expérimentaux à la courbe théorique.

V- 3 Mesures électrochimiques : courbes de polarisation avec la représentation de Tafel

Les essais de voltammétrie cyclique ont été effectués dans une cellule électrochimique classique figure V - 1. La représentation de Tafel des courbes de polarisation permet de mettre en évidence le potentiel de corrosion (E_{corr}) et le courant de corrosion (i_{corr}) d'une interface solide/liquide. E_{corr} correspond à la valeur prise par l'interface à courant nul. i_{corr} est la valeur du courant obtenue par l'intersection des droites de Tafel voir annexe 9.

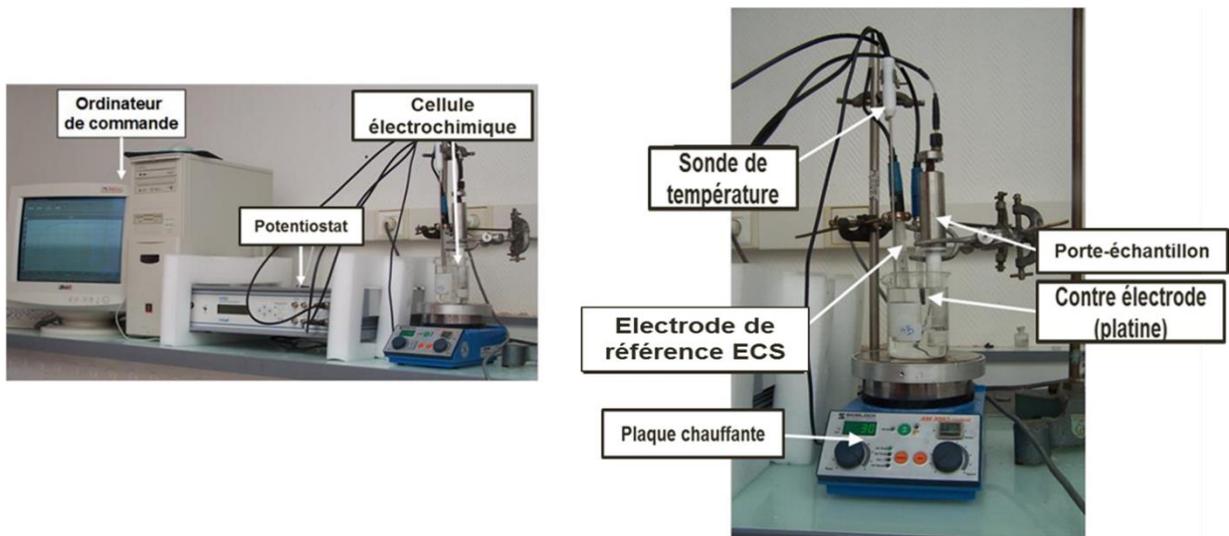


Figure V- 66: Cellule électrochimique utilisée lors des essais de voltammétrie cyclique.

La figure V - 2 montre la représentation de Tafel des courbes de polarisation de l'alliage CoCrMo brut et poli à la brosse. Sur ces courbes l'on constate que leurs potentiels de corrosion sont sensiblement égaux. Ces résultats montrent que le polissage à la brosse n'a pas d'influence significative sur l'alliage CoCrMo à l'état brut.

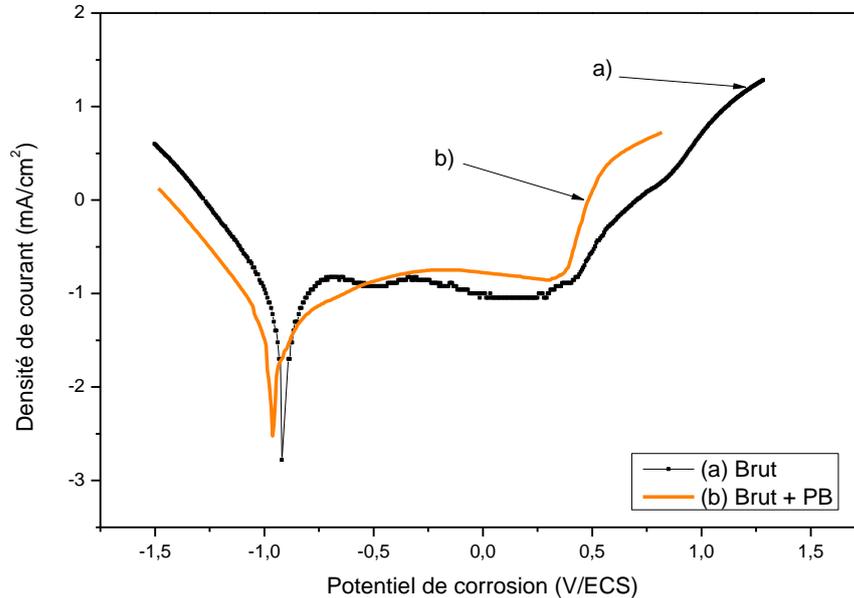


Figure V- 67: Courbes de polarisation de l'alliage CoCrMo :(a) Brut ; (b) Brut + PB.

La superposition des représentations logarithmiques des courbes de polarisation des échantillons CoCrMo SMATé 15 min et brut d'usinage présentée sur la figure V - 3, met en

évidence une différence entre les potentiels de corrosion. On note un décalage du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs plus nobles après SMAT et une diminution de la densité du courant de corrosion i_{corr} comme présenté dans le tableau 2. Ces résultats montrent que le traitement SMAT augmente la protection à la corrosion de l'alliage CoCrMo en milieu physiologique. Bien que le SMAT génère un taux de rugosité assez élevé sur l'alliage CoCrMo on constate qu'elle n'annule pas pour autant l'apport du SMAT sur la résistance à la corrosion. Car comme l'on montré certaines études, l'augmentation de la rugosité diminue la résistance à la corrosion de plusieurs matériaux [59].

Tableau V- 2: Paramètres de corrosion extraits des courbes de polarisation.

Echantillons (CCM)	E_{corr} (mV/ECS)	$ I(\mu\text{A}/\text{cm}^2) $
Brut	-920	23,50
Brut + PB	-962	25,23
S15 min	-737	9,36
S15 + PB	-858	21,31

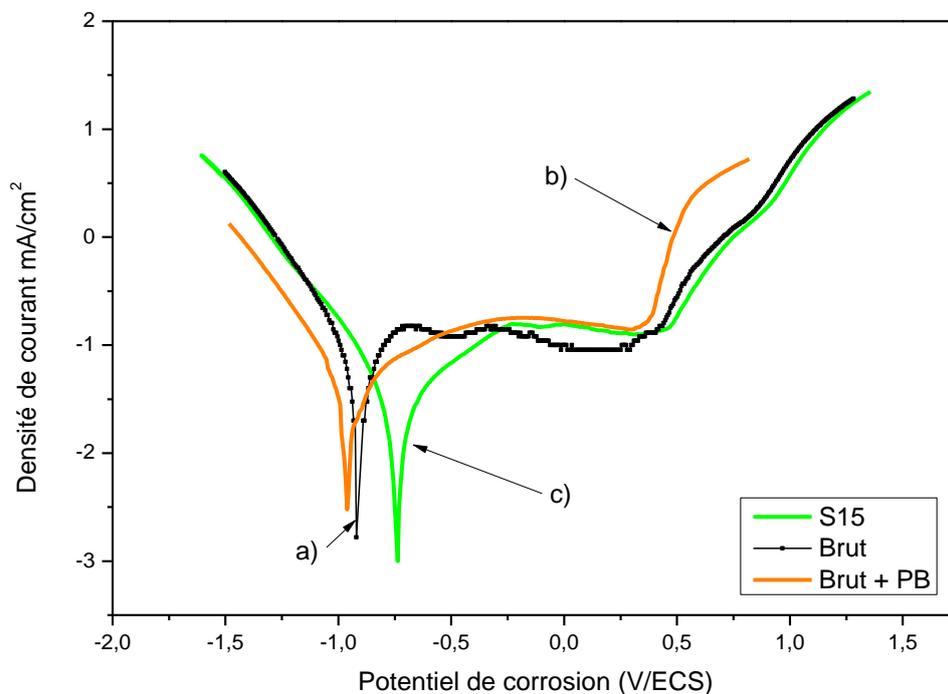


Figure V- 68: Courbes de polarisation de l'alliage CoCrMo : (a) Brut, (b) Brut+PB et (c)S15.

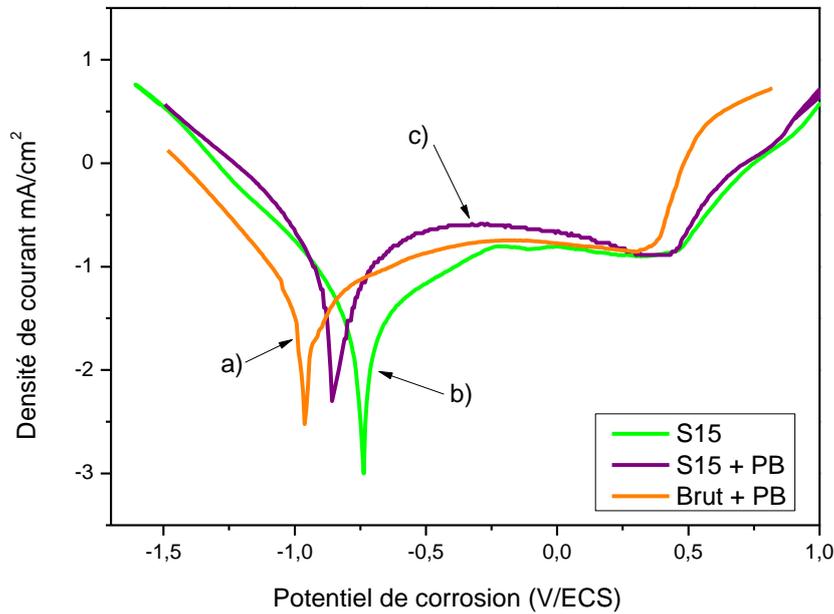


Figure V- 69: Courbes de polarisation de l'alliage CoCrMo :(a) Brut+PB, (b) S15 et S15+PB.

En couplant le polissage à la brosse au traitement SMAT, on constate une augmentation du courant de corrosion mais aussi une diminution du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles comme le montre la figure V- 4. Cela montre une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo après SMAT + polissage à la brosse. Cette diminution peut s'expliquer par la réduction de l'épaisseur de la couche nano-structurée après polissage. En comparant la courbe de polarisation du CoCrMo SMATé poli à la brosse à celle du brut poli, on observe toujours un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs nobles mais aussi une augmentation de la densité du courant de corrosion. On peut dire que le protocole utilisé pour le traitement SMAT durant 15 min permet d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo brut d'usinage.

V- 4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée dans le but d'obtenir les informations sur les caractéristiques des films passifs et sur la nature des processus électrochimiques à la surface de l'alliage en milieu physiologique. Les conditions d'acquisition ont été précisées dans la partie V.2.1.c) du présent manuscrit.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sur les quatre types d'échantillons sont représentés dans la figure V - 5. On observe la présence d'un demi-cercle incomplet dans les régions à hautes fréquences avec un diamètre plus important pour le CoCrMo SMATé 15 min n'ayant subi aucun polissage. Après polissage à la brosse sur l'échantillon SMATé, on conserve néanmoins un diamètre légèrement supérieur à celui du CoCrMo brut. En considérant le polissage à la brosse sur le CoCrMo brut comme l'état de référence de l'alliage, on constate sur la figure V- 6 un décalage des diamètres à basses fréquences. Il faut noter que le demi-cercle incomplet observé sur le diagramme de Nyquist fait ressortir les réactions de transferts de charges entre la surface de l'échantillon et l'électrolyte [109]. Une augmentation du demi-cercle indique une augmentation de la stabilité du film passif. Compte tenu du fait que le diamètre de l'échantillon SMATé 15 min est le plus grand, cela montre un comportement électrochimique noble.

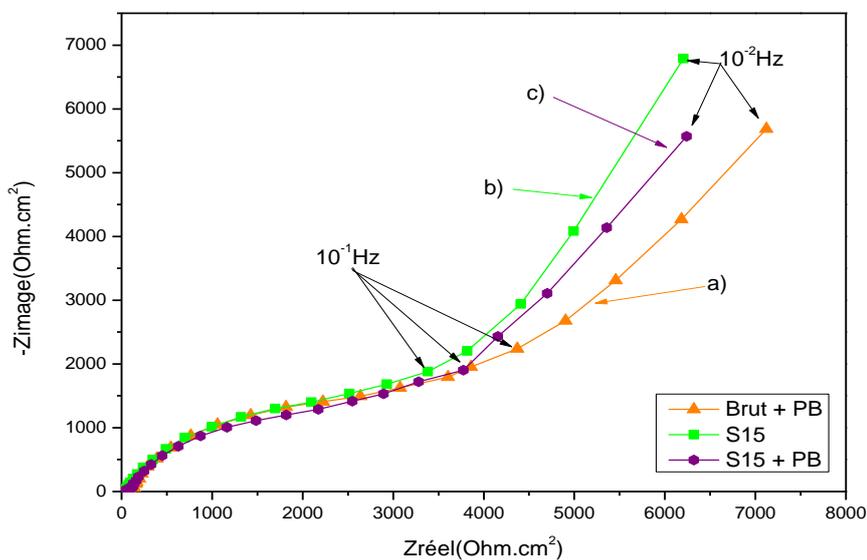


Figure V- 70: Diagrammes de Nyquist de l'alliage CoCrMo : (a) Brut + PB, (b) S15 ; (c) S15 + PB.

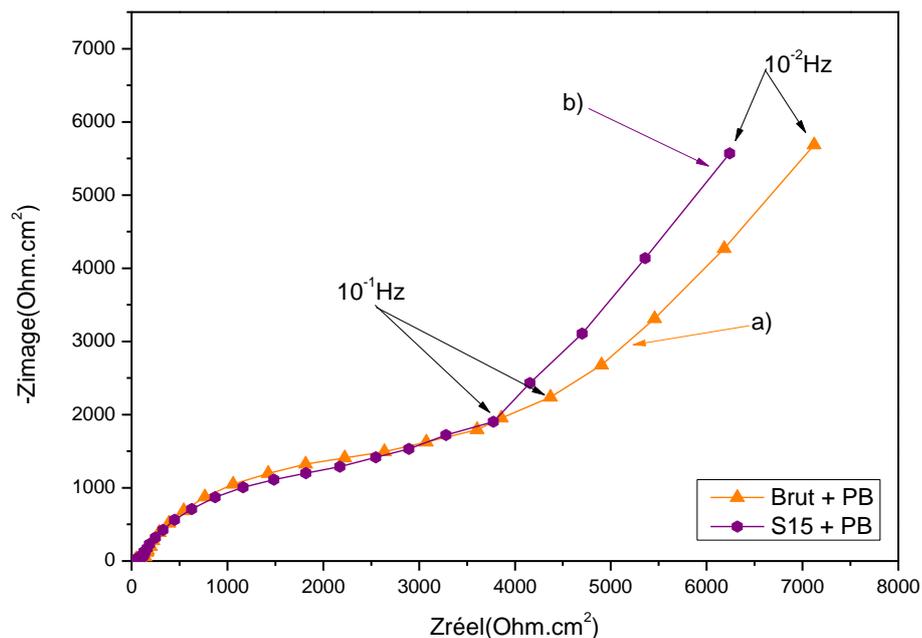


Figure V-71: Diagrammes de Nyquist de l'alliage CoCrMo : (a) Brut + PB, (b) S15 + PB

Les diagrammes de Bode des différentes conditions de traitement sont représentés sur les figures V – 7, V- 8 et V- 9. L'analyse des différents spectres d'impédance permet de ressortir trois régions à étudier.

Dans la première région qui est comprise entre la haute et la moyenne fréquence (de 10 à 10000 Hz) comme observé sur la figure V-7, on constate que $|Z|$ forme un plateau avec une pente tendant vers 0. On note aussi une chute brutale des valeurs de la phase (Figure V-9). Ces résultats décrivent une réponse typique d'un comportement résistif et correspondent à la résistance de l'électrolyte.

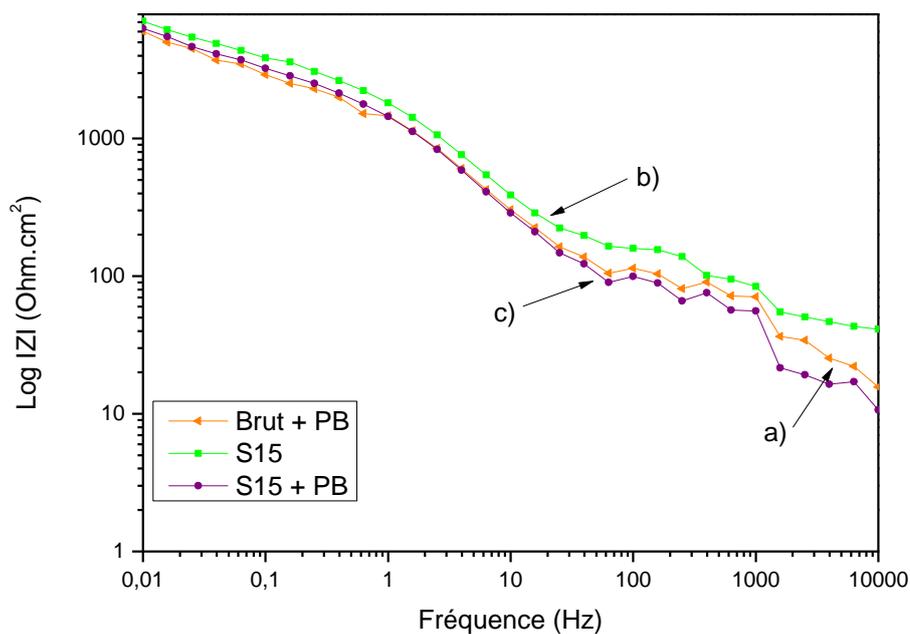


Figure V- 72 : Diagramme de Bode présentant $\log |Z|$ en fonction de la fréquence en solution Ringer de l'alliage CoCrMo : (a) Brut + PB, (b) S15, (c) S15 + PB.

La deuxième région est celle des basses fréquences (10^{-2} Hz à 10^0 Hz) ; elle renseigne généralement sur le comportement passif du matériau. Dans cette zone, comme le montre la figures V- 7, on peut observer que $\log |Z|$ présente une pente linéaire de l'ordre de -1, ce qui montre la présence d'un film passif à la surface du matériau [110].

On remarque qu'après traitement SMAT $|Z|$ atteint une valeur plus élevée autour de $7000 \Omega\text{cm}^2$ comparée à celle du CoCrMo brut d'usinage qui est de $6000 \Omega\text{cm}^2$ (Figure V-8). Ces résultats montrent que le procédé SMAT peut générer une couche de passivation plus efficace et permet une amélioration du comportement face à la corrosion de l'alliage CoCrMo brut d'usinage en milieu physiologique.

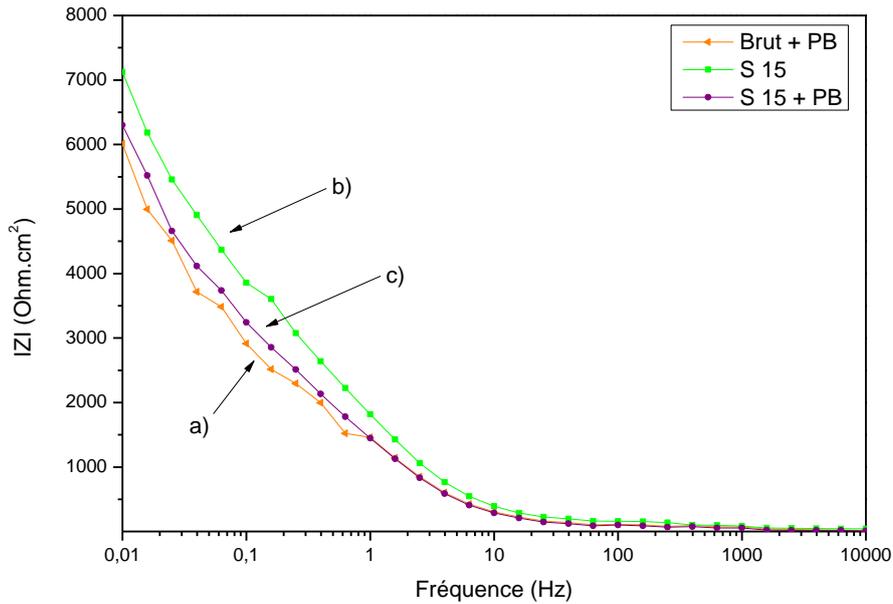


Figure V- 73: Diagramme de Bode présentant le module de Z en fonction de la fréquence en solution Ringer de l'alliage CoCrMo : (a) Brut + PB, (b) S15, (c) S15 + PB.

Dans la troisième région (Figure V-9) qui correspond à la fréquence moyenne (10^0 Hz à 10^3 Hz), on observe un maximum pour l'angle de phase. Ce résultat peut indiquer la formation d'un film passif ou encore l'évolution de ce film passif [111]. Ce maximum est observé après traitement SMAT ce qui confirme que le traitement SMAT favorise la passivation de l'alliage CoCrMo.

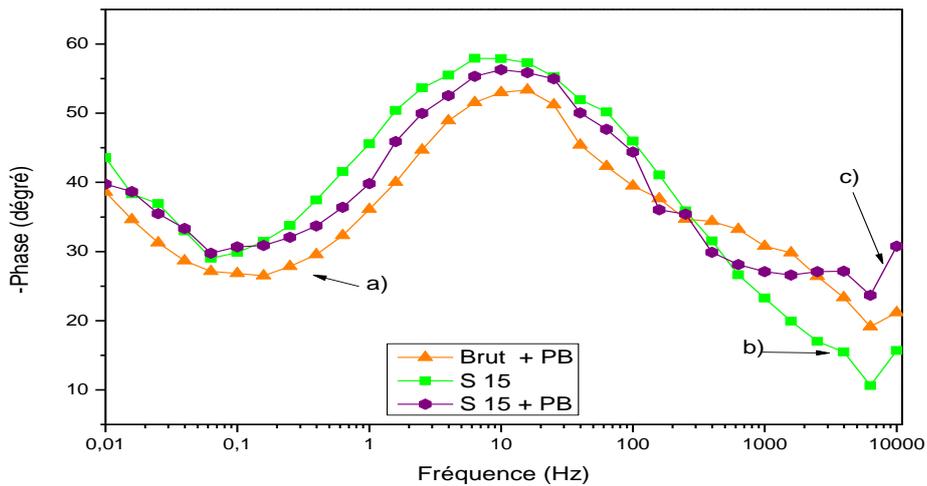
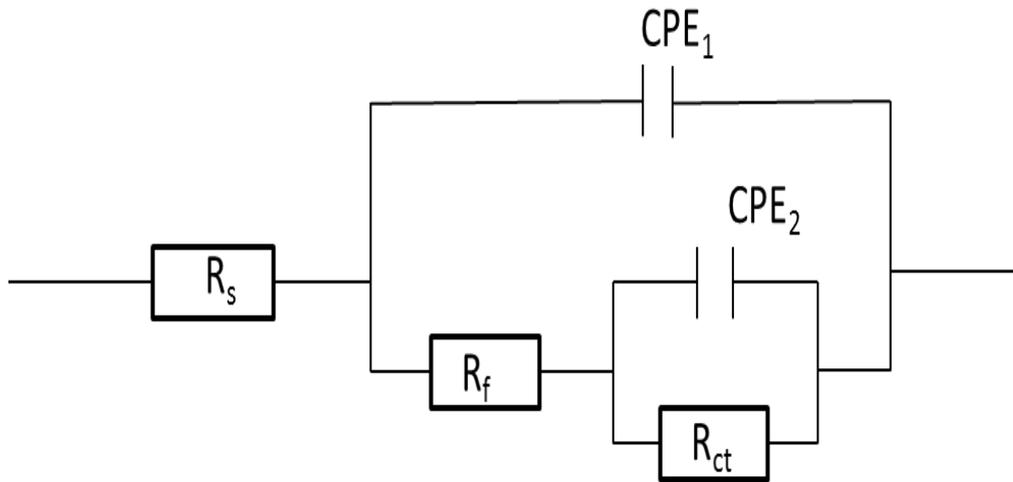


Figure V-74: Diagramme de Bode présentant la phase de Z en fonction de la fréquence en solution Ringer de l'alliage CoCrMo : (a) Brut + PB, (b) S15, (c) S15 + PB.

Les deux minimums observés sur la courbe de l'angle de phase de la figure V- 9 peuvent correspondre à deux constantes de temps de relaxation ; on pourrait alors émettre l'hypothèse selon laquelle les films passifs formés sur l'alliage CoCrMo ont une structure à deux couches c'est-à-dire une présence de deux couches d'oxyde ; mais cette double couche d'oxyde reste à confirmer sur une gamme de fréquence plus large.

$$R_p = R_f + R_{ct} \quad \text{Équation 4 [10]}$$



R_s : Résistance de l'électrolyte

R_f : Résistance de diffusion des ions métallique ou du film passif

CPE_1 : capacité d'un film passif superficiel

R_{ct} : Résistance liée au contrôle du transfert de charges

CPE_2 : Capacité de double couche de l'interface CoCrMo/électrolyte lié à la vitesse de réaction

R_p : Résistance de polarisation

Figure V-75: Circuit équivalent modélisant l'interface électrode/électrolyte

Pour déterminer les paramètres caractéristiques des diagrammes, la méthode des circuits équivalents a été utilisée. Pour plus de précision sur les mesures et afin de réduire les

erreurs systématiques, seules les données obtenues pour les hautes et moyennes fréquences ont été considérées.

Le circuit équivalent utilisé pour interpréter le comportement des différents échantillons est présenté sur la figure V-10. Ce circuit comprend la résistance de l'électrolyte(R_s), la résistance liée au transfert de charges(R_{ct}), la capacité de la double couche(CPE_1), la résistance du film passif (R_F), et la capacité du film passif (CPE_2). Les valeurs globales de la résistance de polarisation R_p sont calculées à partir de valeurs de R_F et R_{ct} par la relation (eq. 1):

Un très bon accord entre le modèle et les données expérimentales ont été obtenus comme le montre les figure V – 11 et V- 12 en considérant la présence de deux boucles capacitives. Les caractéristiques électrochimiques relevées en utilisant ce circuit sont regroupées dans le tableau 3.

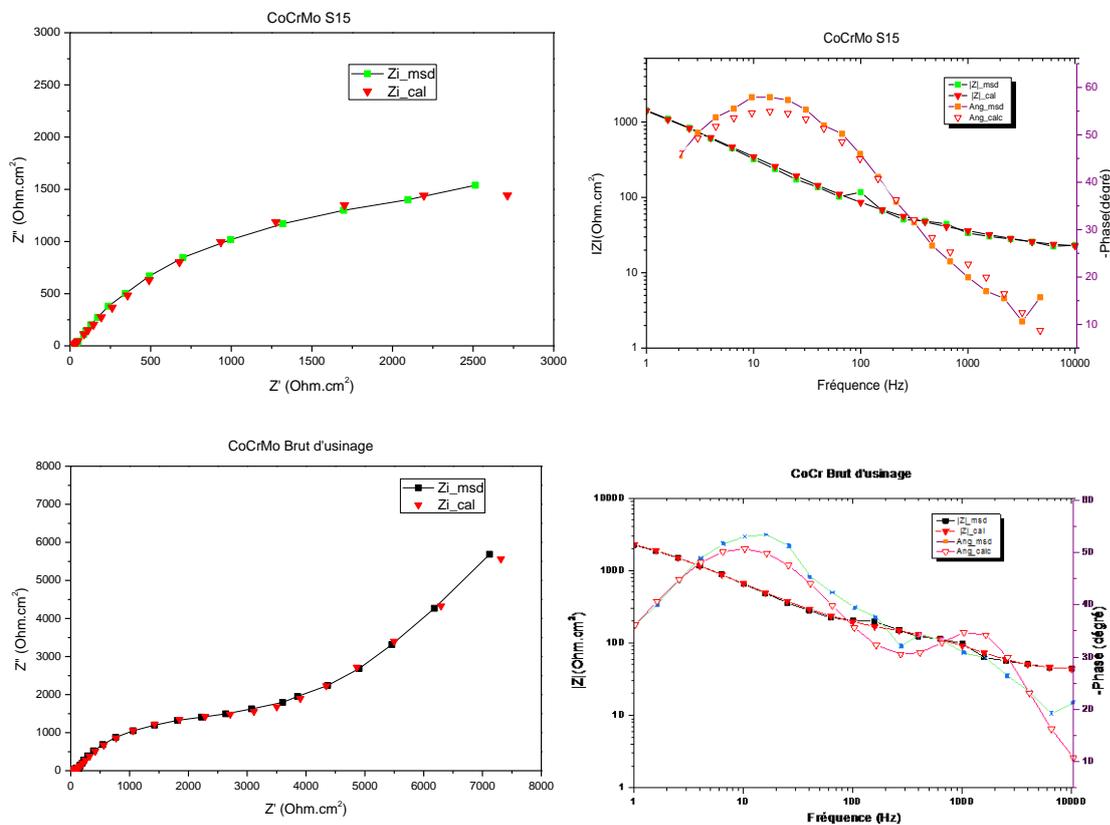


Figure V-76: Représentation de l'impédance électrochimique expérimentale et ajustée de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT ; Diagrammes de Nyquist à gauche et diagrammes de Bode à droite

L'évolution des diagrammes d'impédances de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT en présence d'une solution de Ringer montre, à travers des caractéristiques relevées, une compétition entre la formation et la destruction du film passif formé à la surface de l'échantillon. Le couple (R_f, C_f) est responsable du transfert ionique à travers les pores du film passif de l'alliage CoCrMo. R_f met en évidence la résistance électrique du film et C_f l'épaisseur du film passif. La diminution de C_f montre une surface active de l'alliage moins importante et une épaisseur du film plus grande sachant que C_f est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film « e ».

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad \text{Équation 5}$$

S : surface active ; ϵ_r : permittivité relative ; ϵ_0 : constante diélectrique $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m ;
 e : épaisseur du film

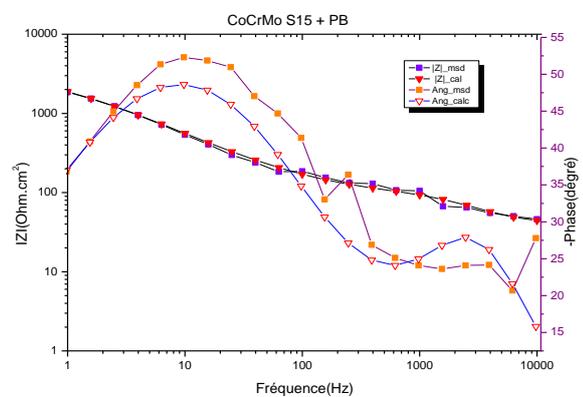
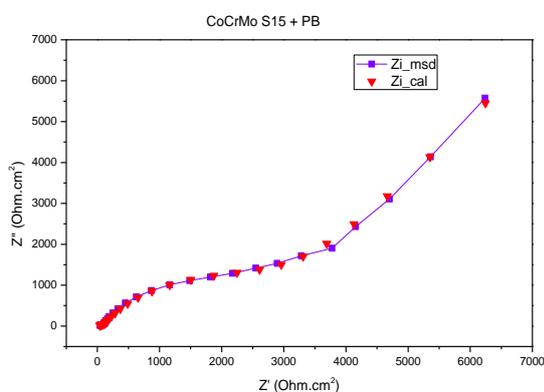
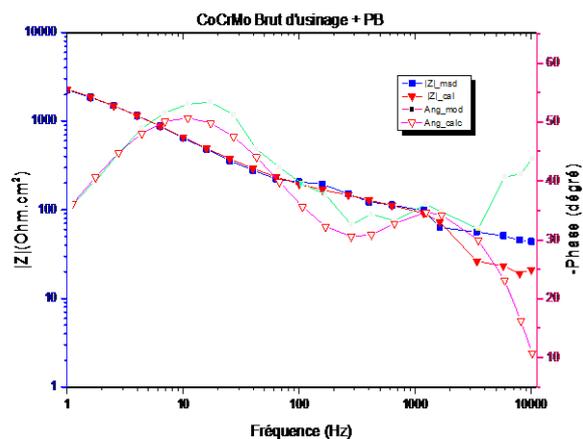
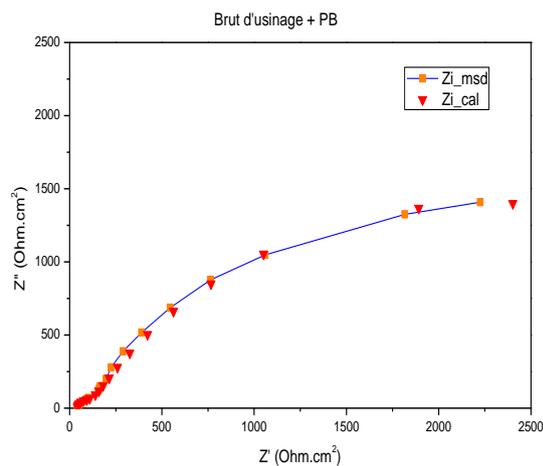


Figure V-77: Représentation de l'impédance électrochimique expérimentale et ajustée de l'alliage CoCrMo poli à la brosse avant et après SMAT; Diagrammes de Nyquist à gauche et diagrammes de Bode à droite

D'après les résultats d'impédances obtenus, C_f diminue après un traitement SMAT 15 min et la résistance du film R_f augmente d'où un taux de passivation de la surface de l'alliage CoCrMo plus grand après SMAT comparé à l'état brut.

Le couple (R_{ct} , C_{dl}) est directement lié à la vitesse de corrosion; il met en évidence la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche électrochimique. Pour avoir un comportement résistif face à la corrosion il faut en parallèle une augmentation de R_{ct} et une diminution de C_{dl} . En effet, après traitement SMAT, on a une augmentation de la R_{ct} et qui est conservé pour l'échantillon SMATé et poli MARLE après SMAT plus polissage.

La valeur globale de la résistance de polarisation R_p de l'alliage est plus élevée après traitement SMAT d'environ $748,5 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ comparée à l'état brut de l'alliage CoCrMo qui est de $342 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$.

Ces résultats nous amènent à conclure que le traitement SMAT entraîne une diminution de la vitesse de pénétration de l'électrolyte dans les pores du film passif et permet une augmentation de la résistance face à la corrosion de l'alliage CoCrMo dans le milieu étudié.

Tableau V- 3 : Caractéristiques électriques de l'alliage CoCrMo avant et après traitements mécaniques immergé dans une solution de Ringer, relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique.

Echantillons de CoCrMo	Brut d'usinage	S15	Brut d'usinage+PB	S15+PB	Facteur d'erreur (%)
$R_s (\Omega)$	4,24E+01	4,01E+01	4,24E+01	4,03E+01	7,451
C	14,83	5,98	12,82	7,52	12,36
$R_f (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	313	722	347	480	7,26
$R_{ct} (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	9,17	26,5	9,81	11,27	13,64

C	674	106	704	546	8,39
R_p ($k\Omega\text{ cm}^2$)	342	748,5	356,81	491,27	15,65

V- 5 Conclusion

Afin d'étudier le comportement vis à vis de la corrosion de l'alliage CoCrMo après traitement SMAT, des essais de voltammétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectués. Les résultats ont montré une augmentation de l'épaisseur du film passif après SMAT et cette augmentation du film passif demeure malgré l'ajout du polissage biomédical à la brosse comparée à l'échantillon non SMATé. Le potentiel de corrosion de l'échantillon SMATé est plus noble que celui de l'échantillon brut. Une fois de plus cette amélioration du comportement face à la corrosion après SMAT demeure après polissage à la brosse. L'augmentation du potentiel de corrosion après SMAT et polissage de l'alliage CoCrMo s'observe avec une diminution de la densité de courant de $21,31\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $23,50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. De même il a été observé une augmentation de la résistance de polarisation allant $356,81\ k\Omega\text{ cm}^2$ sur l'échantillon brut poli à $491,27\ k\Omega\text{ cm}^2$ après SMAT + polissage. Cette augmentation de la résistance à la corrosion s'explique par formation de la couche passive plus efficace après traitement SMAT. Il en ressort que le traitement SMAT a une influence significative sur l'alliage CoCrMo non seulement sur sa microstructure mais aussi sur sa résistance à la corrosion.

**CHAPITRE VI : INFLUENCE DU TRAITEMENT SMAT SUR LES
PROPRIÉTÉS TRIBOLOGIQUES DES IMPLANTS ORTHOPÉDIQUES
EN CoCrMo**

CHAPITRE VI : INFLUENCE DU TRAITEMENT SMAT SUR LES PROPRIÉTÉS TRIBOLOGIQUES DES IMPLANTS ORTHOPÉDIQUES EN CoCrMo

Introduction

L'usure des prothèses est le principal problème visé par cette étude ; les débris d'usure des implants de hanche générés par les couples de prothèse métal-métal et métal-polyéthylène ont soulevé et continuent de susciter d'importantes préoccupations. Plusieurs revues scientifiques récentes et des études expérimentales ont démontré les effets néfastes que causent les nanoparticules de CoCrMo libérées lors de l'usure de l'implant chez les patients porteurs. L'alliage CoCrMo est utilisé dans le secteur orthopédique pour des zones d'appuies nécessitant une bonne résistance à l'usure et à la corrosion du matériau utilisé (têtes de fémur et tiges de hanche forgés). Or, la tête de fémur étant le contact d'appui de la hanche, elle est soumise à des micromouvements avec la tige de fémur. Ces micromouvements entraînent l'abrasion et la corrosion de la tête du fémur et sont responsables de l'usure de l'alliage CoCrMo. Selon le type de matériau, l'état de surface, les propriétés mécaniques et corrosives, la vitesse d'usure d'une prothèse de hanche varie. L'objectif de ces analyses menées depuis le début de ce travail a été d'étudier l'effet que procure le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo utilisé comme tête du fémur. Les résultats ont montré que le traitement SMAT apportait une amélioration sur les propriétés mécaniques et corrosives de l'alliage CoCrMo. Le polissage médical effectué après traitement SMAT a permis d'obtenir un état de surface respectant les exigences biomédicales tout en conservant les effets bénéfiques du SMAT comparé à l'échantillon de CoCrMo témoin. Il est donc question à présent d'évaluer l'effet du SMAT sur la résistance à l'usure des alliages de CoCrMo.

L'usure abrasive peut être définie comme l'usure par déplacement de matières à partir des surfaces en mouvement relatif provoquée par la présence de protubérances dures (débris écrouis) ou par la présence de particules dures, soit entre les surfaces soit emprisonnées dans l'une d'elle[112]. On distingue trois types d'usure abrasive :

- L'abrasion à deux corps : processus d'usure par déplacement et/ou enlèvement de matière de la surface d'une pièce sous l'action du frottement d'aspérités dures fixes
- L'abrasion à trois corps fermés : surfaces usées par l'interposition d'abrasifs libres
- L'abrasion à trois corps ouverts : le frottement ici est concerné par une seule surface

L'abrasion à deux corps et à trois corps fermés est la plus rencontrée dans le secteur orthopédique. Ces dégradations par abrasions sont influencées par les paramètres liés au système tribologique [113]. Parmi ces paramètres on peut citer les conditions de sollicitation, la géométrie de la particule d'usure et son interaction avec les corps antagonistes, la configuration du test et le milieu.

Afin d'évaluer la résistance à l'usure par abrasion, plusieurs techniques en laboratoire peuvent être effectuées. Certaines de ces techniques sont standardisées et d'autres ne le sont pas. Dans le cadre de cette étude, deux essais ont été utilisés : le scratch test et les essais par pion/disque. Le scratch test est une technique facile permettant de comparer de manière rapide, et avec une bonne répétabilité la résistance à l'usure abrasive de plusieurs matériaux. Ces essais d'usure ont été approfondis par des essais d'usure par pion/disque. Les échantillons de CoCrMo utilisés sont : le brut d'usinage +PB, le S15 et le S15 +PB.

VI-1 Evaluation de la résistance à l'usure abrasive par scratch test

Le Scratch test est une technique de mesure standardisée dans l'étude de l'adhérence des films durs ou des couches minces sur des substrats. Le principe de cette technique est de passer l'indenteur sur le dépôt de film ; ce qui produira des écaillages ou des délaminations selon la charge appliquée. Compte tenu du fait que l'usure abrasive est l'action cumulative de rayures produites par des débris de particules ou des aspérités dures, le scratch semble bien une méthode logique permettant d'étudier le phénomène d'usure créée par abrasion[114]. Cette technique de mesure est de plus en plus utilisée pour la comparaison de la résistance à l'usure des matériaux [115]–[117]. Les essais de scratch sont effectués à l'aide d'un Micro Scratch représenté sur la figure VI-1. Cet appareil de Micro Scratch test est constitué d'une pointe généralement en diamant ou en acier carbure et d'un capteur de force. Lors des essais, l'application de la charge est asservie de manière à ce que la charge appliquée reste toujours la même que la demande. Cette charge appliquée tout au long de la rayure peut être constante, progressive ou incrémentale. Durant le rayage, un capteur présent sur l'appareil détecte l'émission acoustique produite lors de l'écaillage du matériau et l'intensité de cette émission dépend de la nature de la rupture. Les informations relevées lors de ces tests renseignent sur la limite d'élasticité de l'alliage CoCrMo avant et après SMAT. Cette limite d'élasticité est déterminée à l'aide du facteur d'élasticité R_e défini à partir de la profondeur de pénétration

notée P_d (mesure de la profondeur du sillon lors de la pénétration de l'indenteur sous charge) et la profondeur résiduelle R_a (mesure de la profondeur du sillon sans indenteur) voir équation 6.

$$R_e = \frac{P_d - R_d}{P_d}$$

Équation 6

Avec ε_{tot} : taux de déformation totale ;

ε_{el} : taux de déformation élastique ;

ε_{pl} : taux de déformation plastique ;

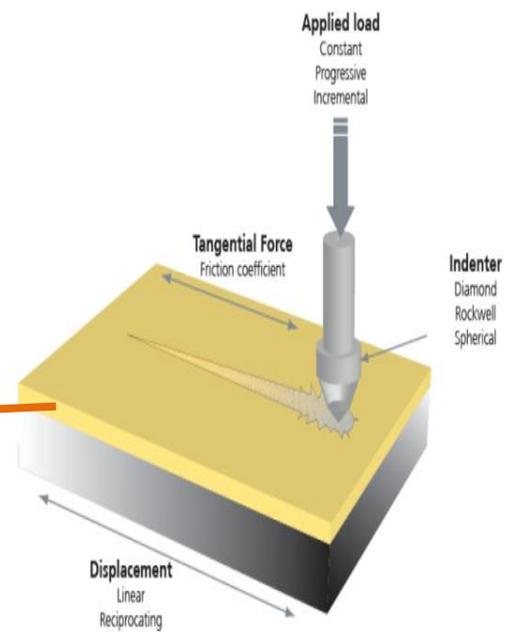
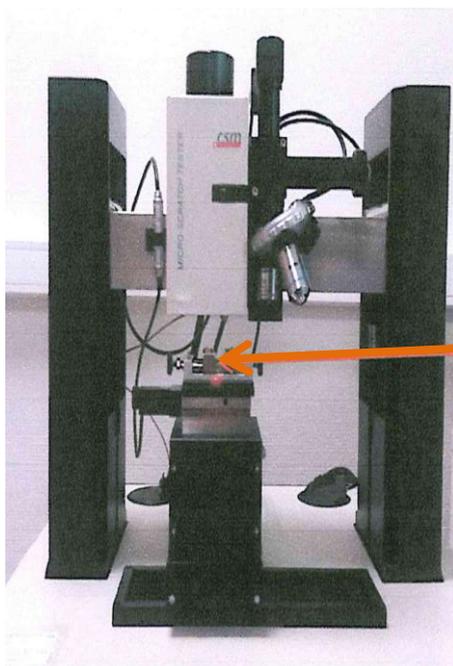


Figure VI- 78: Micro Scratch Test CSM Instruments

VI-1-1) Mesures expérimentales :

Lors de nos essais de scratch nous avons utilisé des charges allant de 1N à 20N, une pointe Rockwell en diamant, d'angle 120°. Le coefficient de frottement, la profondeur de pénétration et la profondeur résiduelle ont été déterminés avant et après SMAT.

Etapas de la réalisation d'une rayure par scratch test

La réalisation d'une rayure se déroule en 3 phases :

- Pré-scan : Cette étape constitue la genèse de tout test de scratch ; elle consiste à faire une profilométrie de la surface sur laquelle doit se dérouler l'essai. A cette étape, la pointe balaye à faible charge la trajectoire à rayer.
- Scratch : Elle consiste en l'application d'une charge tout au long de la rayure. A cet étape, la profondeur de pénétration P_d est mesurée lors du déplacement de l'indenteur grâce aux capteurs présents sur la machine.
- Post-scan : Cette étape permet de mesurer la profondeur résiduelle. La pointe soumise à une charge très faible, refait un passage sur la rayure précédemment créée pour mesurer la profondeur après retour élastique du matériau.

VI-1-2) Résultats

Avant d'effectuer les mesures de scratch test, les échantillons sont préalablement polis miroir en respectant les étapes de préparation réalisées au chapitre 2 pour les mesures de dureté.

VI-1-2-a) Profondeur de pénétration et profondeur résiduelle :

Les premières mesures ont été faites à charges constantes de 1N à 20N. La profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée est représentée sur la figure VI - 2. On constate qu'après traitement SMAT, la force nécessaire pour atteindre une profondeur donnée augmente, ceci montre une dureté plus grande en surface de l'échantillon S15. Cette augmentation de la dureté à la surface est en accord avec les résultats de dureté obtenus précédemment au chapitre 2. Cependant à fortes charges autour de 20N, on a tendance à avoir une profondeur de pénétration identique tant pour le S15 que pour le brut d'usinage PB. Cette similarité peut être due à l'écaillage et à la fissuration du matériau lors du scratch.

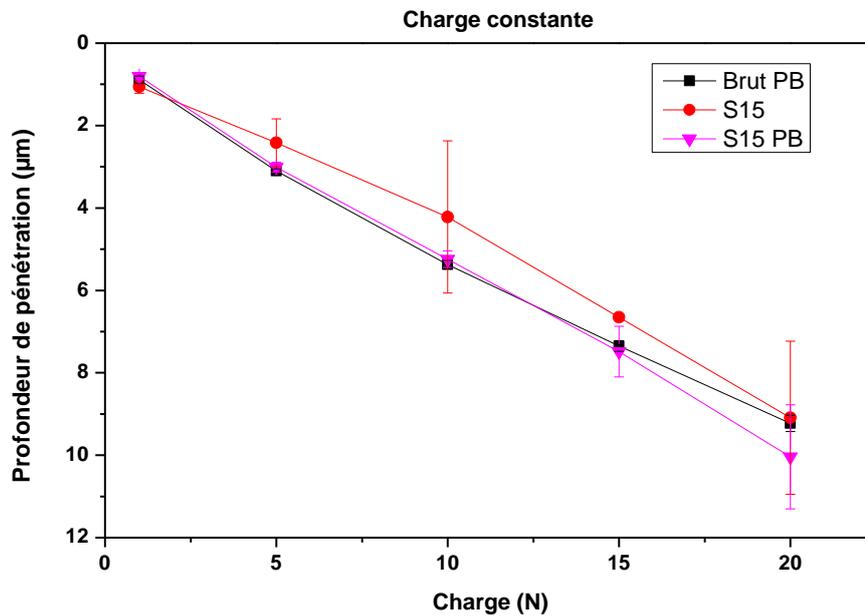


Figure VI-79: Evaluation de la profondeur de pénétration de l'indenteur par scratch test à charges constantes

Après polissage à la brosse de l'échantillon S15, on a tendance à avoir une profondeur de pénétration identique à celle de l'échantillon Brut PB. Cette similarité de résultat peut être due à la surface de l'échantillon S15 qui est un peu rugueuse. Afin de compléter notre analyse nous avons effectués des essais multi-passes qui consistent à repasser plusieurs fois l'indenteur sur la rayure.

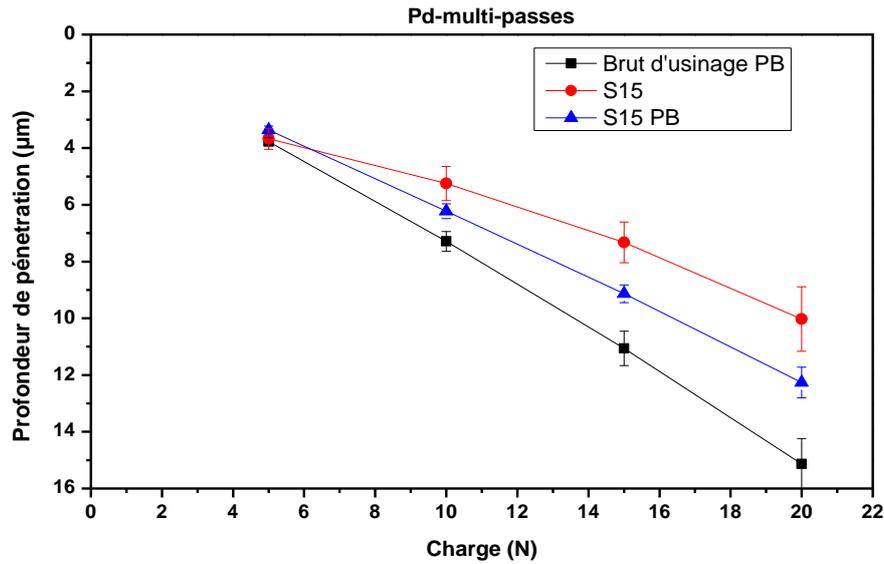


Figure VI-80: Profondeur de pénétration par scratch test en multi-passes

Le but de ces essais multi-passes est de soumettre le matériau à des sollicitations mécaniques de contact répétées afin de connaître l'influence du SMAT sur les propriétés surfaciques (frottement local, profondeur de pénétration et coefficient d'élasticité) de l'alliage CoCrMo [118]. La figure VI- 3 présente les résultats obtenus après multi-passes. On remarque une différence sur la profondeur de pénétration de l'indent entre les échantillons bruts PB et S15 PB. Plus la charge est élevée plus l'écart entre les deux échantillons est grande. A 20 N de charge, on atteint une différence de profondeur d'environ 2 µm entre les échantillons brut PB et S15 PB. Ce résultat peut s'expliquer par la loi d'Archard qui stipule que le matériau le plus dur résiste le mieux à l'usure abrasive[119]. De ce fait l'écrouissage que génère le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo peut être attribué à la résistance à l'abrasion comparé à l'échantillon brut. Par la suite, les profondeurs résiduelles à charges constantes et en multi-passes ont été mesurées. Cette mesure correspond à la dernière phase du scratch test comme expliqué plus haut.

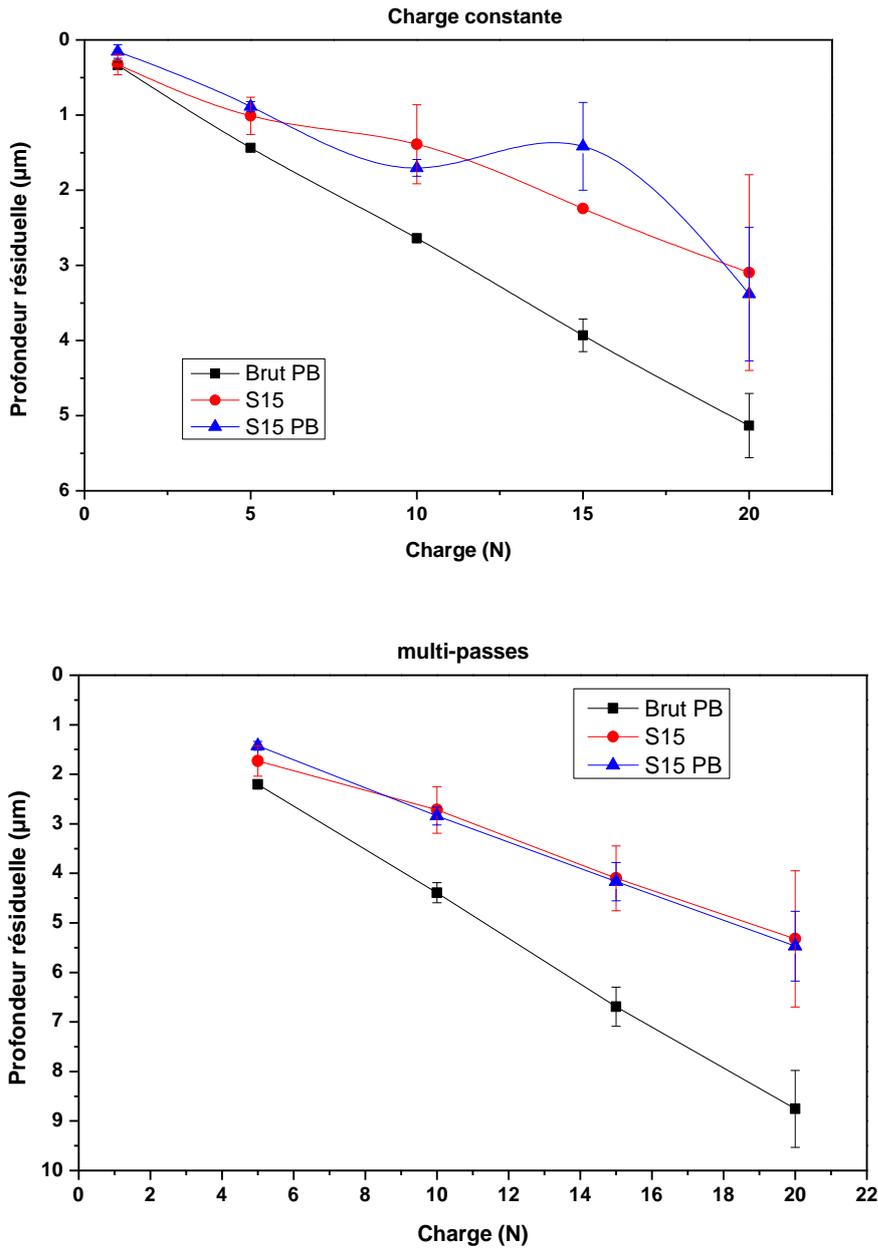


Figure VI- 81: Evaluation de la profondeur résiduelle par scratch de l'alliage CoCrMo

La figure VI- 4 présente les résultats des profondeurs résiduelles à charge constante et en multi-passes. La première constatation est la différence du retour élastique entre échantillons S15 et Brut PB. Cette différence est observée à charge constante comme en multi passes ; ceci montre une fois de plus l'influence de l'érouissage qu'induit le SMAT sur l'alliage CoCrMo conduisant à une augmentation de la limite d'élasticité. Ce phénomène est en accord avec la

loi de Hall-Petch, qui donne une relation directe entre la taille du grain et la limite d'élasticité. Une réduction de la taille de grains conduirait à une augmentation de la limite d'élasticité[120]. En ce qui concerne les résultats obtenus après S15 PB, on remarque une profondeur résiduelle proche du S15 ce qui montre qu'on a une limite d'élasticité plus grande pour le S15 poli que celle du S15. Ces résultats sont confirmés sur les figures VI- 5 et VI- 6 qui présentent le pourcentage du retour élastique en fonction de la charge appliquée. On remarque clairement qu'après SMAT + polissage on a un retour élastique d'environ 60% pour le S15 et 43% pour le Brut PB.

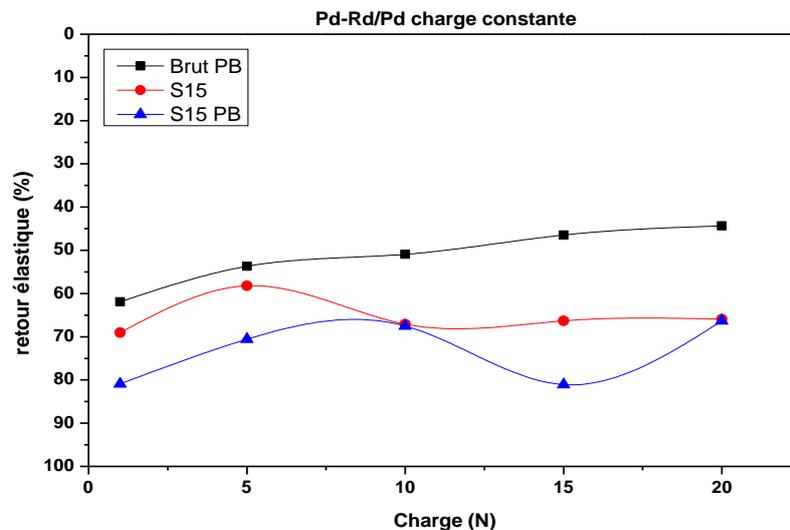


Figure VI- 82: Pourcentage de retour élastique après scratch de l'alliage CoCrMo

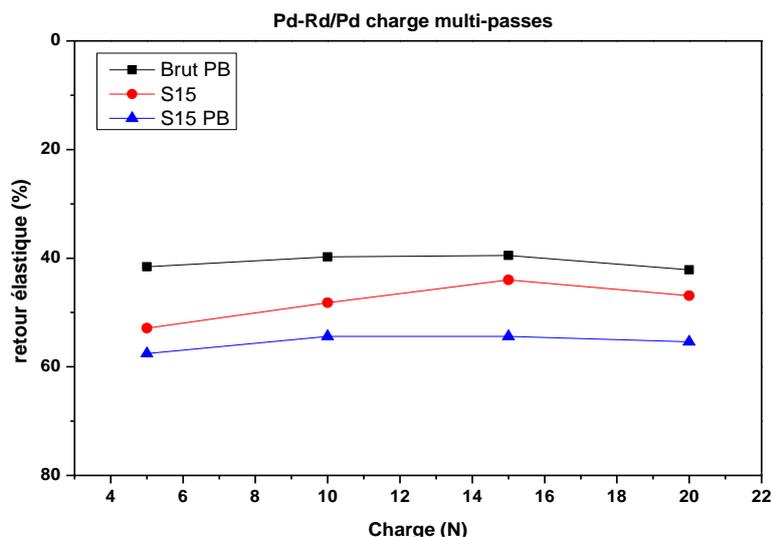


Figure VI- 83: Pourcentage de retour élastique après scratch de l'alliage CoCrMo

Les résultats des mesures de profondeurs résiduelles à charges constantes laissent croire que le polissage après SMAT augmente la limite d'élasticité du CoCrMo ce qui n'est pas le cas vu les résultats de dureté et de contraintes résiduelles mais aussi de profondeur de pénétration lors des mesures de scratch. Le phénomène observé serait peut-être dû à la microstructure en surface de l'échantillon S15+PB présentant des grains ayant une orientation préférentielle en extrême surface.

VI-1-2-b) Coefficient de frottement

Le coefficient de frottement lors d'un essai de rayage est le rapport de la force tangentielle sur la force normale. Les mesures du coefficient de frottement ont été faites à charge constante. La figure VI-7 montre des valeurs du coefficient de frottement de l'échantillon SMATé 15 min plus faible par rapport au brut.

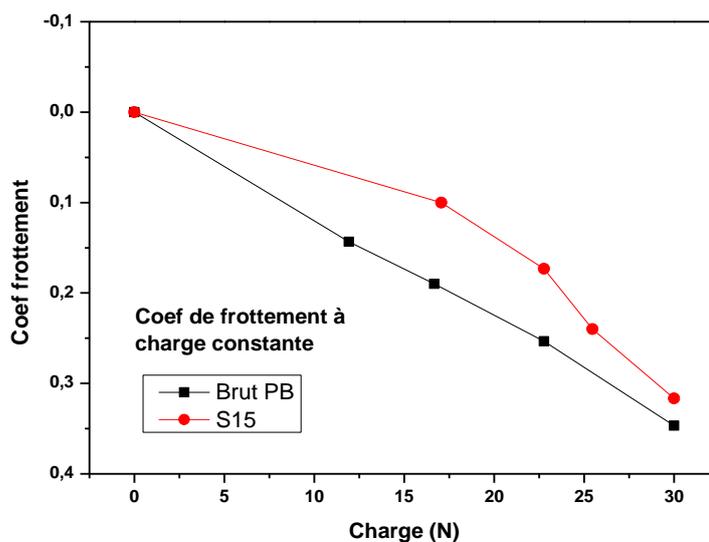


Figure VI-84: Coefficient de frottement après scratch de l'alliage CoCrMo PB et S15

Cette différence s'observe en particulier pour des charges inférieures à 20N. Ceci peut s'expliquer par les déformations plastiques, le raffinement de grains et les contraintes résiduelles en compression engendrés par le traitement SMAT et présentes dans le matériau, le rendant plus résistant. Ce qui diminuerait la pénétration de la pointe dans le matériau et donc

la baisse des forces tangentielles au niveau du contact. Cependant pour des charges élevées, les valeurs du coefficient de frottement semblent être les mêmes pour les deux conditions.

VI-2 Evaluation de la résistance à l'usure abrasive par pion/disque

VI-2-1) Mesures expérimentales

L'usure par pion/disque est une étude tribologique très répandue et couramment utilisée en laboratoire pour quantifier la résistance à l'usure des matériaux grâce au coefficient de frottement et d'usure mesurés lors de l'essai. Les essais pion/disque sont réalisés grâce au tribomètre pion/disque. Le tribomètre utilisé durant cette étude est représenté sur la figure VI-8. Son principe consiste à appliquer entre deux surfaces un déplacement de type alternatif. Le tribomètre est constitué d'un pion, animé d'un mouvement de vas et viens par l'intermédiaire d'une barre rigide reliée à un moteur. Lors des essais, une force normale constante générée par un poids est appliquée sur l'échantillon à vitesse constante. Elle est mesurée par un capteur à jauges de déformation. La force qui s'oppose au déplacement du pion est mesurée par un capteur piézo-électrique. La résistance à l'usure est calculée en mesurant le volume de la trace d'usure au niveau de la surface de l'échantillon après un nombre de cycles défini avant l'essai.

Essais d'usure pion-disque:



Paramètres d'essais:

- Mode alternatif
- Vitesse 7 et 3,5 cm/s
- Charge 1N
- Antagoniste: bille d'alumine 6 mm
- Lubrification: liquide de Ringer
- Distance d'essai incrémentale: jusqu'à 4000m

Figure VI-85: appareil de mesure (tribomètre) des essais d'usure par pion/disque

Dans le cadre de cette étude tribologique, les essais ont été menés à température ambiante en présence du liquide de Ringer comme lubrifiant afin de simuler les conditions physiologiques. Une bille en alumine de diamètre 6mm a été utilisée comme point de contact et une charge de 1N a été appliquée. Durant les essais, le pion effectuait un mouvement de

translation sur l'échantillon faisant des allers-retours sur une longueur de 15mm avec une vitesse de 3.5cm/s ce qui est en moyenne la vitesse linéaire d'une prothèse de hanche. La distance effectuée lors de ces essais a été scindée en trois sections ; 1200m, 2400m et 4000m. Après chaque intervalle, la profondeur de la surface usée ainsi créée était mesurée à l'aide d'un profilomètre. De même, le coefficient de friction créée lors du déplacement de l'échantillon sous la bille a été enregistré.

VI-2-2) Résultats

VI-2-2-a) Mesure du coefficient de frottement

Les mesures du coefficient de frottement obtenues lors des différents essais de pion/disque sont présentées sur la figure VI-9. On constate que l'amélioration de l'usure grâce au traitement SMAT est effective sur la première partie de l'essai.

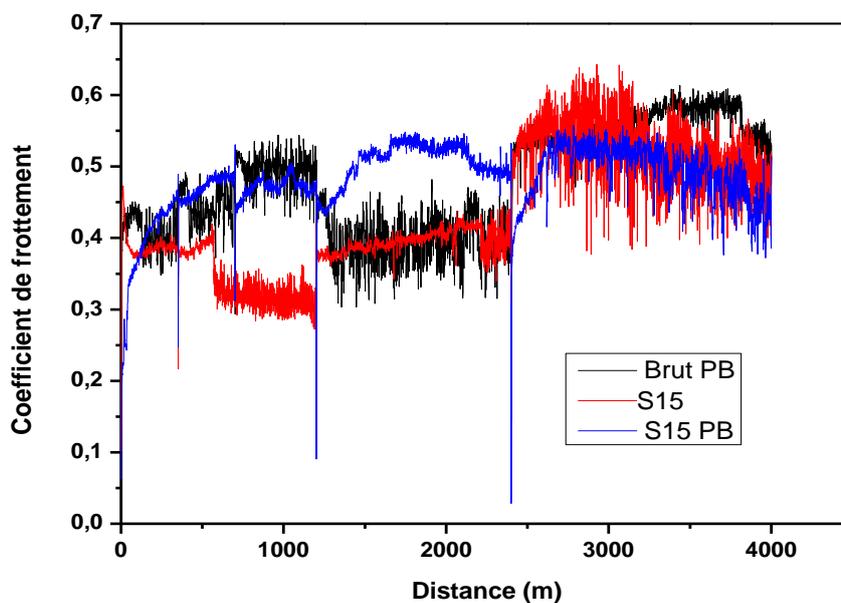


Figure VI- 86: coefficient de frottement de l'alliage CoCrMo PB ; S15 et S25 PB après essai pion/disque

Le coefficient de frottement sur la période de rodage est plus bas que celui de l'échantillon témoin puis les deux signaux se stabilisent en deuxième partie d'essai avec des

valeurs similaires. On n'observe pas une différence importante du coefficient de frottement après traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo excepté sur la période de rodage. Les grosses chutes de valeurs du coefficient de frottement observées sur les échantillons S15 et BP peuvent correspondre à l'écaillage du matériau ou au passage d'un mode d'usure à trois corps vers un contact à deux corps [121]. Les oscillations observées quant à elles correspondent à une dépassivation partielle du matériau.

VI-2-2-b) Mesure de l'aire d'usure

L'analyse de la profondeur d'usure permet d'observer et de nous informer sur la vitesse d'usure de l'alliage CoCrMo avec et sans SMAT. Suite aux différentes modifications qu'apporte le procédé SMAT sur le CoCrMo à savoir, de fortes contraintes résiduelles de compression en surface, la réduction de la taille des grains entraînant une augmentation de la dureté et aussi une transformation martensitique, on devrait s'attendre à une augmentation de la résistance à l'usure.

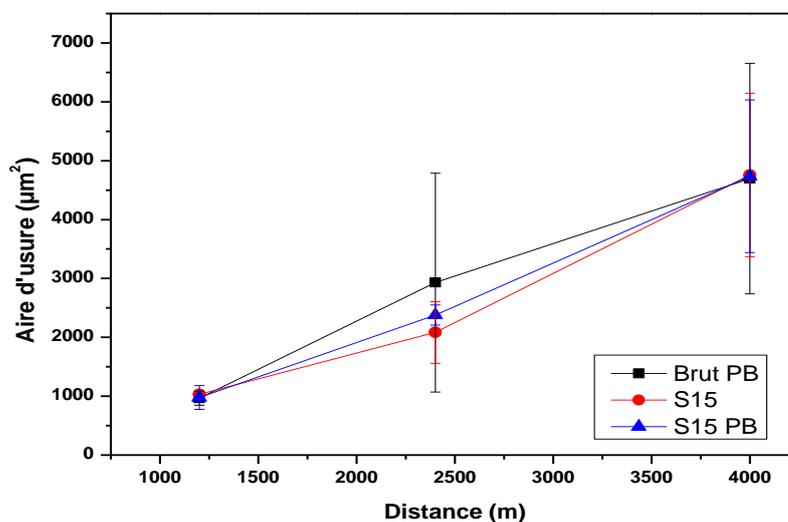


Figure VI- 87: Aire d'usure de l'alliage CoCrMo en fonction de la distance parcourue par le pion

Le graphe représenté par la figure VI-10 ne montre pas une amélioration à l'usure comme observé au scratch test et comme le prévoyait l'augmentation de la dureté après SMAT.

Cette similarité de résultats entre les différents échantillons peut être due à plusieurs facteurs et principalement par l'effet de la corrosion qui se crée à chaque passage de la bille et pourrait accélérer le mécanisme d'usure. Pour le cas des alliages de CoCrMo la résistance à la corrosion est régie par la formation d'une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui lors du passage de la bille d'alumine se briserait et entraînerait une dépassivation du matériau, laissant le matériau sous mécanismes mécano-chimiques. Les résultats des tests de corrosion obtenus plus haut ont montré une augmentation de la résistance à la corrosion après SMAT en surface mais aussi une diminution après polissage à la brosse. Pour cela il aurait été intéressant de coupler mesure de l'intensité de corrosion et essais d'usure pour comprendre le phénomène de corrosion qui se produit lors des essais pion/disque.

VI-3 Mesure de dureté autour du sillon d'usure

VI-3-1) Mesures de dureté sur coupes transverses des sillons d'usure

Afin d'approfondir l'étude sur l'effet que génère le SMAT sur les propriétés d'usure de l'alliage CoCrMo, des mesures de dureté ont été faites autour des sillons d'usure créés lors des essais de pion/disque. Les échantillons utilisés pour mener ces essais sont le CoCrMo brut d'usinage poli sur drap appelé brut poli et le CoCrMo SMATé 15 min puis poli sur drap appelé SMAT poli.

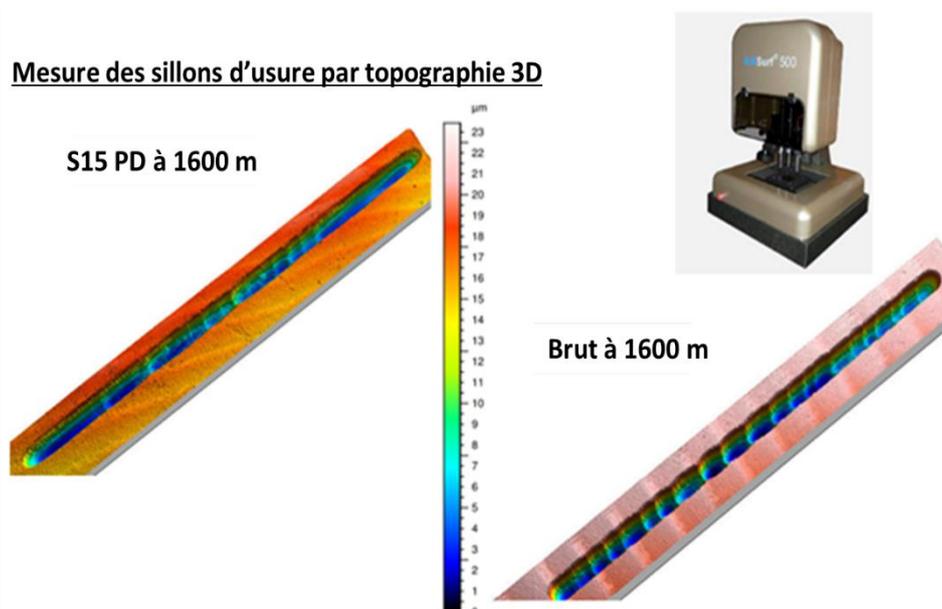


Figure VI- 88: Observation des sillons d'usure après scratch de l'alliage CoCrMo

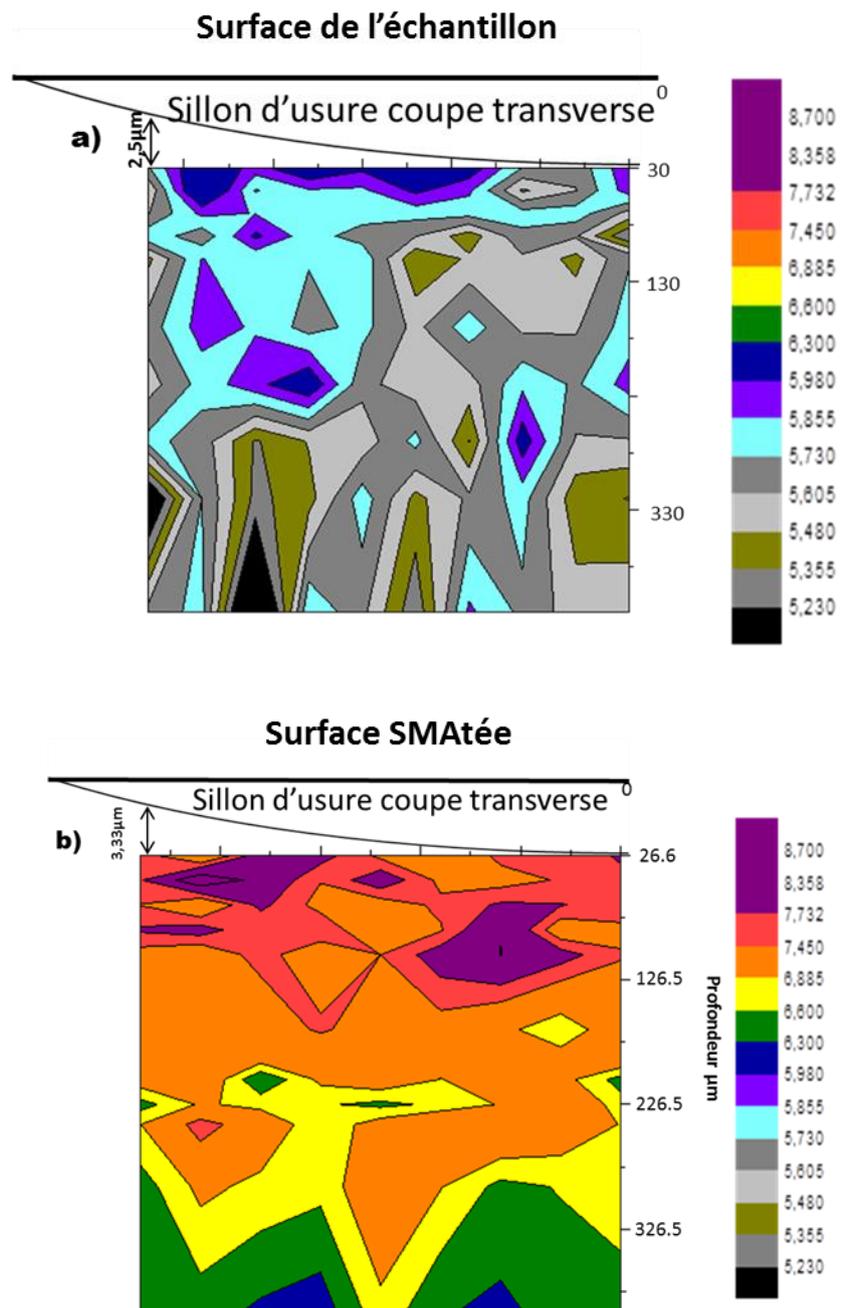


Figure VI- 89: Mesure de dureté d'une coupe transverse d'un sillon d'usure effectué sur l'alliage CoCrMo : a) brut poli ; b) SMATé poli

Les observations des différents sillons d'usure ont été faites à l'aide d'un profilomètre. La figure VI-11 montre les deux sillons d'usure utilisés lors des mesures de nano-dureté.

Les résultats des mesures de nano-dureté observés sur la figure VI-12 montrent une différence de dureté entre l'échantillon brut et l'échantillon SMATé. Au centre du sillon, on observe une dureté d'environ 5 GPa sur l'échantillon Brut poli et une dureté d'environ 8 GPa sur l'échantillon SMATé (S15+PD) soit une augmentation d'environ 60% de la dureté. Cependant ces valeurs de dureté sont inférieures à celles observées au chapitre sur coupes transverses n'ayant pas subies d'essais d'usure. Ceci peut s'expliquer par le fait que la partie centrale du sillon semble être la zone la plus usée du sillon correspondant à une quantité de matière enlevée plus importante. En observant les extrémités des sillons d'usure, on remarque des valeurs de dureté plus grandes comparées à celles du centre du sillon et pratiquement similaires à celles obtenues au chapitre II lors des mesures de dureté.

Cependant, ces mesures de dureté autour des sillons d'usure montrent clairement l'augmentation de la dureté que génère le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo et viennent compléter l'ensemble des résultats obtenus précédemment.

Conclusion

L'étude tribologique menée dans ce chapitre sur l'alliage CoCrMo avant et après SMAT a été menée par deux techniques : le scratch test et le pion/disque. Les essais d'usure par scratch tests effectués ont montré une augmentation de la résistance à l'usure de plus de 35 % après S15+PB et une diminution du coefficient de frottement. En ce qui concerne l'évolution de la profondeur de pénétration, on a observé une profondeur de pénétration linéaire de la pointe pour l'échantillon témoin et un léger infléchissement à partir de la charge 25N pour les échantillons SMATés. Ces résultats n'ont pas pu se confirmer après les essais pion/disque qui montrent une résistance à l'usure statique après SMAT. Pour comprendre ce résultat, la dureté autour des sillons d'usure créés lors des essais pion/disque a été étudiée. Il en est ressorti clairement de ces analyses que le SMAT augmente la dureté de l'alliage mais lors des essais d'usure, cette dureté diminue principalement au centre du sillon où l'usure est prononcée. Cette diminution de la dureté est liée à la diminution de la couche nano-structurée et la diminution

de la couche nano-structurée rend l'alliage CoCrMo favorable à la corrosion car c'est elle qui constitue une barrière face à l'oxydation du matériau comme montré au chapitre V.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'effet d'un traitement de nanocristallisation superficielle (NCS) ou SMAT sur les propriétés d'usure/frottement des implants orthopédiques à base de CoCrMo. Dans le cadre du projet NANOTRIBO, l'objectif de ces études était d'optimiser le procédé SMAT sur un alliage CoCrMo d'une part et d'autre part de mettre en place une méthodologie d'analyse pour étudier les modifications induites par le traitement SMAT sur les propriétés mécaniques, microstructurales, de corrosion et tribologiques de cet alliage.

Dans un premier temps, l'optimisation du procédé SMAT a été déterminée en faisant varier un paramètre important du traitement SMAT à savoir le paramètre temps. Pour cela, une étude comparative s'est faite sur trois durées de traitement 5 min, 15min et 25 min afin d'évaluer l'influence de chaque durée de traitement sur les propriétés mécaniques et microstructurales de l'alliage CoCrMo. De cette façon, un temps de traitement optimal de 15 min a été retenu dans la suite de ce travail.

Les différentes analyses et caractérisations menées sur les échantillons traités S15 ont montré une augmentation de la rugosité après SMAT par rapport à l'échantillon témoin (rugosité arithmétique de $0,8\mu\text{m}$ pour le S15 contre $0,007\mu\text{m}$ pour l'échantillon brut). Cependant, compte tenu de la problématique industrielle sur laquelle repose cette étude, cette augmentation de la rugosité que génère le SMAT ne respecte pas les exigences d'état de surface des implants orthopédiques qui est d'avoir une rugosité arithmétique inférieure à $0,5\mu\text{m}$ pour des pièces articulaires finies.

Dans un deuxième temps, une étape de finition de surface a donc été couplée au traitement SMAT afin d'obtenir une rugosité inférieure à $0,5\mu\text{m}$. Pour le choix de la technique de polissage à utiliser, une étude comparative de trois techniques de polissages a été réalisée (polissage à la brosse, polissage sur drap et polissage aux particules abrasives) afin de choisir celle qui conserve au mieux l'effet bénéfique qu'induit le traitement SMAT sur l'alliage CoCrMo. Cette étude comparative a été faite en comparant plusieurs propriétés telles que la rugosité, la planéité, la dureté et la microstructure, les contraintes résiduelles. Le polissage industriel à la brosse permettait d'obtenir de meilleurs résultats par rapport aux deux autres

techniques de polissage. De ce fait, cette technique industrielle de finition de surface a donc été choisie pour la suite des analyses.

Après un traitement SMAT 15 minutes suivi par un polissage à la brosse (S15+PB), les mesures de dureté ont montré une augmentation de la dureté de plus de 20% en surface par rapport à l'échantillon brut; alors que la dureté au cœur de l'alliage est similaire à celle obtenue pour les échantillons traités et non traités. L'évaluation des contraintes résiduelles sur le S15+PB a montré la présence des contraintes résiduelles de compression sur une profondeur d'environ 800 μm avec une contrainte maximale d'environ -800 MPa alors que l'échantillon témoin ne possédait pas de contraintes résiduelles. De ces premiers résultats il en ressort un effet bénéfique du SMAT sur les propriétés mécaniques de l'alliage CoCrMo.

Par la suite, des analyses de DRX ont été menées ; il en est ressorti que le traitement SMAT induit une transformation martensitique au sein de l'alliage CoCrMo principalement en surface et s'estompe au cœur de l'échantillon. Or, la transformation martensitique au sein d'un matériau contribue à l'amélioration de ses propriétés mécaniques. Dans le but de comprendre les modifications microstructurales que génère le traitement SMAT, plusieurs analyses telles que le MEB, MET, EBSD, TKD ont été utilisées. Les résultats obtenus sont complémentaires et montrent que l'application du SMAT 15 min sur l'alliage CoCrMo génère une nanocristallisation en extrême surface avec une taille de grains inférieure à 100 nm et induit également une forte transformation martensitique. Des déformations par maclage et glissement ont été observées après traitement SMAT et ces déformations sont responsables du raffinement de grains observé après S15+PB. Cette deuxième partie de résultats montre clairement que l'alliage CoCrMo ayant subi un traitement SMAT de 15 min suivi d'un polissage à la brosse possède des propriétés mécaniques et microstructurales pouvant favoriser l'augmentation de la résistance à l'usure/frottement.

Enfin, des essais de corrosion et d'usure ont été menés sur l'alliage CoCrMo après S15+PB. Des études du comportement vis-à-vis de la corrosion ont été menées par deux méthodes : la représentation de Tafel des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Des essais d'usure abrasive ont généralement été menés par scratch test et essais pion/disque. Les essais de corrosion ont montré que l'état de surface généré par le traitement SMAT agissait comme une barrière de protection à la corrosion de l'alliage

CoCrMo. Malgré la diminution de l'épaisseur nanostructurée après polissage, la résistance à la corrosion du S15+PB reste supérieure à celle de l'échantillon brut. Les essais d'usure par scratch tests ont montré une augmentation de la résistance à l'usure de 35 % et une diminution du coefficient de frottement. Par contre, les résultats des essais de pion/disque ne corroborent pas ceux obtenus par scratch test ; ces résultats ne montrent pas une différence significative de la résistance à l'usure entre les échantillons avec ou sans SMAT. Cependant les études de dureté menées autour des sillons d'usure créés lors des essais pion/disque ont montré et confirmé une augmentation de la dureté après SMAT. Ce qui peut laisser conclure que la tendance d'évolution de la résistance à l'usure par rapport à l'augmentation de la dureté ne se vérifie pas sur cet alliage. De ce fait, la dureté n'est pas la meilleure propriété pour prédire le comportement à l'usure abrasive de l'alliage CoCrMo.

En conclusion, l'application du traitement SMAT 15 min + polissage industriel à la brosse sur l'alliage CoCrMo conduit à l'amélioration de ses propriétés mécaniques, de ses propriétés corrosives et également de sa résistance à l'usure abrasive sans lubrifiant. Cependant, pour prédire l'influence du SMAT sur la durée de vie des implants orthopédiques, plusieurs investigations et études doivent encore être menées.

PERSPECTIVES

Perspectives :

Au travers des résultats obtenus durant cette thèse, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Tout d'abord, il serait intéressant de réaliser des essais développés dans cette thèse sur des pièces géométriques utilisées pour la fabrication des implants orthopédiques à base de CoCrMo afin d'évaluer la répétabilité des résultats obtenus dans cette étude.

Il serait également intéressant d'approfondir le comportement vis-à-vis de la corrosion en milieu physiologique des échantillons SMATés afin d'étudier l'épaisseur de la couche de passivation générée par le traitement. Afin d'approfondir les résultats obtenus lors des essais par pion/disque, il serait aussi intéressant d'effectuer des mesures d'intensité de corrosion lors des essais d'usure. Ces analyses pourront être complétées par des essais de fretting corrosion en milieu physiologique car, de même que l'usure abrasive, la corrosion de contact (fretting corrosion) est également un mécanisme d'usure des implants orthopédiques.

Du point de vue industriel, il serait intéressant de réaliser des tests d'usure sur des implants orthopédiques à base de CoCrMo ayant été soumis au SMAT. Dans le cadre du projet NANOTRIBO, des essais d'usure à l'aide d'un simulateur multi-stations permettant d'appliquer des sollicitations complexes sur des prothèse de hanche telles que la course, la montée d'escalier sont envisagés.

Du point de vue biomédical, il serait intéressant de clore ce travail par des tests in vivo et cliniques afin de certifier et commercialiser des implants orthopédiques plus résistants à l'usure.

Bibliographie

- [1] F. Traina, M. De Fine, and S. Affatato, "Anatomy of the hip and suitable prostheses," in *Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints*, Elsevier, 2013, pp. 93–114.
- [2] P. Adam, L. Béguin, S. Grosclaude, B. Jobard, and M.-H. Fessy, "La mobilité fonctionnelle de l'articulation de la hanche," *Rev. Chir. Orthopédique Réparatrice Appar. Mot.*, vol. 94, no. 4, pp. 382–391, Jun. 2008.
- [3] G. D. Baura, "Total Hip Prostheses," in *Medical Device Technologies*, Elsevier, 2012, pp. 381–404.
- [4] I. D. Learmonth, C. Young, and C. Rorabeck, "The operation of the century: total hip replacement," *The Lancet*, vol. 370, no. 9597, pp. 1508–1519, Oct. 2007.
- [5] R. Iorio *et al.*, "Orthopedic Surgeon Workforce and Volume Assessment for Total Hip and Knee Replacement in the United States—Preparing for an Epidemic," *J. Arthroplasty*, vol. 23, no. 2, p. 315, Feb. 2008.
- [6] M. Delplanque *et al.*, "Imagerie 3D fonctionnelle de l'articulation de la hanche pour la prévention, le diagnostic, la planification et le suivi chirurgical," *IRBM*, vol. 33, no. 2, pp. 98–108, Apr. 2012.
- [7] S. Affatato, "The history of total hip arthroplasty (THA)," in *Perspectives in Total Hip Arthroplasty*, Elsevier, 2014, pp. 3–18.
- [8] N. Kumar, N. C. Arora, and B. Datta, "Bearing surfaces in hip replacement – Evolution and likely future," *Med. J. Armed Forces India*, vol. 70, no. 4, pp. 371–376, Oct. 2014.
- [9] J. Charnley, "ARTHROPLASTY OF THE HIP A New Operation," *The Lancet*, vol. 277, no. 7187, pp. 1129–1132, May 1961.
- [10] A. E. Buckwalter, "Results of Charnley Total Hip Arthroplasty with Use of Improved Femoral Cementing Techniques<sbt aid='1106894'>A Concise Follow-up, at a Minimum of Twenty-five Years, of a Previous Report<cross-ref type='fn' refid='fn1'>*</cross-ref></sbt>," *J. Bone Jt. Surg. Am.*, vol. 88, no. 7, p. 1481, Jul. 2006.
- [11] E. Kaivosoja *et al.*, "Materials used for hip and knee implants," in *Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints*, Elsevier, 2013, pp. 178–218.
- [12] C. T. Martin *et al.*, "What Can We Learn From 20-year Followup Studies of Hip Replacement?," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 474, no. 2, pp. 402–407, Feb. 2016.

- [13] A. F. Kamath, N. P. Sheth, H. H. Hosalkar, O. M. Babatunde, G.-C. Lee, and C. L. Nelson, "Modern Total Hip Arthroplasty in Patients Younger Than 21 Years," *J. Arthroplasty*, vol. 27, no. 3, pp. 402–408, Mar. 2012.
- [14] G. Pezzotti and K. Yamamoto, "Artificial hip joints: The biomaterials challenge," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 31, pp. 3–20, Mar. 2014.
- [15] C. Balagna, S. Spriano, and M. G. Faga, "Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 7, pp. 1868–1877, Oct. 2012.
- [16] B. S. Lee, H. Matsumoto, and A. Chiba, "Fractures in tensile deformation of biomedical Co–Cr–Mo–N alloys," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 5, pp. 843–846, Mar. 2011.
- [17] F. C. Campbell, *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008.
- [18] N. Zhang and J. C. Lodder, "Structural and magnetic properties of CoCr ribbons," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 89, no. 3, pp. 284–298, Oct. 1990.
- [19] F. Guo, K. Cheng, K. Ye, G. Wang, and D. Cao, "Preparation of nickel-cobalt nanowire arrays anode electro-catalyst and its application in direct urea/hydrogen peroxide fuel cell," *Electrochimica Acta*, Feb. 2016.
- [20] K. Deng, C. Li, X. Qiu, J. Zhou, and Z. Hou, "Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel–cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide–carbon nanotubes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 755, pp. 197–202, Oct. 2015.
- [21] A. A. Ensafi, H. A. Alinajafi, M. Jafari-Asl, B. Rezaei, and F. Ghazaei, "Cobalt ferrite nanoparticles decorated on exfoliated graphene oxide, application for amperometric determination of NADH and H₂O₂," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 276–284, Mar. 2016.
- [22] B. Patel *et al.*, "Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1222–1229, Jul. 2012.
- [23] D. Coutsouradis, A. Davin, and M. Lamberigts, "Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 88, pp. 11–19, Apr. 1987.

- [24] A. H. Barry, G. Dirras, F. Schoenstein, F. Tétard, and N. Jouini, “Microstructure and mechanical properties of bulk highly faulted fcc/hcp nanostructured cobalt microstructures,” *Mater. Charact.*, vol. 91, pp. 26–33, May 2014.
- [25] A. Mani, Salinas-Rodriguez, and H. F. Lopez, “Deformation induced FCC to HCP transformation in a Co–27Cr–5Mo–0.05C alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 7–8, pp. 3037–3043, Mar. 2011.
- [26] J. V. Giacchi, C. N. Morando, O. Fornaro, and H. A. Palacio, “Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 62, no. 1, pp. 53–61, Jan. 2011.
- [27] R. Ahmed, H. L. de Villiers Lovelock, N. H. Faisal, and S. Davies, “Structure–property relationships in a CoCrMo alloy at micro and nano-scales,” *Tribol. Int.*, vol. 80, pp. 98–114, Dec. 2014.
- [28] J. A. Disegi, R. L. Kennedy, and R. Pilliar, *Cobalt-base Alloys for Biomedical Applications*. ASTM International, 1999.
- [29] Y. N. Petrov *et al.*, “Influence of microstructural modifications induced by ultrasonic impact treatment on hardening and corrosion behavior of wrought Co-Cr-Mo biomedical alloy,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 1024–1035, Jan. 2016.
- [30] J. V. Giacchi, C. N. Morando, O. Fornaro, and H. A. Palacio, “Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 62, no. 1, pp. 53–61, Jan. 2011.
- [31] S. Yang, Z. Pu, D. A. Puleo, O. W. Dillon, and I. S. Jawahir, “Cryogenic Processing of Biomaterials for Improved Surface Integrity and Product Sustainability,” in *Advances in Sustainable Manufacturing*, G. Seliger, M. M. K. Khraisheh, and I. S. Jawahir, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 177–182.
- [32] M. Sebastiani, V. Mangione, D. De Felicis, E. Bemporad, and F. Carassiti, “Wear mechanisms and in-service surface modifications of a Stellite 6B Co–Cr alloy,” *Wear*, vol. 290–291, pp. 10–17, Jun. 2012.
- [33] B. Patel *et al.*, “Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1222–1229, Jul. 2012.

- [34] S. S. Quek, Z. H. Chooi, Z. Wu, Y. W. Zhang, and D. J. Srolovitz, “The inverse hall–petch relation in nanocrystalline metals: A discrete dislocation dynamics analysis,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 88, pp. 252–266, Mar. 2016.
- [35] G. Saada, “Hall–Petch revisited,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 400–401, pp. 146–149, Jul. 2005.
- [36] D. J. Dunstan and A. J. Bushby, “Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size,” *Int. J. Plast.*, vol. 53, pp. 56–65, Feb. 2014.
- [37] K. Yamanaka, M. Mori, S. Kurosu, H. Matsumoto, and A. Chiba, “Ultrafine Grain Refinement of Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy during Conventional Hot-Compression Deformation,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 40, no. 8, pp. 1980–1994, Jun. 2009.
- [38] X. Wu *et al.*, “Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 3, pp. 681–691, Feb. 2005.
- [39] A. de J. Saldívar García, A. Maní Medrano, and A. Salinas Rodríguez, “Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0.05C aged at 800°C,” *Scr. Mater.*, vol. 40, no. 6, pp. 717–722, Feb. 1999.
- [40] M. Mori, K. Yamanaka, and A. Chiba, “Cold-rolling behavior of biomedical Ni-free Co–Cr–Mo alloys: Role of strain-induced ϵ martensite and its intersecting phenomena,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 55, pp. 201–214, Mar. 2016.
- [41] T. Balusamy, S. Kumar, and T. S. N. Sankara Narayanan, “Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 3826–3834, Nov. 2010.
- [42] B. Panicaud, J.-L. Grosseau-Poussard, D. Reirant, M. Guérain, and L. Li, “On the mechanical effects of a nanocrystallisation treatment for ZrO₂ oxide films growing on a zirconium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 263–274, Mar. 2013.
- [43] S. Jelliti, C. Richard, D. Reirant, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Demangel, “Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V titanium alloy,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 224, pp. 82–87, Jun. 2013.
- [44] T. Roland, D. Reirant, K. Lu, and J. Lu, “Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 281–288, Feb. 2007.

- [45] T. Roland, D. Reirant, K. Lu, and J. Lu, "Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 11, pp. 1949–1954, Jun. 2006.
- [46] M. Chemkhi *et al.*, "The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 221, pp. 191–195, Apr. 2013.
- [47] F. Kargar, M. Laleh, T. Shahrabi, and A. S. Rouhaghdam, "Effect of treatment time on characterization and properties of nanocrystalline surface layer in copper induced by surface mechanical attrition treatment," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 1087–1094, Sep. 2014.
- [48] S. A. Kumar, S. G. S. Raman, and T. S. N. S. Narayanan, "Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Fatigue Lives of Alloy 718," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 65, no. 5, pp. 473–477, Jul. 2012.
- [49] K. Lu and J. Lu, "Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 38–45, Jul. 2004.
- [50] N. Tao, H. Zhang, J. Lu, and K. Lu, "Development of nanostructures in metallic materials with low stacking fault energies during surface mechanical attrition treatment (SMAT): Nano-Hetero Structures in Advanced Metallic Materials," *Mater. Trans. - JIM*, vol. 44, no. 10, pp. 1919–1925, 2003.
- [51] K. Wang, N. R. Tao, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, "Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 19, pp. 5281–5291, Nov. 2006.
- [52] H. Zhang, Z. Hei, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, "Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 7, pp. 1871–1881, Apr. 2003.
- [53] B. Grosgeat and J. Brugirard, "Les essais de corrosion des biomatériaux : leurs usages, leurs limites, leurs fondements," *Matér. Tech.*, vol. 89, no. 5–6, pp. 15–28, 2001.
- [54] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [55] K. D. Ralston, N. Birbilis, and C. H. J. Davies, "Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals," *Scr. Mater.*, vol. 63, no. 12, pp. 1201–1204, Dec. 2010.

- [56] S. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M. A. Golozar, and J. A. Szpunar, "Improving the corrosion and tribocorrosion resistance of Ni–Co nanocrystalline coatings in NaOH solution," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2371–2379, Oct. 2009.
- [57] T. Hu *et al.*, "Corrosion behavior on orthopedic NiTi alloy with nanocrystalline/amorphous surface," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 1–2, pp. 102–107, Mar. 2011.
- [58] U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R. K. Dayal, H. S. Khatak, and B. Raj, "On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 10, pp. 2183–2198, Oct. 2002.
- [59] Y. HAO, B. DENG, C. ZHONG, Y. JIANG, and J. LI, "Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 16, no. 2, pp. 68–72, Mar. 2009.
- [60] S. Jelliti, C. Richard, D. Reirant, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Demangel, "Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V titanium alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 224, pp. 82–87, Jun. 2013.
- [61] T. Balusamy, S. Kumar, and T. S. N. Sankara Narayanan, "Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 3826–3834, Nov. 2010.
- [62] P. Ganesh *et al.*, "Enhancement of intergranular corrosion resistance of type 304 stainless steel through a novel surface thermo-mechanical treatment," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 232, pp. 920–927, Oct. 2013.
- [63] T. Fu *et al.*, "Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 280, pp. 129–135, Oct. 2015.
- [64] X. Wu *et al.*, "Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 3, pp. 681–691, Feb. 2005.
- [65] B. Arifvianto, Suyitno, M. Mahardika, P. Dewo, P. T. Iswanto, and U. A. Salim, "Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI 316L," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 418–426, Feb. 2011.
- [66] K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, and L. Shaw, "Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 20, pp. 5771–5782, Dec. 2004.

- [67] Q. J. Wang and Y.-W. Chung, Eds., “SMAT – Surface Mechanical Attrition Treatment,” in *Encyclopedia of Tribology*, Springer US, 2013, pp. 3144–3144.
- [68] J. D. Gale, J. Marshall, and A. Achuthan, “Characterization of the Mechanical Properties of Surface Nanocrystallized Materials,” in *Experimental and Applied Mechanics, Volume 6*, T. Proulx, Ed. New York, NY: Springer New York, 2011, pp. 311–317.
- [69] J. R. Groza and J. F. Shackelford, *Materials Processing Handbook*. CRC Press, 2007.
- [70] C. Wen, B. Huang, Z. Chen, and Y. Rong, “Martensite and its reverse transformation in nanocrystalline bulk Co,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438–440, pp. 420–426, Nov. 2006.
- [71] A. J. Saldívar-García and H. F. López, “Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys,” *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 74A, no. 2, pp. 269–274, Aug. 2005.
- [72] K. Rajan, “Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy,” *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 7, pp. 1161–1166, Jul. 1982.
- [73] A. Chiba, N. Nomura, and Y. Ono, “Microstructure and mechanical properties of biomedical Co–29Cr–8Mo alloy wire fabricated by a modified melt-spinning process,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 6, pp. 2119–2128, Apr. 2007.
- [74] *Caracterisation de Solides Cristallises par Diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [75] A. K. De, D. C. Murdock, M. C. Mataya, J. G. Speer, and D. K. Matlock, “Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction,” *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 12, pp. 1445–1449, Jun. 2004.
- [76] Y. Chen *et al.*, “Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks’ solution,” *Wear*, vol. 310, no. 1–2, pp. 51–62, Feb. 2014.
- [77] X. L. Wu, N. R. Tao, Q. M. Wei, P. Jiang, J. Lu, and K. Lu, “Microstructural evolution and formation of nanocrystalline intermetallic compound during surface mechanical attrition treatment of cobalt,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 17, pp. 5768–5779, Oct. 2007.
- [78] P. Huang and H. F. López, “Athermal ϵ -martensite in a Co–Cr–Mo alloy: grain size effects,” *Mater. Lett.*, vol. 39, no. 4, pp. 249–253, May 1999.
- [79] E. Rabinowicz, “Friction coefficients of noble metals over a range of loads,” *Wear*, vol. 159, no. 1, pp. 89–94, Nov. 1992.
- [80] Y. Pi, G. Agoda-Tandjawa, S. Potiron, C. Demangel, D. Retraint, and H. Benhayoune, “Surface nanocrystallization of Ti-6Al-4V alloy: microstructural and mechanical characterization,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 6, pp. 4892–4897, Jun. 2012.

- [81] G. E. Totten, *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. ASM International, 2002.
- [82] B. Kumar and J. E. Locke, “Effect of Residual Stresses on the Crack Growth in Aluminum,” in *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures*, E. E. Gdoutos, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006, pp. 1301–1302.
- [83] N. J. Rendler and I. Vigness, “Hole-drilling strain-gage method of measuring residual stresses,” *Exp. Mech.*, vol. 6, no. 12, pp. 577–586, Dec. 1966.
- [84] Y. Pi *et al.*, “Microstructural characterization of Ti-6Al-4V alloy subjected to the duplex SMAT/plasma nitriding: Microstructural Characterization of Ti-6Al-4V Alloy,” *Microsc. Res. Tech.*, vol. 76, no. 9, pp. 897–903, Sep. 2013.
- [85] M. Mori, K. Yamanaka, and A. Chiba, “Cold-rolling behavior of biomedical Ni-free Co–Cr–Mo alloys: Role of strain-induced ϵ martensite and its intersecting phenomena,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 55, pp. 201–214, Mar. 2016.
- [86] K. Yamanaka, M. Mori, and A. Chiba, “Effects of nitrogen addition on microstructure and mechanical behavior of biomedical Co–Cr–Mo alloys,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 29, pp. 417–426, Jan. 2014.
- [87] M. Isik *et al.*, “Microstructural evolution and mechanical properties of biomedical Co–Cr–Mo alloy subjected to high-pressure torsion,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 59, pp. 226–235, Jun. 2016.
- [88] N. C. Dahn, D. Morphy, and K. Rajan, “Kinetics of the martensitic f.c.c. \rightarrow h.c.p. transformation in Co–Cr–Mo alloy powders,” *Acta Metall.*, vol. 32, no. 9, pp. 1317–1322, Sep. 1984.
- [89] X. Wu *et al.*, “Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 3, pp. 681–691, Feb. 2005.
- [90] K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, K. Kuramoto, and A. Chiba, “Manufacturing of high-strength Ni-free Co–Cr–Mo alloy rods via cold swaging,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 60, pp. 38–47, Jul. 2016.
- [91] W. Y. Tsai, J. C. Huang, Y. J. Gao, Y. L. Chung, and G.-R. Huang, “Relationship between microstructure and properties for ultrasonic surface mechanical attrition treatment,” *Scr. Mater.*, vol. 103, pp. 45–48, Jul. 2015.

- [92] P. W. Trimby, "Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 120, pp. 16–24, Sep. 2012.
- [93] V. Bedekar, R. Shivpuri, A. Avishai, and R. S. Hyde, "Transmission Kikuchi Diffraction study of texture and orientation development in nanostructured hard turning layers," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 73–76, 2015.
- [94] A. Garner, A. Gholinia, P. Frankel, M. Gass, I. MacLaren, and M. Preuss, "The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy," *Acta Mater.*, vol. 80, pp. 159–171, Nov. 2014.
- [95] T. Berecz, P. Jenei, A. Csóré, J. Lábár, J. Gubicza, and P. J. Szabó, "Determination of dislocation density by electron backscatter diffraction and X-ray line profile analysis in ferrous lath martensite," *Mater. Charact.*, vol. 113, pp. 117–124, Mar. 2016.
- [96] B. Arifvianto, Suyitno, and M. Mahardika, "Effects of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on a rough surface of AISI 316L stainless steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4538–4543, Mar. 2012.
- [97] L. Waltz, D. Reirant, A. Roos, C. Garnier, and P. Olier, "Effect of interfacial oxidation occurring during the duplex process combining surface nanocrystallisation and co-rolling," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 19, pp. 4608–4613, Jun. 2011.
- [98] G. E. Totten, L. Xie, and K. Funatani, *Handbook of Mechanical Alloy Design*. CRC Press, 2003.
- [99] L. Qin, P. Lin, Y. Zhang, G. Dong, and Q. Zeng, "Influence of surface wettability on the tribological properties of laser textured Co–Cr–Mo alloy in aqueous bovine serum albumin solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, pp. 79–86, Mar. 2013.
- [100] G. Zhao, T. Wang, and Q. Wang, "Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3557–3564, Feb. 2012.
- [101] J. M. Alves, L. P. Brandao, A. dos S. Paula, J. M. Alves, L. P. Brandao, and A. dos S. Paula, "The Influence of Sample Preparation on the Quantitative Analysis of the Volume Fraction of Martensite Formed in a 304L Trip Steel," *Mater. Res.*, vol. 18, pp. 159–163, Dec. 2015.

- [102] M. Patabi and K. Ramakrishna, “Effect of mechanical cutting and polishing on the shape memory transformation behavior of NiTi alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 486, no. 1–2, pp. 14–18, Jul. 2008.
- [103] R. M. Trommer *et al.*, “Multi-Scale Evaluation of Wear in UHMWPE-Metal Hip Implants Tested in a hip Joint Simulator,” *Biotribology*, vol. 4, pp. 1–11, Dec. 2015.
- [104] E. Braun, D. Schmitt, F. Nabet, B. Legras, H. Coudane, and D. Molé, “Concentration urinaire du cobalt et du chrome chez les patients porteurs d’une prothèse totale de hanche non cimentée,” *Int. Orthop.*, vol. 10, no. 4, pp. 277–282, Dec. 1986.
- [105] R. K. Anita Toppo, “Enhancement of Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel Through a Novel Thermo-mechanical Surface Treatment,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 2, 2012.
- [106] “Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications | 978-1-78242-077-4 | Elsevier.” [Online]. Available: <https://www.elsevier.com/books/surface-modification-of-magnesium-and-its-alloys-for-biomedical-applications/narayanan/978-1-78242-077-4>. [Accessed: 10-Feb-2016].
- [107] X. S. P. Peyre, “Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 280, no. 2, pp. 294–302, 2000.
- [108] X. Q. Hu, R. J. K. Wood, A. Taylor, and M. A. Tuke, “The tribological behaviour of different clearance MOM hip joints with lubricants of physiological viscosities,” *Proc. Inst. Mech. Eng. [H]*, vol. 225, no. 11, pp. 1061–1069, Nov. 2011.
- [109] Z. Y. Liu, X. Z. Wang, R. K. Liu, C. W. Du, and X. G. Li, “Electrochemical and Sulfide Stress Corrosion Cracking Behaviors of Tubing Steels in a H₂S/CO₂ Annular Environment,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 4, pp. 1279–1287, Feb. 2014.
- [110] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press, 2002.
- [111] D. A. Koleva, N. Boshkov, K. van Breugel, and J. H. W. de Wit, “Steel corrosion resistance in model solutions, containing waste materials,” *Electrochimica Acta*, vol. 58, pp. 628–646, Dec. 2011.
- [112] M. Woldman, E. Van Der Heide, T. Tinga, and M. A. Masen, “The influence of abrasive body dimensions on single asperity wear,” *Wear*, vol. 301, no. 1–2, pp. 76–81, Apr. 2013.

- [113] L. M. Vilhena, C. M. Fernandes, E. Soares, J. Sacramento, A. M. R. Senos, and A. Ramalho, “Abrasive wear resistance of WC–Co and WC–AISI 304 composites by ball-cratering method,” *Wear*, vol. 346–347, pp. 99–107, Jan. 2016.
- [114] S. J. Bull, “Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings?,” *Wear*, vol. 233–235, pp. 412–423, Dec. 1999.
- [115] S. K. Sinha, S. U. Reddy, and M. Gupta, “Scratch hardness and mechanical property correlation for Mg/SiC and Mg/SiC/Ti metal–matrix composites,” *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 184–189, Feb. 2006.
- [116] A. Vencel, N. Manić, V. Popovic, and M. Mrdak, “Possibility of the Abrasive Wear Resistance Determination with Scratch Tester,” *Tribol. Lett.*, vol. 37, no. 3, pp. 591–604, Dec. 2009.
- [117] Z. F. Zhang, L. C. Zhang, and Y.-W. Mai, “Particle effects on friction and wear of aluminium matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 23, pp. 5999–6004.
- [118] X. Xu, S. van der Zwaag, and W. Xu, “Prediction of the abrasion resistance of construction steels on the basis of the subsurface deformation layer in a multi-pass dual-indenter scratch test,” *Wear*, vol. 338–339, pp. 47–53, Sep. 2015.
- [119] G. K. Nathan and W. J. D. Jones, “The empirical relationship between abrasive wear and the applied conditions,” *Wear*, vol. 9, no. 4, pp. 300–309, Jul. 1966.
- [120] W. J. Kim, “Explanation for deviations from the Hall–Petch Relation based on the creep behavior of an ultrafine-grained Mg–Li alloy with low diffusivity,” *Scr. Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 652–655, Sep. 2009.
- [121] R. Zdero, L. E. Guenther, and T. C. Gascoyne, “Pin-on-Disk Wear Testing of Biomaterials Used for Total Joint Replacements,” in *Experimental Methods in Orthopaedic Biomechanics*, Elsevier, 2017, pp. 299–311.

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Mesures et calculs de rugosité

Annexe 2 : Principe de mesures de l'Altisurf

Annexe 3 : principes de la dureté vickers et de la nano-indentation

Annexe 4 ; principe de diffraction des rayons X et mesure de texture

Annexe 5 : Description de la méthode du trou incrémental

Annexe 6 : Principe des analyses au MET

Annexe 7 : Analyse par EBSD

Annexe 8 : Appareillage FI

Annexe 9 : Méthodes électrochimique : la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique

Annexe 1 : Mesures et calculs de rugosité

Une surface, quel que soit son procédé de fabrication, n'est pas une surface parfaitement lisse : selon la méthode d'usinage et les outils utilisés, mais aussi selon le matériau, elle présente de nombreuses irrégularités, micro-géométriques ou macro-géométriques. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne "moyenne" et sont classées en deux catégories : des aspérités ou "pics", et des cavités ou "creux". L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité.

Applications : pourquoi vouloir connaître la rugosité d'une surface?

Lorsque les comparaisons visuelles et tactiles ne sont pas suffisantes pour distinguer une différence de rugosité entre deux surfaces, on utilise un rugosimètre tel que le TR-200. Les rugosimètres reprennent les principes de fonctionnement évoqués chapitre précédent et déterminent de manière sûre et précise un certain nombre de paramètres de rugosité (R_a , R_z ...).

Parmi les applications industrielles nécessitant l'utilisation d'un rugosimètre tel que le TR-200, on peut citer :

- **Collage et revêtement** : le contrôle et la correction de rugosité permet d'augmenter la surface réelle de contact, qui peut être ainsi équivalente à 10 ou même 100 fois la surface apparente.
- **Mécanique** : l'optimisation de la rugosité permet un meilleur ancrage mécanique, notamment au sein de dispositifs où les forces de friction jouent un rôle fonctionnel prépondérant (ex: cônes morses).
- **Qualité** : l'utilisation d'un rugosimètre permet le contrôle de la qualité de finition en bout de chaîne de production, permettant de détecter et de corriger d'éventuels problèmes survenus durant l'usinage.
- **Recherche** : la mesure de la rugosité permet d'évaluer la qualité d'un nouvel enduit ou procédé de traitement de surface.

Annexe 2 : Principe de mesures avec l'Altisurf

L'Altisurf est un microscope confocal chromatique figure 1; son système de mesure repose sur plusieurs capteurs permettant une lecture fine de la surface des composants. Les mesures peuvent s'effectuer avec ou sans contact. Cet appareil est doté : d'un capteur haute résolution lumière blanche, d'un capteur inductif (palpeur mécanique avec pointe diamant), d'un capteur laser, d'un capteur Micro-Force (faible force d'appui), d'une caméra CCD pour sélectionner et visualiser la zone de mesure : résolution 750x 580 pixels.



Figure 1 : Altisurf utilisé lors des mesures de rugosité de l'alliage CoCrMo avant et après traitement SMAT

Lors des mesures, l'échantillon est placé sur une table XY puis le microscope réalise la mise au point. Lors d'une mesure, la table se déplace selon une droite : le spectre de la lumière renvoyée au capteur varie alors en fonction de la hauteur de la surface et permet, de reconstituer le profil de surface. Ses principaux atouts sont sa rapidité, sa mise en œuvre sans contact entre la surface et le capteur ainsi que sa capacité à mesurer la profondeur de creux trop étroits pour le passage d'une pointe. Il ne peut cependant pas être utilisé sur des surfaces polies-miroir car celles-ci renvoient trop de lumière au capteur.

Annexe 3: principes de la dureté vickers et de la nanoindentation

Principe de la dureté de Vickers

Cette mesure consiste à utiliser une pointe diamantée. A l'aide d'un duromètre, on applique une force sur la pointe, laquelle va pouvoir déformer la surface du matériau. Le but est de pouvoir mesurer le diamètre de la déformation sur le matériau. Ensuite à l'aide du diamètre mesuré, et de la mesure des deux diagonales d_1 et d_2 (voir figure 1), on pourra traduire ces trois mesures en une échelle bien définie.

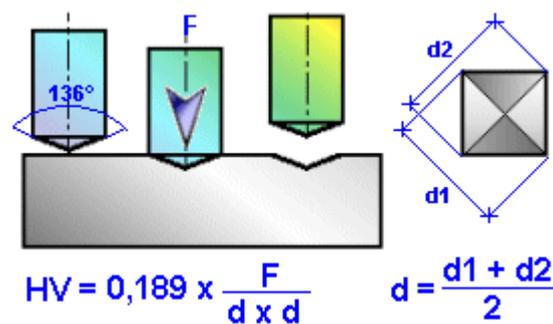


Figure 1: Mesure d'une dureté de Vickers

➤ Microdureté

Lors des mesures de microdureté, on exerce, par l'intermédiaire d'un pénétrateur (de forme pyramidale, pour les essais Vickers), une force constante, pendant un temps donné, sur la surface d'un échantillon. L'empreinte pyramidale laissée par le pénétrateur dans l'échantillon va permettre de déterminer la dureté de l'échantillon. Cette empreinte présente une surface latérale S . La dureté Vickers est définie par le rapport P/S et a donc les dimensions d'une pression (P est exprimé en kgf et S en mm^2).

L'appareil de mesure permettant d'effectuer des tests de microdureté est connue sous le nom de microduromètre.

➤ Nanodureté

La nanodureté est une mesure de dureté correspondant à la taille d'une empreinte de l'ordre de quelques nanomètres (nm). Pour évaluer la dureté par nanoindentation, on peut utiliser un

pénétrateur de Vickers comme illustré en figure 1 ou d'autres formes de pénétrateur (Brinell-HB, et Rockwell -HRC et HRB).

L'utilisation d'un nanoduromètre permet de mesurer simultanément pendant tout le processus de charge et décharge, la charge et le déplacement de l'indenteur. On évalue la nanodureté par mesure de la profondeur de pénétration de l'indenteur et comme pour des mesures de microdureté, il est indispensable, lorsqu'on donne les valeurs de nanodureté, de préciser les conditions d'essai, particulièrement la charge appliquée.

Annexe 4 : principe de diffraction des rayons x et mesure de textures

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les rayons X sont émis par l'anode selon deux mécanismes.

Figure 1. Transitions électroniques responsables de la production de rayons X

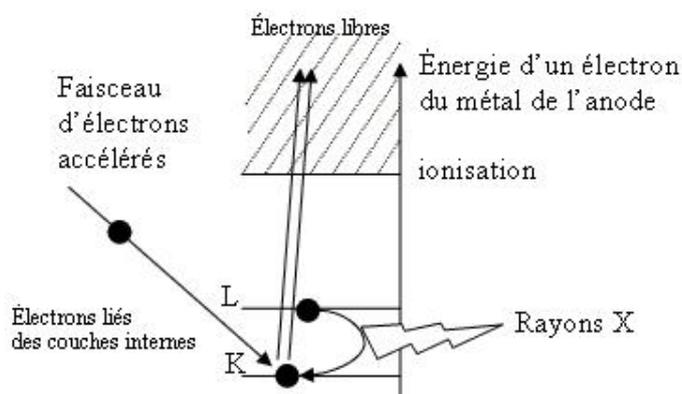


Figure 2. Tube de Coolidge



Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Comment choisir le matériau ?

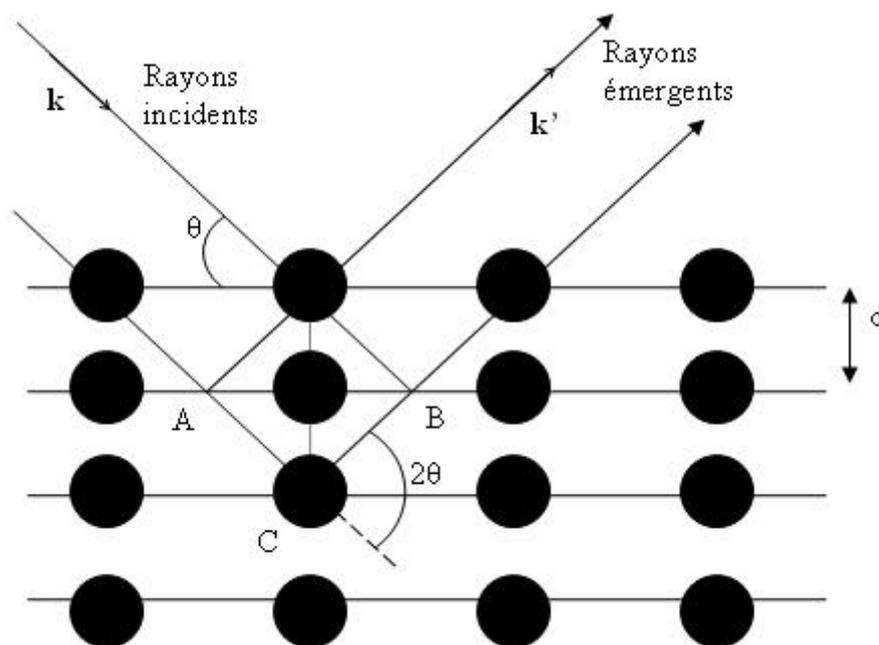
Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace interatomique. C'est pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre).

Diffraction des rayons X

1. La loi de Bragg

Figure 3. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d



Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure 3. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2.d.\sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = p\lambda$$

2. Réseau cristallin et réseau réciproque

Une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base a , b , c , faisant entre eux les angles α , β , γ (figure 4). Les différents vecteurs des deux réseaux sont représentés figure 5 pour le cas particulier d'un système hexagonal ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$). On peut vérifier par exemple que le vecteur a^* est perpendiculaire au plan réticulaire (b,c) .

Figure 4. Maille cristalline (a , b , c , α , β , γ)

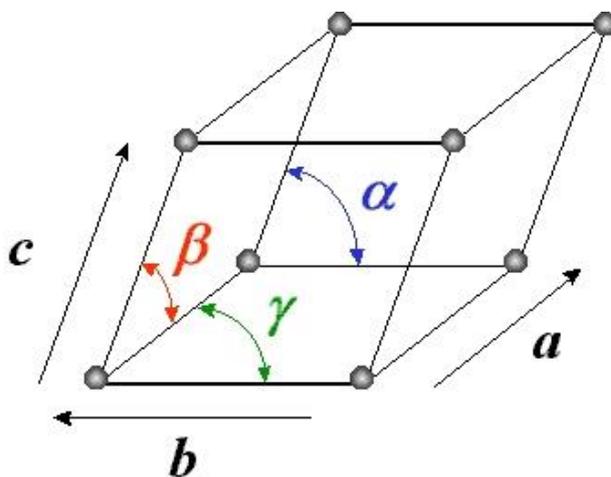
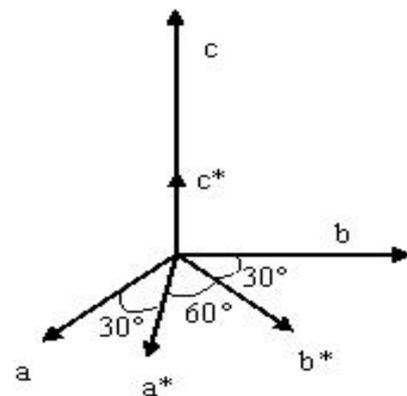


Figure 5. Vecteurs des réseaux direct et réciproque d'un système hexagonal



3. Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde k (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire u) a un vecteur d'onde $k' = \|k\|u$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde k' et k ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $K = k' - k$.

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en r_1 et r_2 est égale à $K(r_2 - r_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités r_1 et r_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs n du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $K \cdot n$ est un entier.

Autrement dit, il faut que K soit un vecteur n^* du réseau réciproque : $K = h a^* + k b^* + l c^*$.

C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\vec{K} \cdot \vec{a} = h \quad \vec{K} \cdot \vec{b} = k \quad \vec{K} \cdot \vec{c} = l$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

4. Analyse de l'intensité des taches de diffraction

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{calc,hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right) e^{-B_j} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

avec x_j, y_j, z_j , les coordonnées de l'atome j dans la maille, $f_j(\sin\theta/\lambda)$, le facteur de forme de l'atome j et B_j le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre atomes équivalents dans des mailles différentes. Le facteur $f_j(\sin\theta/\lambda)$ varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta=0$), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. Quand θ augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes

diffusées par différentes portions de l'atome. Pour chaque élément chimique, la variation de la fonction $f(\sin\theta/\lambda)$ est modélisée par une superposition de quatre exponentielles :

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = a_1 e^{-b_1\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + a_2 e^{-b_2\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + a_3 e^{-b_3\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + a_4 e^{-b_4\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + c$$

dont les paramètres a_i , b_i et c sont tabulés.

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

Annexe 5: Description de la méthode du trou incrémental

Concept de base

La méthode du trou incrémental peut être résumée en 03 points principaux :

Relaxation des contraintes internes :

L'enlèvement de matière par le perçage d'un trou à fond plat relâche les contraintes qui siègent dans la structure.

Mesures des champs (déplacements, déformation) générés par la relaxation :

Cette relaxation des contraintes crée à la surface du matériau des déplacements et déformations de la matière qui seront mesurés soit par une méthode optique (interférométrie de moiré, de speckle), soit à l'aide des rosettes de jauges de déformation (figure 1) collées à l'endroit où l'on désire connaître le champ de contraintes résiduelles. Ce trou est percé étape après étape et à chaque couche de matière enlevée, il est relevé les déformations afférentes; ce qui nous offre un gradient de déformations en fonction de la profondeur.

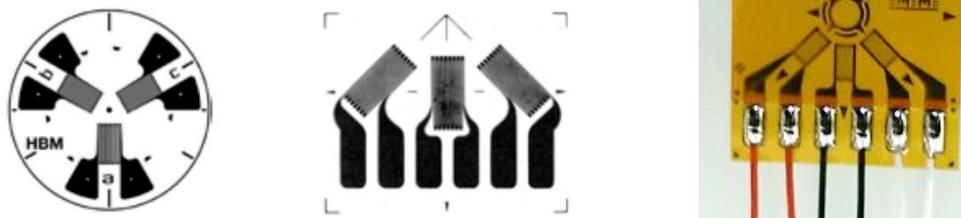


Figure I- -90: Rosettes à 3 jauges de déformation

Etablissement des relations entre ces gradients champs et les contraintes internes :

A partir de ces gradients de déformations, il est alors possible de remonter jusqu'au gradient de contraintes.

Afin d'établir ces relations, il est fait l'hypothèse d'un matériau assimilable à une plaque mince, infinie, considérée comme élastique, homogène et isotrope. Pour ce type de problème, la solution consiste à appliquer le principe de superposition entre deux états consécutifs de chargements du matériau. De manière plus littérale, ce principe va s'appliquer en soustrayant la solution pour une plaque non trouée (état I) de la solution pour une plaque trouée (état II).

Ainsi, pour une plaque trouée (trou débouchant), la déformation radiale peut se mettre en fonction des contraintes principales σ_1 et σ_2 sous la forme:

$$\varepsilon_r = A(\sigma_1 + \sigma_2) + B(\sigma_1 - \sigma_2)\cos(2\theta) \quad (1)$$

Avec θ l'angle entre les contraintes principales et les contraintes suivant x et y
A et **B** étant les coefficients d'influence.

Pour un trou non débouchant et percé de manière incrémentale avec une rosette à 3 jauges, nous disposons donc de 03 déformations par perçage qui seront reliées aux contraintes par la relation

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij}^1(\theta_j) = A_{ij}(\sigma_{1j} + \sigma_{2j}) + B_{ij}(\sigma_{1j} - \sigma_{2j})\cos(2\theta_j) \\ \varepsilon_{ij}^2(\theta_j) = A_{ij}(\sigma_{1j} + \sigma_{2j}) + B_{ij}(\sigma_{1j} - \sigma_{2j})\cos(2\theta_j + \varphi) \\ \varepsilon_{ij}^3(\theta_j) = A_{ij}(\sigma_{1j} + \sigma_{2j}) + B_{ij}(\sigma_{1j} - \sigma_{2j})\cos(2\theta_j + \psi) \end{cases} \quad (2)$$

Avec : $\begin{cases} \varphi \text{ et } \psi \text{ étant les angles que font les jauges 2 et 3 avec la jauge 1} \\ \sigma_{1j} \text{ et } \sigma_{2j} \text{ étant les contraintes résiduelles existantes dans la couche } j \\ \text{avant l'introduction d'un trou} \\ A_{ij} \text{ et } B_{ij} \text{ sont les coefficients d'influence correspondants} \end{cases}$

Cependant, il faudrait tenir compte du phénomène de redistribution du champ des contraintes à chaque incrément essentiellement dû au changement de géométrie du trou entre deux perçages. Ainsi, il faut donc retirer la déformation introduite par ce changement de géométrie aux déformations relevées par les jauges. Dans ce cas, la déformation réelle s'écrira donc:

$$\varepsilon_{nj}^k = (\varepsilon_j^k)_n - \sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon_{ij}^k \quad (3)$$

$(\varepsilon_j^k)_n$ est la déformation mesurée par les jauges à l'incrément n, $\sum_{j=1}^n \varepsilon_j^k$ la somme des déformations provoquées par l'enlèvement de matières des couches précédentes, et k=1, 2, 3 le numéro de la jauge considérée.

En inversant le système d'équations (2), nous en déduisons donc les contraintes résiduelles en profondeur en fonction des déformations internes exprimées par :

$$\begin{aligned} \sigma_{1j} &= \frac{\varepsilon_j^1(A_{jj} + B_{jj} \sin(2\theta_j)) - \varepsilon_j^2(A_{jj} - B_{jj} \cos(2\theta_j))}{2A_{jj}B_{jj}(\sin(2\theta_j) + \cos(2\theta_j))} \\ \sigma_{2j} &= \frac{\varepsilon_j^2(A_{jj} + B_{jj} \sin(2\theta_j)) - \varepsilon_j^1(A_{jj} - B_{jj} \cos(2\theta_j))}{2A_{jj}B_{jj}(\sin(2\theta_j) + \cos(2\theta_j))} \\ \sigma_j &= \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{\varepsilon_j^1 - 2\varepsilon_j^2 + \varepsilon_j^3}{\varepsilon_j^1 - \varepsilon_j^3}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

La difficulté réside dans la détermination de ces coefficients d'influence à chaque incrément de perçage. Elle peut se faire soit par une approche expérimentale (moins utilisée de nos jours), soit par une approche numérique (méthode éléments finis). C'est cette dernière méthode qui sera exposée dans la partie suivante.

Détermination des coefficients de calibration par la méthode des éléments finis

Le principe de la méthode est de modéliser l'ensemble du protocole de perçage à l'aide d'un code de calcul par éléments finis. Le perçage du trou est donc modélisé par un enlèvement d'éléments en supposant que le perçage n'introduit aucune contrainte parasite. Les données sont donc la géométrie du trou, celle de la pièce et de la rosette de jauges ainsi que les caractéristiques mécaniques de la structure (module d'Young, coefficient de Poisson).

Sur le même maillage, il est appliqué successivement deux chargements particuliers qui annulent l'influence d'un des coefficients, permettant de calculer l'autre. Pour étalonner la méthode, reprenons l'équation $\varepsilon_{ij}^1(\theta_i) = A_{ij}(\sigma_{1j} + \sigma_{2j}) + B_{ij}(\sigma_{1j} - \sigma_{2j})\cos(2\theta_j)$ où ε_{ij}^1 représente la déformation mesurée sur la jauge 1 lorsque la structure est pré-contrainte par σ_{1j} et σ_{2j} dans la couche j et appliquons un chargement σ_{1j} et σ_{2j} connu sur le bord du trou. Les déplacements mesurés aux nœuds représentatifs des extrémités de la jauge permettront de retrouver la déformation mesurable sur la jauge si σ_{1j} et σ_{2j} existaient avant le perçage.

Pour calculer le coefficient A, nous appliquons $\sigma_{1j} = \sigma_{2j} = \sigma$. Ainsi, B n'a pas d'influence. Dans ce cas, $A_{ij} = \frac{U_2 - U_1}{2\sigma(r_2 - r_1)}$ (5)

$\frac{U_2 - U_1}{(r_2 - r_1)}$ représente la déformation de la jauge en appliquant le chargement décrit ci-dessus ;

U_2 et U_1 représentent les déplacements des nœuds décrivant les extrémités de la jauge.

$r_2 - r_1$ représente la longueur de la jauge.

Pour calculer le coefficient B, le chargement sera dans ce cas $\sigma_{1j} = -\sigma_{2j} = \sigma$, ce qui annule donc l'influence du coefficient A. Les coefficients B_{ij} sont définis de la même manière que les coefficients A_{ij} à la différence que les déformations mesurées sont différentes.

$$B_{ij} = \frac{U_2 - U_1}{2\sigma(r_2 - r_1)} \quad (6)$$

Annexe 6: Principe des analyses au MET

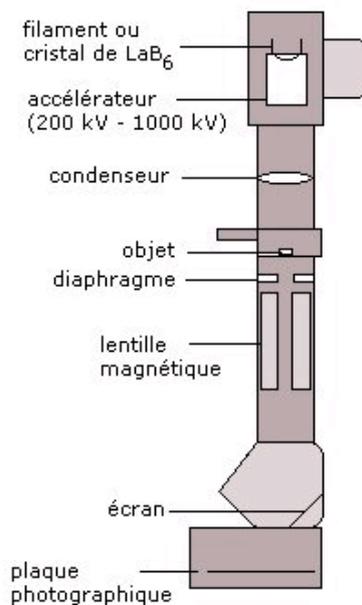
1 - Historique

Au cours de sa thèse, en 1925, Dennis Gabor, un physicien hongrois né au début du siècle, mit au point la première lentille électromagnétique (électro-aimant qui dévie les électrons) capable de faire converger un faisceau d'électrons alors appelée bobine concentratrice. C'est en 1930, à l'aide d'une telle bobine, que Ernst Ruska obtint les premières images d'un objet via l'optique électronique. L'année suivante il ajouta une seconde bobine et le premier microscope électronique en transmission (M.E.T) vit le jour. Il est à noter que l'ancien professeur de Ruska à l'université de Berlin, Max Knoll, ainsi que les travaux de H.Busch sur l'optique électronique de 1926, ont également contribué à la mise au point de ce premier prototype.



Dès ses débuts, le microscope électronique en transmission suscite l'intérêt de la communauté scientifique et les progrès techniques sont rapides : le potentiel des électrons est porté à 50kV et la résolution est de l'ordre 5nm autour de 1940. Le nanomètre est atteint en 1958 par Philips et en 1979 la résolution est de 0.5nm pour un potentiel de 200kV.

Schéma d'un M.E.T



2 - Principe

On émet des électrons en chauffant un filament de Tungstène (ou cristal d'hexaborure de lanthane). Ces électrons sont ensuite accélérés à l'aide d'une tension comprise entre 200 et 1000 kV (1000 kV pour les plus onéreux). Une fois le vide fait dans la cellule, on fait passer le faisceau d'électrons au travers d'un échantillon d'environ 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 20 nano-mètres. Puis ce faisceau est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques vers l'écran ou la plaque photographique. Le fonctionnement du M.E.T est analogue à celui d'un microscope optique.

En microscopie optique, on envoie un faisceau de photons qui vient traverser un échantillon. Ce faisceau est ensuite focalisé grâce à des lentilles optiques vers le plan image de la lentille. On observe une image agrandie de l'échantillon.

3 - Les différents modes d'utilisation

Il existe plusieurs modes d'utilisation en microscopie électronique en transmission : le mode image, le mode diffraction et la haute résolution.

-En mode image, les électrons traversent l'échantillon. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. On observe ainsi en plaçant le détecteur dans le plan image (plaque photographique) une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons. Il est notamment utilisé en biologie pour observer des cellules ou autres micro-organismes.

-Le mode diffraction est basé lui sur le comportement ondulatoire des électrons. De Broglie affirma en 1924 que toute matière possédait une nature ondulatoire. Un électron se comporte donc comme une onde. Lorsque cette onde rencontre les cristaux, il y a alors diffraction : l'onde est déviée et la direction de l'onde diffracté dépend de la nature et de l'agencement des particules des cristaux. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...)

- En haute résolution, on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entre les deux). Une image Haute Résolution n'est une simple photographie où les points blancs (ou noirs) sont des atomes. Ces images, après traitements, nous permettent tout de même de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...) L'observation en microscopie électronique en transmission repose donc sur ces interactions entre l'échantillon et les électrons.

Annexe 7: Analyse par EBSD

L'analyse EBSD est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. C'est l'énorme avantage qu'elle possède par rapport à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique qu'est la diffraction des rayons X. Toutefois, cette dernière permet généralement de réaliser une étude plus globale de l'échantillon.

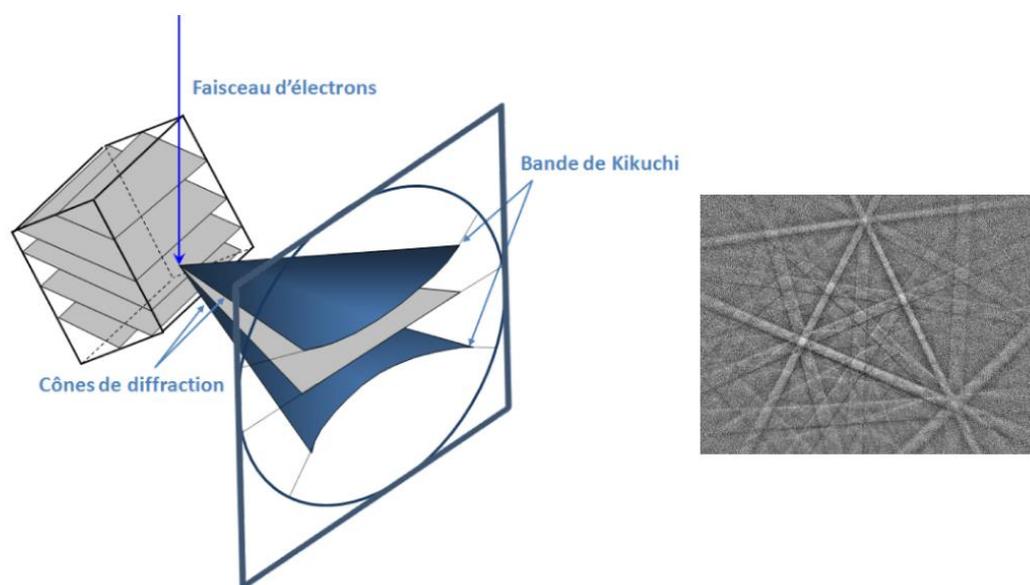
La résolution angulaire, obtenue en EBSD quand on mesure une orientation, est inférieure à 0.5° , tandis que la résolution spatiale est de l'ordre du micron dans un MEB conventionnel (filament tungstène) et de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans un MEB haute résolution de type FEG.

Détecteur EBSD HKLNordlysNano



Un détecteur EBSD est principalement composé d'un écran fluorescent, sur lequel vont se former les diagrammes de diffraction, et d'une caméra à bas niveau de lumière, qui va permettre de récupérer l'image de ces diagrammes. Le détecteur est généralement placé dans un microscope électronique à balayage (MEB). Le faisceau électronique généré par le MEB va ainsi venir percuter la surface de l'échantillon incliné de 70° , pour permettre d'obtenir le meilleur compromis entre une émission maximale des électrons rétrodiffusés et la limitation des effets néfastes de la rugosité éventuelle de l'échantillon.

Schéma de principe



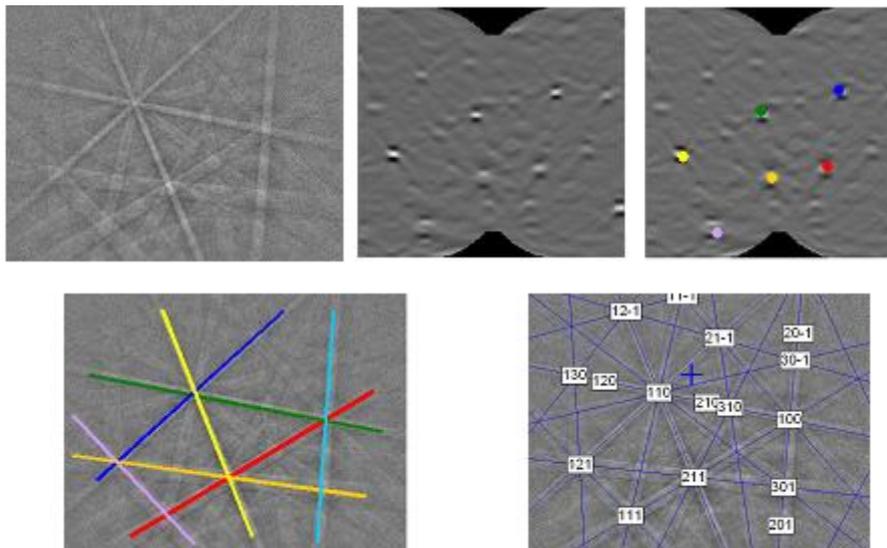
L'interaction électron – matière va provoquer la diffusion inélastique d'une fraction des électrons pour former une source divergente d'électrons dans l'échantillon. Une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés va diffracter sur les plans cristallins selon un angle θ qui satisfait la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

n étant l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des électrons, d la distance inter-réticulaire et θ l'angle d'incidence des électrons sur les plans diffractant.

La diffraction des électrons sur un plan cristallin s'effectue suivant deux cônes très ouverts, formant ainsi deux lignes qui apparaissent quasiment droite sur l'écran phosphore. Ces deux lignes forment une bande. La ligne centrale de cette bande correspond à la projection du plan diffractant sur l'écran. De la même manière, tous les plans diffractant vont former une bande sur l'écran, constituant ainsi un diagramme de diffraction.

Indexation d'un diagramme de diffraction



A partir de ce diagramme, il est dès lors possible de connaître l'orientation du point analysé. Il suffit de déterminer la position d'une série de bandes de Kikuchi par analyse d'images en passant par une transformée de Hough et de les indexer par les indices de Miller du plan cristallin diffractant, ayant formé cette bande.

Il faut noter que cette phase d'indexation n'est possible que si le diagramme de diffraction est de bonne qualité. Il faut dès lors mettre l'accent sur la préparation de l'échantillon, qui est primordiale quand on veut faire de l'EBSD. Il est essentiel de préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la surface analysée, car la profondeur d'échappement des électrons qui contribuent à la formation du diagramme de diffraction est très faible, de l'ordre de 10 à 20nm. Pour cela, il faut éliminer le mieux possible la couche oxydée ou la contamination de surface, sans engendrer d'écrouissage superficiel ou de rugosité excessive.

Annexe 8 : Appareillage FIB

Principe

But

Le but de cette technique est d'usiner une lame mince d'épaisseur constante à l'échelle nanométrique dans une zone précise d'un échantillon.

- Méthode

Elle consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on veut prélever. Le mur résultant constitue la lame mince à faces parallèles.

- Matériaux

Cette technique permet de préparer tout type de matériaux monophasés ou multiphasés, de toute dureté à l'exception des matériaux très mous ou avec solution liquide.

- Mode opératoire
- Appareillages
- L'instrument FIB (Focused Ion Beam) est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique (selon les détecteurs à disposition) pour contrôler l'usinage. La gravure ionique est suivie in situ par le microscope électronique. Les machines FIB travaillent généralement avec des ions gallium d'énergie comprise entre 1.5 et 30 kV. La taille de la sonde ionique est de l'ordre de 20 nm. Une source d'évaporation métallique (platine, tungstène, ...) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à usiner. Le FIB peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame.

- Procédures

1. Dépôt d'un film métallique ou d'un film de carbone: Après avoir sélectionné la zone d'intérêt dans le FIB, il est impératif de déposer sur sa surface un film métallique

(platine, tungstène, ...) ou un film de carbone d'environ un micron d'épaisseur pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement.

2. Usinage ionique :

L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, pour se rapprocher jusqu'à ne laisser entrer elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit désiré. La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de microns (Fig. 3.6-1). Ensuite, l'échantillon est incliné de 0.5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible tension, de la zone pré usinée. Cette étape permet de remédier aux imperfections de l'attaque à haute tension et éliminer la couche d'amorphe créée pendant l'usinage.

L'épaisseur des lames minces obtenues en routine est d'environ 100 nm. Cette épaisseur peut être réduite par un complément d'usinage à basse tension ou par une attaque chimique s'il s'agit d'un matériau monophasé.

On peut amincir plusieurs zones d'intérêt sur le même échantillon.

3. Extraction de la lame mince: Elle peut se faire à l'extérieur ou à l'intérieur du FIB.

La technique du FIB permet la préparation des matériaux multiphasés et très hétérogènes dont la réalisation est difficile voire impossible par d'autres techniques d'amincissement.

Annexe 9 : Méthodes électrochimique : la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique

La voltamétrie cyclique

Les essais de voltamétrie cyclique permettent de mesurer dans une solution les activités des espèces chimiques présentes à la surface d'un matériau. C'est une technique utilisée dans plusieurs secteurs d'activités, que ce soit pour l'analyse en laboratoire ou pour l'analyse industrielle. Une mesure voltamétrie cyclique s'effectue dans une cellule électrochimique donc le montage comprend généralement trois électrodes : une électrode de référence, une électrode de travail et une électrode indicative.

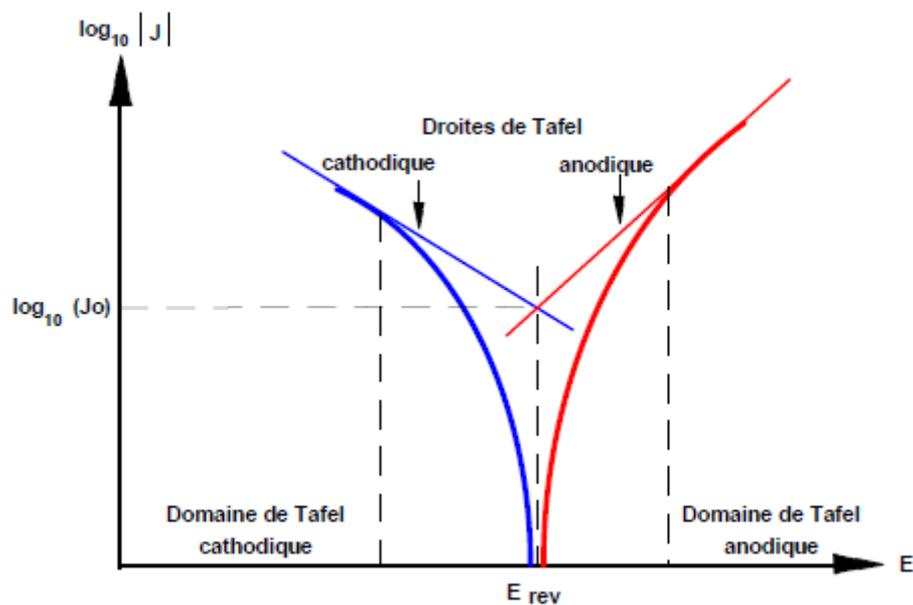
- ❖ L'électrode de référence : c'est une électrode à potentiel très stable dans le temps, elle permet de mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques contenus dans la solution. Généralement on utilise une l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium KCl ou en Chlorure d'Argent AgCl.
- L'électrode indicative : Elle permet de mesurer le potentiel et indique le courant d'électrolyse. Elle est simultanément opposée à l'électrode de référence et à l'électrode de travail afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champs.
- ❖ L'électrode de travail : c'est généralement un métal ou un composé métallique conducteur ou semi-conducteur. Il est disposé horizontalement au fond du bécher de manière à être immergé par la solution utilisée.

Cet ensemble d'électrodes, référence, indicative et de travail ou encore cellule électrochimique de mesure est relié à un potentiostat qui est un appareil de mesure permettant de piloter une cellule à trois électrodes pour pouvoir exécuter plusieurs expériences électro-analytiques. Son rôle est de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence mais aussi de faire débiter un courant I_c par l'intermédiaire de la contre électrode puis mesure le courant aux bornes de la résistance R_m . Ces mesures électrochimiques ne nécessitent pas de longs essais. Les échantillons sont exposés au courant pendant une durée imposée et durant cette période, l'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} et de l'intensité de corrosion I_{corr} est mesurée.

Afin de connaître les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion, les courbes potentiel/temps sont tracées soit de manière automatique par un

logiciel, soit à l'aide des différentes valeurs enregistrées par le potentiomètre lors des mesures. Cette courbe potentiel/temps nous renseigne sur la dégradation, la passivation et l'immunité d'une surface métallique. Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus noble montre une augmentation de la résistance à la corrosion du métal. Mais cela doit être suivi d'une diminution de l'intensité du courant de corrosion.

La détermination du courant de corrosion se fait par extrapolation des courbes de polarisation de Tafel comme présentées sur la figure ci-dessous.



Il est connu que la loi de Tafel conduit à une relation entre le courant Faradique I_f et le potentiel E aux bornes de l'interface électrochimique. Il faut noter qu'avant l'exposition des échantillons au courant, nous mesurons dans un premier temps le potentiel libre noté E_i qui correspond à la tension de l'électrode lorsqu'aucun courant ne traverse la solution.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique permet une étude fréquentielle sur une large gamme de fréquence en superposant à un potentiel ou à une intensité donnée un signal sinusoïdal. En plus de la voltammétrie cyclique qui permet l'étude des phénomènes de corrosion simple, cette technique est nécessaire pour analyser des phénomènes électrochimiques plus complexes car elle tient

compte des perturbations des systèmes électrochimiques comme l'évolution des processus élémentaires à des vitesses différentes. La réponse du système à la perturbation dans un large domaine de fréquence nous renseigne donc sur les étapes élémentaires du processus global de corrosion ainsi que sur leurs caractéristiques (vitesse de réaction, coefficient de diffusion...)

On distingue deux types de phénomènes électrochimiques : les phénomènes rapides qui correspondent à un transfert de charges et sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences et les phénomènes lents qui sont dans les basses fréquences et peuvent plutôt caractériser un transport de matière ou une désorption. Un meilleur système correspond à celui donc les perturbations sont suffisamment faibles pour rester dans un domaine linéaire proche de celui du système non perturbé.

En spectroscopie d'impédance, les grandeurs utilisées sont celles d'un régime sinusoïdal. La relation entre le courant qui traverse le circuit et la tension appliquée aux bornes de celui-ci s'exprime par le rapport Z appelée impédance. Afin de mieux étudier les phénomènes électrochimiques par spectroscopie d'impédance, deux circuits élémentaires sont utilisés : le circuit série et le circuit parallèle figure 1.

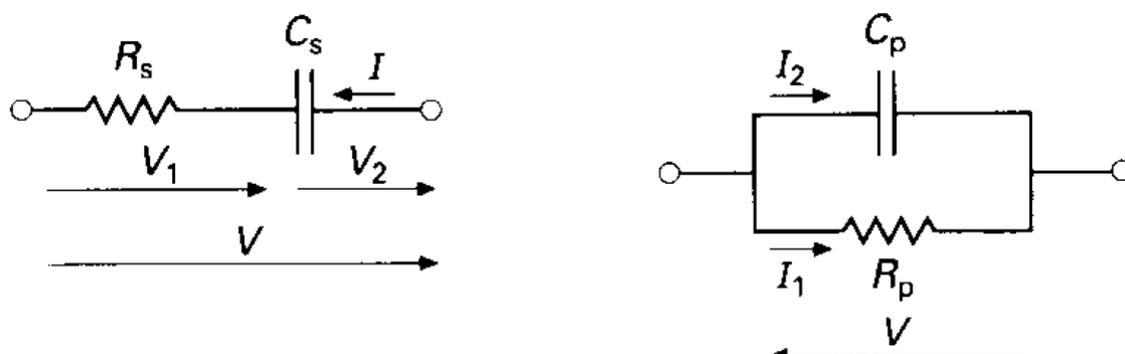


Figure 1 : Schéma des circuits respectivement série et parallèle

- ❖ Circuit série : Dans un circuit série, le circuit est traversé par un courant sinusoïdal I de fréquence f et de pulsation ω . L'impédance Z_s s'écrit donc :

$$Z_s = \frac{V}{I} = R_s - jX_s$$

Avec R_s la résistance et $X_s = 1/C_s \omega$ la réactance du circuit

Afin de représenter aisément les éléments électriques équivalents du système électrochimique mesuré, les données sont souvent représentées dans le diagramme dit de Nyquist où sont représentés les parties réelles et imaginaire de Z ($\text{Re}Z$ et $\text{Im}Z$)

❖ Circuit parallèle : Dans ce circuit, la grandeur utilisée est l'admittance donnée par :

Avec G_p la conductance et $B_p = 1/X_p$ la susceptance du circuit

$$Y = \frac{I}{V} = G_p - jB_p$$

En notant $Z(\omega)$ l'impédance de l'interface électrochimique de coordonnées ($\text{Re}Z$, $\text{Im}Z$), le circuit équivalent permettant de décrire les phénomènes électrochimiques qui se produisent lors des essais est généralement illustré par deux types de tracé figure 2:

- Le diagramme de Nyquist qui représente la partie imaginaire de l'impédance de l'interface en fonction de sa partie réelle
- Le diagramme de Bode où est représentée la variation du module de l'impédance $|Z|$ et de sa phase φ avec la fréquence du signal.

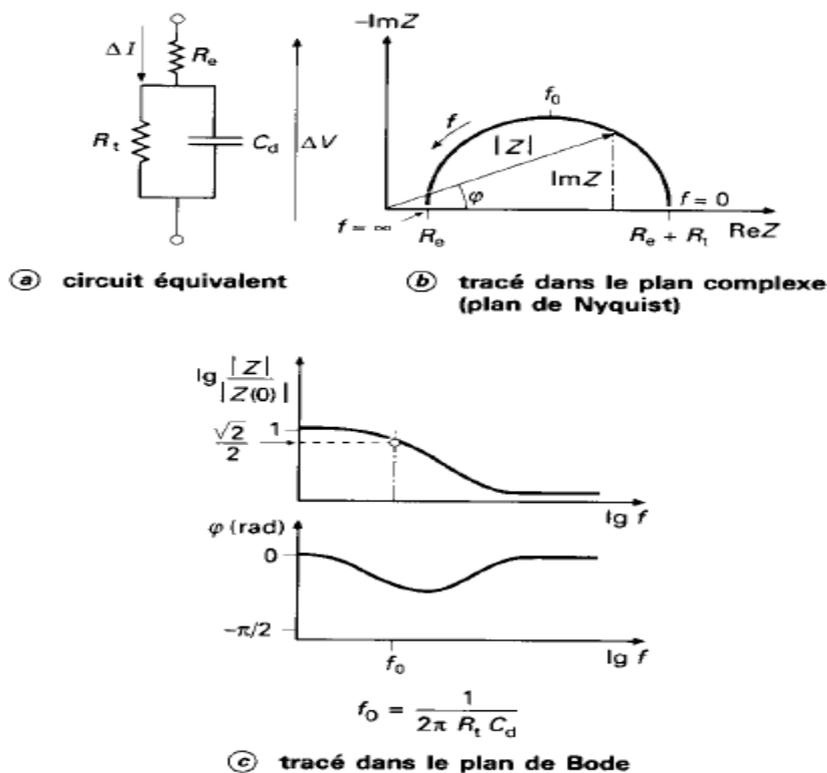


Figure 2 : circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique

Daniella Vashti TCHANA NKONTA

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2017

Caractérisation de l'effet d'un traitement de nanocristallisation superficielle (SMAT) sur un alliage CoCrMo

Ce travail a pour objectif d'évaluer le comportement à l'usure de pièces en CoCrMo utilisé dans l'orthopédie. Le procédé de nanocristallisation superficielle SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) couplé à un polissage biomédical a été mis en œuvre dans cette étude pour améliorer les propriétés mécaniques, tribocorrosives d'un alliage CoCrMo.

Dans un premier temps, une optimisation des paramètres SMAT sur un alliage CoCrMo a été réalisée. Différentes techniques de finition de surface ont ensuite été étudiées afin d'obtenir un état de surface acceptable pour des implants orthopédiques. Des techniques de caractérisation microstructurale ont alors été mises en œuvre sur des échantillons SMATés et polis : microscopie électronique à balayage et transmission (MEB ; MET), diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), diffraction de kikuchi en transmission (TKD) et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus ont montré que le traitement SMAT peut créer un raffinement des grains en surface de l'alliage CoCrMo avec notamment la présence de nano-grains en extrême surface. Des mesures d'indentation ainsi que des essais par la méthode du trou incrémental ont été effectués. Une augmentation de plus de 30% de la dureté a ainsi été observée après SMAT ainsi que la génération de contraintes résiduelles superficielles de compression. Les propriétés tribocorrosives de l'alliage CoCrMo ont également été étudiées par des essais d'usure par pion disque, scratch tests et des essais électrochimiques avant et après SMAT.

Mots clés : biomatériaux - traitements de surface - microstructure (physique) - microscopie électronique - contraintes résiduelles - corrosion.

Effect Characterisation of a Superficial Nanocrystallisation Treatment (SMAT) on a CoCrMo Alloy

The aim of this work is to evaluate the wear behavior of CoCrMo parts used in orthopedics. The Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) method coupled with biomedical polishing has been used in this study to improve the mechanical and tribocorrosive properties of a CoCrMo alloy.

In a first step, an optimization of the SMAT parameters on a CoCrMo alloy was carried out. Different surface finishing techniques were then studied to obtain an acceptable surface finish for orthopedic implants. Microstructural characterization techniques were then applied on SMATed and polished samples: scanning and transmission electron microscopy (SEM, MET), backscattered electron diffraction (EBSD), transmission kikuchi diffraction (TKD), and ray diffraction X (XRD). The results obtained showed that the SMAT treatment can create a refinement of the surface grains of the CoCrMo alloy with the presence of nano-grains in the extreme surface. Indentation measurements as well as incremental hole tests were performed. An increase of more than 30% of the hardness was observed after SMAT as well as the generation of residual surface compressive stresses. The tribocorrosive properties of the CoCrMo alloy were also studied by disk wear tests, scratch tests, and electrochemical tests before and after SMAT.

Keywords: biomedical materials - surface preparation - microstructure - electron microscopy - residual stresses - corrosion.

Thèse réalisée en partenariat entre :

