



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N° d'ordre NNT : 2017LYSEC40

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
OPÉRÉE AU SEIN DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

ÉCOLE DOCTORALE N° 34
ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX DE LYON

SPÉCIALITÉ DE DOCTORAT : SCIENCE DES MATÉRIAUX

Soutenue publiquement le 26 octobre 2017 par :

Johnny DUFILS

UNIVERSITÉ DE LYON

THÈSE DE DOCTORAT

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

**Élaboration d'un composite DLC-PEEK texturé par laser
femtoseconde et caractérisation de ses propriétés
mécaniques et tribologiques**

Devant le jury composé de :

Cécile LANGLADE	Professeur, ICB-LERMPS-UTBM	Rapporteur
Juergen REIF	Professeur, BTU Cottbus-Senftenberg	Rapporteur
Stéphane BENAYOUN	Professeur, École Centrale de Lyon	Président du jury
Sylvie DESCARTES	Docteur - Ingénieur de recherche, HDR, LAMCOS	Examineur
Éric LE BOURHIS	Professeur, CNRS Université de Poitiers	Examineur
Stéphane VALETTE	Maître de Conférences, HDR, École Centrale de Lyon	Directeur de thèse
Christophe DONNET	Professeur, Université Jean Monnet	Co-directeur de thèse
Frédéric FAVERJON	Ingénieur, IREIS	Encadrant industriel

36 Avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex France

Remerciements

En avant-propos, je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au travail de thèse présenté dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, je remercie tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de mon manuscrit. En particulier, je remercie Mme Cécile LANGLADE et M. Juergen REIF, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter mon travail de thèse. Je remercie aussi Mme Sylvie DESCARTES, M. Éric LE BOURHIS et M. Stéphane BENAYOUN pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Dans un second temps, je souhaite remercier mes directeurs de thèse M. Stéphane VALETTE et M. Christophe DONNET. Je les remercie tous les deux pour le temps et la confiance qu'ils m'ont accordé lors de ces trois années, pour les conseils et leur investissement dans ce projet de recherche. Pour cela, je leur exprime ma reconnaissance.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (LTDS). Je remercie ainsi l'ensemble des membres du LTDS. En particulier, je tiens à remercier M. Stéphane BENAYOUN pour ses conseils, pour avoir toujours suivi les avancées de mon travail et aussi pour m'avoir accueilli au sein du groupe de recherche SFV. Je tiens aussi à remercier M. Thierry LE MOGNE, M. Thomas MALHOMME, M. Matthieu GUIBERT, M. Olivier GRATON et M. Franck DALHEM pour leur expertise et le temps qu'ils m'ont accordé dans le cadre des formations aux différents moyens de caractérisation utilisés lors de ma thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé en partenariat avec l'entreprise IREIS (groupe HEF). Dans le cadre de cette collaboration, j'ai eu le plaisir de travailler avec M. Frédéric FAVERJON et M. Christophe HÉAU. Je les remercie tous les deux pour leur temps et leur investissement dans ce projet de thèse. Je les remercie aussi pour leur disponibilité et leur réactivité tout au long de ces trois années de thèse. Je remercie M. Frédéric FAVERJON pour avoir participé à mon jury de thèse et M. Christophe HÉAU pour avoir assisté à ma soutenance de thèse.

Lors de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion de collaborer avec l'équipement d'excellence MANUTECH-USD pour la réalisation de certaines caractérisations et la réalisation des texturations. Je remercie notamment Mme Alina HAMRI et M. Matthieu LENCI pour leur expertise en termes de caractérisation de surface. Je remercie aussi le laboratoire d'excellence MANUTECH-SISE (ANR-10-LABX-0075) de l'Université de Lyon (programme « Investissements d'Avenir » ANR-11-IDEX-0007) qui a accordé un financement pour le fonctionnement de la thèse dans le cadre du projet DLCPEEK.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à M. Bertrand HOUX pour l'usinage des échantillons.

Avant de conclure, je tiens à remercier tous mes collègues du bâtiment D4. Je remercie en particulier Julie VÉRA, Nicolas PIONNIER, Estelle MARC, Nora KIND, Sabrina HAMMOUTI, Ophélie RIMBAULT, Vanessa BELAUD, Matthieu LAROCLETTE, Bernard BEAUGIRAUD, Dominique VINCENTELLI, Johann VIBERT, Vincent NEYRAND, Kévin TOROSSIAN et Alixe DRÉANO. Au cours de mes trois années passées au LTDS, certains sont devenus de véritables amis.

Pour conclure, je tiens à remercier ma famille et, en particulier, mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes années d'étude.

Université de Lyon

Résumé

Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

École Centrale de Lyon

Docteur en Science des matériaux

Élaboration d'un composite DLC-PEEK texturé par laser femtoseconde et caractérisation de ses propriétés mécaniques et tribologiques

par Johnny DUFILS

Le poly-aryl-éther-éther-cétone (PEEK) est un polymère thermoplastique qualifié de *haute performance*. Celui-ci suscite l'intérêt de la recherche et de l'industrie pour ses propriétés mécaniques remarquables et sa grande stabilité chimique. Cependant, le PEEK reste relativement sensible à l'usure.

Le dépôt d'un revêtement dur à la surface d'un matériau sujet à l'usure est un moyen de protéger ce dernier de l'usure. Les revêtements de type diamond-like carbon (DLC) sont des matériaux connus pour avoir une très bonne résistance à l'usure permettant de protéger efficacement les substrats sur lesquels ils sont déposés. La génération d'une texturation à la surface du matériau d'intérêt est un autre moyen de contrôler son usure. Les lasers femtosecondes se révèlent être des dispositifs très intéressants pour réaliser rapidement des texturations de grande précision.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour objectif de combiner le dépôt d'un revêtement de surface de type DLC et la texturation de surface par laser femtoseconde afin d'améliorer les performances tribologiques du PEEK. La démarche employée a consisté, dans un premier temps, à élaborer un revêtement DLC permettant de protéger efficacement le PEEK de l'usure et ayant une excellente adhérence avec celui-ci puis, à étudier l'influence de la texturation de surface, et plus précisément l'influence des paramètres géométriques de la texturation, sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC.

Mots clés : PEEK, DLC, texturation, laser femtoseconde, usure, adhérence, tribologie.

Université de Lyon

Abstract

Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

École Centrale de Lyon

PhD in Materials Science

Development of a surface textured DLC-PEEK composite using a femtosecond laser and characterization of its mechanical and tribological properties

by Johnny DUFILS

Poly-ether-ether-ketone (PEEK) is a thermoplastic polymer which is often described as a *high performance* polymer. It is a material subjected to intensive academic and industrial researches for its remarkable bulk mechanical properties and its high chemical stability. However, PEEK is relatively sensitive to wear.

The deposition of hard coatings onto materials subjected to wear is a means of protecting them from wear. Diamond-like carbon (DLC) coatings are known to be highly resistant to wear allowing to efficiently protect the substrate onto which they are deposited. Surface texturing is another means of controlling wear. Femtosecond lasers have proven to be very interesting devices in order to quickly produce high-precision textured surfaces.

The work presented in this thesis aims at combining the deposition of a DLC coating and laser surface texturing in order to improve the tribological properties of PEEK. The approach was first to develop a highly adherent DLC coating able to efficiently protect the PEEK substrate from wear and then to study the influence of surface texturing, and more precisely the influence of some geometrical parameters, on the tribological behavior of the DLC-coated PEEK.

Keywords: PEEK, DLC, texturing, femtosecond laser, wear, adhesion, tribology.

Sommaire

Remerciements	iii
Résumé	v
Introduction générale	1
1 État de l'art	3
1.1 Le PEEK	4
1.1.1 Le PEEK : matériau polymère haute performance	4
1.1.2 Applications industrielles du PEEK	8
1.1.3 Le PEEK pour applications biomédicales	9
1.1.4 Les prothèses en PEEK comparées aux prothèses standards	11
1.2 Notions de tribologie	13
1.2.1 Définition de la force de frottement	13
1.2.2 Définition de l'usure et des mécanismes d'usure	16
1.2.3 Définition des régimes de lubrification	18
1.3 Réduction de l'usure par modification de surface	21
1.3.1 Les traitements de surface : solutions pour la réduction de l'usure . . .	21
1.3.2 Réduction de l'usure par dépôt d'un revêtement	21
1.3.3 Les revêtements diamond-like carbon sur substrats polymères	26
1.3.4 Les revêtements diamond-like carbon sur polyétheréthercétone	30
1.3.5 Réalisation d'une surface à géométrie contrôlée	33
1.3.6 Combinaison de la texturation de surface et du dépôt d'une couche mince à visée tribologique	38
2 Matériaux et méthodes expérimentales	43
2.1 Caractéristiques du PEEK utilisé	44
2.2 Polissage, nettoyage et préparation avant dépôt	44
2.2.1 Polissage du PEEK	44
2.2.2 Nettoyage après polissage	46
2.2.3 Préparation avant dépôt des revêtements	46
2.3 Réalisation des différents dépôts	46
2.3.1 Généralités sur les procédés utilisés	46
2.3.2 Activation par plasma	47
2.3.3 Dépôt d'une sous-couche métallique polarisante	47
2.3.4 Dépôt des différents revêtements DLC	48
2.4 Texturation par laser femtoseconde	49
2.5 Caractérisations morphologiques	51
2.5.1 Interférométrie optique	51
2.5.2 Microscopie électronique à balayage	55
2.5.3 Mesure d'épaisseur de couche	57
2.6 Caractérisations physico-chimiques	58
2.6.1 Mouillage	58

2.6.2	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	60
2.6.3	Spectrométrie par dispersion énergétique des rayons X	62
2.6.4	Spectrométrie Raman	64
2.7	Caractérisations mécaniques	66
2.7.1	Test d'arrachement par traction	66
2.7.2	Test de résistance au rayage	67
2.7.3	Mesure de contraintes internes par la méthode de Stoney	67
2.7.4	Mesures de dureté et module de Young par nanoindentation	68
2.8	Caractérisations tribologiques	71
2.8.1	Présentation du tribomètre	71
2.8.2	Acquisition et traitement des données	71
2.8.3	Caractérisations après essai tribologique	72
3	Détermination d'un revêtement DLC performant sur PEEK lisse	75
3.1	Présentation et stabilité des différents revêtements réalisés sur PEEK	76
3.1.1	Description des revêtements	76
3.1.2	Effet de la tension de polarisation sur la stabilité temporelle des revêtements	76
3.2	Effet de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements	80
3.2.1	Effet de la tension de polarisation sur le comportement au mouillage des revêtements	80
3.2.2	Effet de la tension de polarisation sur la microstructure d'un revêtement PLC et d'un revêtement a-C:H	82
3.3	Effet de la tension de polarisation sur les propriétés mécaniques	84
3.3.1	Effet de la tension de polarisation sur la résistance au rayage	84
3.3.2	Effet de la tension de polarisation sur la dureté et le module de Young	88
3.3.3	Effet de la tension de polarisation sur les contraintes résiduelles	90
3.3.4	Évaluation de l'adhérence des revêtements	92
3.3.5	Synthèse de l'influence de la tension de polarisation sur les différentes caractérisations mécaniques effectuées et mise en relation avec la microstructure des revêtements	95
3.4	Évaluation et comparaison des performances tribologiques de quatre revêtements	95
3.4.1	Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu sérum bovin	96
3.4.2	Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu eau distillée	103
3.4.3	Influence de la présence de protéines dans le milieu aqueux sur les performances tribologiques des quatre revêtements	107
3.5	Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique	111
3.5.1	Évolution de la résistance au rayage après immersion	111
3.5.2	Évolution temporelle des rayures effectuées avant immersion	117
	Conclusion	120
4	Effets de la texturation de surface sur les propriétés mécaniques et tribologiques du PEEK revêtu de DLC	123
4.1	Combinaison d'une texturation de surface et du dépôt d'un revêtement DLC sur PEEK	124
4.1.1	Choix et description des texturations réalisées sur PEEK à l'aide du laser femtoseconde	124
4.1.2	Effets du polissage <i>post</i> -texturation	125
4.1.3	Topographie finale des surfaces de PEEK texturé et revêtu	126

4.2	Influence de la texturation de surface sur les propriétés mécaniques du PEEK revêtu de DLC	131
4.2.1	Influence de la texturation du PEEK sur l'adhérence du revêtement DLC	131
4.2.2	Influence de la texturation sur la résistance au rayage du PEEK revêtu de DLC	135
4.3	Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC dans différents milieux	138
4.3.1	Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC en conditions de frottement sec	140
4.3.2	Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC en milieux aqueux	146
4.3.3	Caractérisation de la microstructure et de la chimie des revêtements et des tribofilms par spectrométrie Raman	156
	Conclusion	161
	Conclusion générale et perspectives	165
	Références	169

Table des figures

1.1	Formule chimique du PEEK	4
1.2	Microstructure de la partie cristalline du PEEK : 5 unités monomères forment une maille orthorhombique	5
1.3		6
1.4	Exemples de pièces mécaniques réalisées en PEEK : (a) Roulement en PEEK avec billes en acier inoxydable 316 [12] (b) Engrenage en PEEK [13]	8
1.5	Pompe à rotor denté auto-amorçante entièrement réalisée en PEEK [14] pour systèmes de refroidissement	8
1.6	(a) Plaque de réparation crânienne en PEEK EOS HPS (EOS), (b) Plaques de stabilisation pour fractures radiales et humérales	9
1.7	Cage à fusion intervertébrale en PEEK (LT-CAGE System, Medtronic Spinal and Biologics)	10
1.8	Cupule en PEEK renforcé par des fibres de carbone revêtue d'hydroxyapatite (MITCH PCR, Stryker Orthopedics)	10
1.9	(a) Prothèse de disque intervertébral cervical en PEEK NuNec (b) prothèse interphalangienne en PEEK (les parties fixatrices sont recouvertes de titane) Mathys RM	11
1.10	Prothèse ActivC	12
1.11	Définition d'un tribosystème	13
1.12	Création d'une force tangentielle de frottement F_t par la mise en mouvement relatif de deux corps A et B, mis en contact l'un contre l'autre par la force normale F_n	14
1.13	Découplage de la force de frottement en composante adhésive et composante de déformation	15
1.14	Différents mécanismes d'usure : (a) usure abrasive à deux corps, (b) usure abrasive à trois corps, (c) usure adhésive et (d) usure par fatigue	16
1.15	Allure générale d'une courbe de Stribeck	18
1.16	(a) Régime de lubrification hydrodynamique : séparation nette des deux surfaces par un film lubrifiant, (b) régime de lubrification élastohydrodynamique : séparation nette des deux surfaces par un film lubrifiant avec déformation élastique des aspérités, (c) régime de lubrification mixte : le film lubrifiant ne sépare plus complètement les surfaces et certaines aspérités sont en contact	19
1.17	Principe de fonctionnement d'un procédé CVD : (i) le gaz est inséré dans l'enceinte, (iia) le gaz précurseur réagit directement au contact du substrat, (iib) le gaz précurseur réagit avec un autre gaz à proximité de la surface avant de s'adsorber et réagir à la surface, (iii) nucléation puis croissance du dépôt	23
1.18	Principe de fonctionnement d'un procédé PVD : (i) un flux de matière condensable est créé, (ii), la matière est transférée jusqu'au substrat avec ou sans interactions avec l'atmosphère de l'enceinte, (iii) nucléation et croissance du dépôt	24

1.19	Principe de fonctionnement du procédé de PACVD : le gaz précurseur est activé à l'aide d'un plasma (ici un plasma généré à l'aide d'une source micro-ondes) afin de créer des espèces réactives qui, par la suite, condensent à la surface du substrat	25
1.20	Principe de fonctionnement du procédé de pulvérisation cathodique magnétron : la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique provoque l'ionisation d'un gaz neutre, les ions formés sont accélérés et bombardent le matériau cible, des espèces condensables sont créées sous l'effet du bombardement et sont transférées jusqu'au substrat	26
1.21	Schéma représentatif de la microstructure d'un revêtement de carbone amorphe hydrogéné a-C:H [44]	27
1.22	Diagramme ternaire des alliages de carbone et d'hydrogène dans lequel sont représentées les quatre grandes familles de revêtements DLC [43]	28
1.23	Principaux paramètres géométriques utilisés pour décrire une texturation de surface	33
1.24	Exemples de motifs réalisables en texturation de surface : (a) plots carrés arrangés en réseau carré, cavités hémisphériques arrangées en réseau hexagonal, (c) rainures parallèles, (d) plots hexagonaux arrangés en réseau hexagonal, (e) cavités rectangulaires arrangées, (f) cavité triangulaire [63]	34
1.25	Observation microscopique de rainures parallèles texturées sur silicium et revêtue d'une couche de DLC. Sollicitation en régime de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant avec (a) une direction de frottement parallèle à l'orientation des rainures et (b) une direction de frottement perpendiculaire à l'orientation des rainures[64]	35
1.26	Évolution du coefficient de frottement de rainures parallèles texturées sur silicium et revêtue d'une couche de DLC. Sollicitation en régime de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant avec une direction de frottement parallèle à l'orientation des rainures (carrés blancs) et une direction de frottement perpendiculaire à l'orientation des rainures (carrés noirs)[64]	36
1.27	(a) Principe du processus d'ablation laser thermique : le matériau fond puis se vaporise sous l'effet du laser avant d'être éjecté, (b) Principe du processus d'ablation laser athermique : le matériau est rapidement ionisé et est éjecté sous l'effet du laser. Exemples d'ablations réalisées à l'aide (a) d'un laser délivrant des impulsions de 8 ns et (b) d'un laser délivrant des impulsions de 180 fs. Les impulsions de 8 ns génèrent une large zone thermiquement affectée alors que les impulsions de 180 fs ne génèrent que très peu d'effets thermiques.[66] . . .	37
1.28	Définition du diamètre d'un faisceau gaussien à partir de la largeur du faisceau à $1/e^2$ du maximum d'intensité	38
1.29	Les deux approches pour la réalisation d'une surface texturée et revêtue d'une couche mince : (a) l'approche directe consistant à texturer le revêtement déposé au préalable sur le substrat (b) l'approche indirecte consistant à texturer le substrat avant de procéder au dépôt du revêtement	39
1.30	Exemple de remontées de matière sur un acier 100Cr6 après texturation de cavités circulaires à l'aide d'un laser femtoseconde [74]	40
1.31	Résumé des performances tribologiques des revêtements DLC déposés sur silicium texturé en fonction de la largeur des motifs et de l'orientation des motifs par rapport à la direction de frottement. Les cercles noirs représentent le diamètre du contact et permettent de comparer la taille des motifs à la taille du contact [64]	41
2.1	Schéma de l'enceinte de dépôt sous vide TSD 550-1	47

2.2	Schéma des trois types d'empilements réalisés	48
2.3	(a) Système laser Tangerine, (b) platine et scanner de la plate-forme utilisée pour réaliser les texturations sur PEEK (courtoisie de B. Nicolet (MANUTECH-USD))	50
2.4	Schéma d'un réseau hexagonal dont l'espacement entre les centres des cavités est a et la hauteur des triangles formés par le réseau de cavité est h	51
2.5	Schéma de fonctionnement d'un interféromètre optique	52
2.6	Schémas de fonctionnement des objectifs Michelson et Mirau	52
2.7	(a) Cartographie d'une surface texturée comportant des cavités : de nombreux points sont non mesurés dans les pentes et dans le fond des cavités, (b) Profil passant par deux cavités et présentant des points non mesurés au niveau des pentes des cavités	54
2.8	Schéma d'un microscope électronique à balayage	55
2.9	Volume d'interaction résultant de l'exposition du matériau au faisceau d'électrons primaires [85]	56
2.10	Schéma de principe du fonctionnement du calotest	57
2.11	Observation au microscope optique d'un cratère résultant d'un calotest, la mesure des diamètres intérieur et extérieur de la couronne permet de déterminer l'épaisseur du revêtement	58
2.12	(a) Photographie du goniomètre banc de mouillage DSA 30, (b) observation d'une goutte d'eau par rétroéclairage, (c) détection de l'enveloppe de la goutte permettant le tracé des tangentes et la détermination des angles de contact gauche et droit	59
2.13	Régression linéaire calculée à partir des trois couples (x,y) obtenus pour l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane	60
2.14	Schéma d'une enceinte permettant d'effectuer des analyses XPS	60
2.15	Exemple de spectre du pic C1s d'un revêtement DLC. Le pic C1s présenté a été déconvolué en trois contributions : une contribution relative au carbone hybridé sp^3 , une autre relative au carbone hybridé sp^2 et une dernière relative au carbone impliqué dans les liaisons C–O [58]	62
2.16	(a) Spectres Auger C_{KLL} du graphite et du diamant sur lesquels sont représentés leurs paramètres D respectifs D_1 et D_2 [90], (b) Evolution linéaire du paramètre D en fonction du taux de carbone hybridé sp^2 présent dans le matériau. Cette évolution linéaire permet d'estimer le taux de carbone hybridé sp^2 à partir du paramètre D	63
2.17	Principe d'émission des rayons X induits par un faisceau d'électrons : (a) un électron incident arrache un électron d'énergie E_n , (b) l'arrachement de l'électron laisse une lacune, (c) un électron provenant d'un niveau électronique d'énergie supérieure E_m vient combler cette lacune (d) l'excédent d'énergie est émis sous la forme d'un photon d'énergie $h\nu$	64
2.18	Modes de vibration G et D : le mode G correspond à la vibration d'étirement des liaisons entre les atomes de carbone hybridés sp^2 et le mode G correspond à la vibration dite de « respiration » des cycles aromatiques formés par les atomes de carbone hybridés sp^2	65
2.19	Spectre Raman d'un revêtement DLC déposé par PACVD. Les bandes G et D ont été déconvoluées à l'aide de deux gaussiennes [95]	66
2.20	Schéma d'un test d'arrachement par traction	66
2.21	Effet de contraintes internes de compression ou de traction sur la flexion ou la déflexion d'une poutre revêtue d'une couche mince	68
2.22	Éprouvette de section carrée de 1 mm de côté et de longueur 20 mm en PEEK et revêue d'un revêtement diamond-like carbon	68

2.23	Estimation de la rigidité du contact à partir d'un cycle de charge/décharge	69
2.24	Surface avant, pendant et après application d'une charge normale à l'aide d'un indenteur pyramidal [101]	70
2.25	Photographie du tribomètre à mouvement rectiligne alternatif	72
2.26	Traitement des données mécaniques : (a) filtrage de la force tangentielle, (b) filtrage de la force normale, (c) correction de la dérive du capteur piézoélectrique, (d) représentation sous forme de cycles de frottement, (e) lissage de la force tangentielle par une méthode de lissage robuste	73
2.27	Traitement des relevés topographiques des traces d'usure	74
3.1	Apparence des différents revêtements déposés sur des pastilles de PEEK de 25,4 mm de diamètre quelques jours après leur sortie de l'enceinte de dépôt (les parties blanches/beiges correspondent aux zones délaminées laissant le PEEK à nu)	78
3.2	Évolution temporelle de l'apparence du revêtement a-C:H – 200 V jusqu'à deux jours après sa sortie de l'enceinte de dépôt (les parties blanches/beiges correspondent aux zones délaminées laissant le PEEK à nu)	78
3.3	Observation par microscopie optique de la surface du revêtement a-C:H – 400 V	78
3.4	(a) Observation au microscope électronique de la surface du revêtement a-C:H – 400 V (la surface présente de nombreuses zones de charge) et cartographies élémentaires (b) de l'oxygène, (c) du titane et (d) du silicium	79
3.5	Effet de la tension de polarisation sur les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des différents revêtements et sur l'angle de contact de l'eau avec ces revêtements (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	82
3.6	Spectre du pic C1s (a) du revêtement PLC sans SiCH et (b) du revêtement a-C:H – 100 V et déconvolution de ce pic en trois contributions	83
3.7	Dérivée du spectre Auger KLL du carbone (a) du revêtement PLC sans SiCH et (b) du revêtement a-C:H – 100 V	84
3.8	Observation au microscope optique des rayures effectuées à différentes forces normales sur le revêtement PLC sans SiCH, le revêtement PLC avec SiCH et le revêtement a-C:H – 50 V (les encadrés rouges indiquent la charge critique)	85
3.9	Observation au microscope optique des rayures effectuées à différentes forces normales sur le revêtement a-C:H – 100 V, le revêtement a-C:H – 150 V et le revêtement a-C:H – 200 V (les encadrés rouges indiquent la charge critique)	86
3.10	Évolution de l'endommagement des revêtements lorsque la force normale augmente: observation au microscope optique des rayures effectuées sur (a) le revêtement PLC sans SiCH à $F_n = 6$ N, (b) le revêtement PLC sans SiCH à $F_n = 10$ N, (c) le revêtement a-C:H – 150 V à $F_n = 7$ N et (d) le revêtement a-C:H – 150 V à $F_n = 10$ N	87
3.11	Effet de la tension de polarisation sur la dureté et la teneur en hydrogène des revêtements obtenus (les points bleus sont les teneurs en hydrogène des revêtements obtenus par Ould <i>et al.</i> [80], le point rouge est une estimation de la teneur maximale en hydrogène des revêtements PLC) (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique la valeur de la dureté du PEEK soit 330 MPa)	89
3.12	Effet de la tension de polarisation sur le module de Young et la teneur en hydrogène des revêtements obtenus (les points bleus sont les teneurs en hydrogène des revêtements obtenus par Ould <i>et al.</i> [80], le point rouge est une estimation de la teneur maximale en hydrogène des revêtements PLC) (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique la valeur du module de Young réduit du PEEK soit 5 GPa)	90

3.13	Effet de la tension de polarisation sur la valeur du rapport dureté/module de Young des revêtements	91
3.14	Effet de la tension de polarisation sur l'intensité des contraintes résiduelles présentes dans les revêtements PLC et a-C:H	91
3.15	Force et contrainte d'arrachement et faciès de rupture des quatre revêtements ayant subi les essais d'arrachement en traction	93
3.16	Effet de l'activation par plasma d'oxygène sur l'adhérence des revêtements PLC : il y a (a) rupture cohésive dans le PEEK lorsque l'étape d'activation par plasma d'oxygène a été réalisée et (b) rupture adhésive à l'interface PEEK/PLC lorsque l'étape d'activation n'a pas été réalisée	95
3.17	Évolution du coefficient de frottement du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtement a-C:H – 50 V et – 100 V en milieu sérum bovin au cours (a) des 30 000 cycles et (b) des 5 000 premiers cycles	98
3.18	Observation par (a) microscopie optique et (b) microscopie électronique de la surface du revêtement a-C:H – 50 V après apparition de la discontinuité du coefficient de frottement. Les cartographies du titane et du carbone (c) montrent les zones où le seul revêtement a-C:H a délaminé et la cartographie de l'oxygène (d) montre les zones où le revêtement a-C:H et la couche de titane ont délaminé	99
3.19	Volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants) . . .	100
3.20	Profondeur des traces d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l'épaisseur des revêtements)	100
3.21	Observation par microscopie optique des traces d'usure présentes sur les revêtements (a) PLC sans SiCH, (b) PLC avec SiCH, (c) a-C:H – 50 V et (d) a-C:H – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin. Un profil transversal de la trace d'usure est aussi présenté pour chacun des revêtements	101
3.22	Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V en milieu eau distillée	103
3.23	Volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	104
3.24	Profondeur des traces d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l'épaisseur des revêtements)	105
3.25	Observation par microscopie optique des traces d'usure présentes sur les revêtements (a) PLC sans SiCH, (b) PLC avec SiCH et (c) a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée. Un profil transversal de la trace d'usure est aussi présenté pour chacun des revêtements	106
3.26	Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps (a) du PEEK non revêtu, (b) du revêtement PLC sans SiCH, (c) du revêtement PLC avec SiCH et (d) du revêtement a-C:H – 50 V en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin	108

3.27	Comparaison du volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	110
3.28	Comparaison de la profondeur des traces d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l'épaisseur des revêtements)	111
3.29	Observation au microscope optique de rayures de 2,8 mm réalisées sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et (b) le revêtement PLC avec SiCH avant immersion (s0) et après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin (les lignes rouges verticales indiquent la valeur de la charge critique L_c pour la rayure présentée)	113
3.30	Observation au microscope optique du fond d'une rayure effectuée sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et (b) le revêtement PLC avec SiCH après quatre semaines d'immersion en sérum bovin	114
3.31	Évaluation de la dureté du PEEK par microindentation avant immersion et après une semaine d'immersion en sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	115
3.32	Observation au microscope optique de rayures de 2,8 mm réalisées sur (a) le revêtement a-C:H – 50 V et (b) le revêtement a-C:H – 100 V avant immersion (s0) et après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin (les lignes rouges verticales indiquent la valeur de la charge critique L_c pour la rayure présentée)	116
3.33	Évolution de deux rayures réalisées avant immersion et observées au microscope optique après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. L'une a été effectuée sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et l'autre sur (b) le revêtement PLC avec SiCH	118
3.34	Évolution de deux rayures réalisées avant immersion et observées au microscope optique après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. L'une a été effectuée sur (a) le revêtement a-C:H – 50 V et l'autre sur (b) le revêtement a-C:H – 100 V	119
4.1	Texturations réalisées sur PEEK par laser femtoseconde et paramètres décrivant la géométrie des texturations	125
4.2	Observation d'une surface de PEEK texturée avant et après polissage <i>post-texturation</i> par microscopie optique	126
4.3	Observation d'une surface de PEEK texturée avant et après polissage <i>post-texturation</i> par interférométrie optique (les lignes noires horizontales indiquent la localisation des profils transversaux présentés). Afin de mettre en évidence l'élimination des remontées de matière en bords de cavités par le polissage, les profils transversaux sont limités aux trois micromètres supérieurs	127
4.4	Diamètre des cavités avant polissage, après polissage et après revêtement	128
4.5	Densités de surface texturée avant polissage, après polissage et après revêtement	128
4.6	Profondeurs des cavités avant polissage, après polissage et après revêtement	129
4.7	Observation par microscopie électronique d'une coupe FIB effectuée sur un demi-diamètre de cavité par microscopie électronique. Mise en évidence de la présence de vides sous la zone irradiée par le laser et d'une épaisseur réduite de revêtement en fond de cavité (les pointillés rouges indiquent la localisation de la coupe FIB effectuée)	129

4.8	Dénomination des différentes surfaces texturées en fonction de leurs paramètres géométriques mesurés après dépôt du revêtement	130
4.9	Faciès de rupture macroscopiques et forces normales d'arrachement des revêtements déposés sur PEEK texturé et sur PEEK lisse en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de texturation A (le premier nombre est la force d'arrachement moyenne et le second nombre est l'écart-type correspondant)	132
4.10	Observation par microscopie optique de (a) la surface du revêtement DLC $h12\mu\text{m}-30\%$ après essai d'arrachement (la ligne rouge verticale indique la localisation de la coupe FIB présentée en Figure 4.11) et (b) la surface du revêtement PLC avec SiCH n'ayant pas subi d'activation par plasma d'oxygène. Observation par microscopie électronique de (c) la surface du revêtement DLC $h12\mu\text{m}-30\%$ après essai d'arrachement et (d) la surface du revêtement PLC avec SiCH n'ayant pas subi d'activation par plasma d'oxygène.	133
4.11	Observation par microscopie électronique d'une coupe FIB d'un morceau de DLC partiellement arraché à la surface du revêtement DLC $h12\mu\text{m}-30\%$. . .	134
4.12	Observations microscopiques et charges critiques L_c des essais de rayage à charge croissante effectués sur les échantillons texturés et revêtus en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de surface texturée A (les lignes rouges verticales indiquent l'endroit où la charge critique est atteinte pour la rayure présentée)	136
4.13	Observation microscopique d'une rayure effectuée (a) sur le revêtement $h12\mu\text{m}-10\%$ et (b) sur le revêtement $h12\mu\text{m}-30\%$	137
4.14	Profondeur de la rayure pour une force normale de 5 N en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de surface texturée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	138
4.15	Évolution du coefficient de frottement de deux revêtements texturés en fonction du nombre de cycles (les doubles flèches rouges indiquent les plages de données utilisées pour calculer les moyennes des coefficients de frottement)	139
4.16	Rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en conditions de frottement sec en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)	140
4.17	Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en conditions de frottement sec en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	141
4.18	Observation par interférométrie optique de la surface (a) du revêtement DLC $h21\mu\text{m}-10\%$ avant passage au bain à ultrasons, (b) du revêtement DLC $h21\mu\text{m}-10\%$ après passage au bain à ultrasons et (c) du revêtement DLC $h21\mu\text{m}-30\%$ après essai tribologique en conditions de frottement sec (les lignes noires continues indiquent la localisation des profils transversaux présentés et les pointillés noirs délimitent les traces d'usure)	142
4.19	Observation par microscopie optique de la surface (a) du revêtement DLC $h21\mu\text{m}-10\%$, (b) du revêtement DLC $h21\mu\text{m}-30\%$, (c) du revêtement DLC $h2\mu\text{m}-30\%$, (d) du revêtement DLC $h12\mu\text{m}-10\%$ après essai tribologique en conditions de frottement sec (les pointillés rouges délimitent les traces d'usure)	143
4.20	Observations par microscopie électronique d'une coupe FIB d'une cavité du revêtement $h12\mu\text{m}-48\%$ après essai tribologique en conditions de frottement sec (les pointillés rouges délimitent le revêtement DLC)	144
4.21	Tribofilm présent sur une bille en alumine de diamètre 25,4 mm après un essai tribologique en conditions de frottement sec contre le revêtement DLC $h2\mu\text{m}-30\%$	145

4.22	Rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieu eau distillée en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontal indique l'usure complète du revêtement)	146
4.23	Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieu eau distillée en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	147
4.24	Observation par interférométrie optique de la surface (a) du revêtement DLC h12µm-30%, (b) du revêtement DLC h12µm-48% avant passage au bain à ultrasons et (c) du revêtement DLC h12µm-48% après passage au bain à ultrasons après essai tribologique en milieu eau distillée (les lignes noires continues indiquent la localisation des profils transversaux présentés et les pointillés noirs délimitent les traces d'usure)	148
4.25	Observation par microscopie optique de la surface (a) du revêtement DLC h12µm-30%, (b) du revêtement DLC h12µm-48% après essai tribologique en milieu eau distillée (les pointillés rouges verticaux délimitent la trace d'usure)	149
4.26	Rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieu sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)	150
4.27	Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieu sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	151
4.28	Observation de la surface du revêtement DLC h12µm-10% après essai tribologique en milieu sérum bovin (a) par microscopie optique, (b) par microscopie électronique, (c) zoom dans une zone située en dehors de la trace, (d) zoom dans une zone située dans la trace d'usure (les pointillés rouges verticaux délimitent la trace d'usure) et (e) spectres EDX acquis dans une cavité partiellement remplie (zones 1), dans une zone entre cavités (zone 2) et dans une cavité vide (zone 3)	152
4.29	Schéma représentatif de l'influence de la densité de texturation sur l'aire de contact entre la bille en alumine et le revêtement DLC texturé (l'aire de contact apparente est en rouge)	153
4.30	Comparaison des coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieux eau distillée et sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)	154
4.31	Comparaison des rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieux eau distillée et sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)	155
4.32	Spectres Raman (a) du revêtement DLC lisse avant et après essai tribologique dans les différents milieux et (b) du revêtement DLC h12µm-30% avant et après essai tribologique dans les différents milieux (les spectres présentés sont les spectres obtenus après soustraction du bruit de fond photoluminescent)	159

4.33 Spectres Raman (a) du revêtement DLC lisse après essai tribologique en eau distillée et (b) du tribofilm présent sur la bille en alumine ayant frotté contre ce revêtement (les spectres présentés sont les spectres obtenus après soustraction du bruit de fond photoluminescent)	160
---	-----

Liste des tableaux

1.1	Propriétés mécaniques du polyétheréthercétone, du polyamide 6,6, du polycarbonate, du polyéthylène à ultra haut poids moléculaire, du polyoxyméthylène acétal, du polypropylène et du polystyrène [3]	7
1.2	Résistances chimiques du PEEK, PA6,6, PC, HDPE, POM, PP et PS aux acides concentrés, acides dilués, alcools, cétones et bases (A : pas de détérioration du polymère, B : légère détérioration du polymère, C : sévère détérioration du polymère)	7
1.3	Régimes de lubrification en fonction de l'épaisseur réduite Λ et de la conformité du contact [33]	20
1.4	Masse volumique, dureté et teneur en Csp^3 et en hydrogène du diamant, du graphite et des différentes familles de revêtements DLC [43, 44]	28
1.5	Résumé des différents revêtements DLC à visée tribologique déposés sur PEEK de la littérature. IVD : ion vapor deposition, RF : radiofréquence, MO : micro-onde	32
2.1	Propriétés physiques et mécaniques du PEEK Victrex 450G	45
2.2	Dimension des fenêtres de mesure et résolution latérale pour les deux objectifs et les trois lentilles utilisés	53
2.3	Résolution latérale optique et résolution verticale de l'interféromètre Contour GT-K1	53
2.4	Les composantes polaires γ_l^p et dispersives γ_l^d des tensions superficielles des liquides utilisés et volumes des gouttes déposées	59
3.1	Désignation et description des différents revêtements DLC déposés sur PEEK (PLC : polymer-like carbon)	77
3.2	Angle de contact de l'eau, du diiodométhane et de l'éthylène glycol sur les différents revêtements (les chiffres entre parenthèses sont les écart-types correspondants)	81
3.3	Récapitulatif des analyses XPS menées sur le revêtement PLC sans SiCH et le revêtement a-C:H – 100 V : composition chimique élémentaire des revêtements, évaluation des taux de carbone hybridé sp^3 et sp^2 par déconvolution du pic C1s et du taux de carbone hybridé sp^2 à l'aide du paramètre D	83
3.4	Taux d'usure spécifiques du PEEK et du PLC sans SiCH dans les milieux eau distillée et sérum bovin. Les taux d'usure spécifiques ont été calculés à partir de l'approche de Archard et de l'approche énergétique	121
4.1	Résultats des déconvolutions des spectres Raman : présentations du rapport des intensités des bandes D et G ($I(D)/I(G)$) et de la position de la bande G	157

Introduction générale

Le poly-aryl-éther-éther-cétone (PEEK) est un polymère thermoplastique qualifié de *haute performance*. Celui-ci suscite l'intérêt de la recherche et de l'industrie pour ses propriétés mécaniques remarquables et sa grande stabilité chimique depuis les années 1980. Étant un thermoplastique, le PEEK dispose d'une grande diversité de mise en œuvre. Son utilisation dans l'industrie est répandue. Il est par exemple utilisé comme isolant électrique haute performance ou encore pour fabriquer des pièces mécaniques telles que des engrenages ou des roulements. Le PEEK est principalement utilisé dans le secteur automobile mais aussi dans les secteurs de l'industrie chimique, la pétrochimie et l'aéronautique. Le PEEK est aussi utilisé dans l'industrie biomédicale car, en plus de bénéficier de propriétés mécaniques et chimiques remarquables, c'est un matériau biocompatible. Des prothèses articulaires en PEEK sont réalisables.

Malgré des propriétés mécaniques et chimiques notables, le PEEK reste relativement sensible à l'usure lorsqu'il est employé dans des prothèses articulaires ou des systèmes mécaniques. L'usure se manifeste par une perte de matière qui mène bien souvent à une altération des fonctions initiales du système mécanique considéré.

Dans l'industrie des transports, la maîtrise du frottement et de l'usure des systèmes mécaniques est généralement recherchée pour des raisons économiques et environnementales. Une réduction du frottement se traduit souvent par une amélioration des performances énergétiques du système. Dans le cas d'un moteur automobile, une réduction du frottement se traduit par une réduction de la consommation en carburant et donc par une réduction des émissions en gaz à effet de serre. L'usure est un phénomène que l'on cherche généralement à limiter afin d'augmenter la durée de vie des pièces mécaniques.

Une manière efficace pour réduire l'usure et/ou le frottement d'un système mécanique à moindre coût est de réaliser un traitement de surface. Un traitement de surface consiste à modifier/améliorer les propriétés surfaciques d'un matériau afin de répondre à un cahier des charges. La réalisation d'un traitement de surface ajoute une ou plusieurs étapes dans le processus de fabrication des pièces mais cela permet d'améliorer la performance du système sans modifier significativement la forme ou les matériaux initiaux. Le choix d'un traitement de surface approprié au matériau d'intérêt doit prendre en compte les différentes sollicitations mécaniques et environnementales auxquelles le système mécanique est soumis.

Le dépôt d'un revêtement à la surface d'une pièce mécanique est un type de traitement de surface qui peut être utilisé pour réduire l'usure et/ou le frottement. Les revêtements de type diamond-like carbon (DLC) sont des matériaux connus pour avoir une bonne résistance à l'usure, due à leur grande dureté, et pour engendrer un faible coefficient de frottement. Ces derniers sont ainsi fréquemment utilisés dans le domaine de la mécanique.

La génération d'une surface de géométrie contrôlée est un autre type de traitement de surface qui peut être utilisé pour contrôler l'usure et/ou le frottement de pièces mécaniques. L'utilisation de dispositifs laser délivrant des impulsions relativement courtes mais de très haute puissance, tels que les lasers femtosecondes, permet de générer rapidement des motifs de géométrie contrôlée. On parle alors de texturation de surface par laser.

La combinaison d'un revêtement de surface de type DLC et d'une texturation de surface par laser sur PEEK constitue le contexte général de cette thèse de doctorat. Ce mémoire de thèse a pour objectif l'amélioration des performances tribologiques du PEEK grâce à l'association du dépôt d'un revêtement de type DLC et d'une texturation de surface. Les propriétés physico-chimiques, microstructurales et mécaniques du matériau composite constitué par le PEEK texturé et revêtu de DLC ont été étudiées et corrélées aux propriétés tribologiques de celui-ci.

Ce mémoire de thèse est composé de quatre chapitres. Un premier chapitre présente les propriétés et les applications industrielles et biomédicales du poly-éther-éther-cétone (PEEK). Celui-ci présente aussi des notions de tribologie permettant de correctement appréhender les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques mis en jeu dans le frottement et l'usure des matériaux. La dernière partie de ce premier chapitre est consacrée aux différents moyens permettant de réduire l'usure des pièces mécaniques et détaille particulièrement les solutions de réduction de l'usure par dépôt de revêtement et par texturation de surface.

Un second chapitre est dédié aux matériaux et aux moyens de caractérisation utilisés. Plus précisément, les procédés de dépôt et de texturation utilisés sont décrits. Les techniques de caractérisation morphologiques, physico-chimiques, mécaniques et tribologiques sont ensuite détaillées.

Le troisième chapitre présente une étude expérimentale de différents revêtements de type DLC qui ont été déposés sur une surface de PEEK lisse. Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques de ces différents revêtements DLC ont été étudiées. Ce chapitre a pour objectif de sélectionner un revêtement DLC optimal permettant d'améliorer les propriétés tribologiques du PEEK.

Un quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'influence d'une texturation de surface sur les propriétés mécaniques et tribologiques du composite DLC/PEEK. Plus précisément, ce chapitre détaille les texturations réalisées sur PEEK avant le dépôt du revêtement DLC qui a été sélectionné dans le chapitre précédent. Puis, il s'intéresse aux effets de la texturation sur les propriétés mécaniques et les performances tribologiques du composite DLC/PEEK.

Chapitre 1

État de l'art

Dans ce chapitre 1, les propriétés et les applications industrielles et biomédicales du poly-éther-éther-cétone (PEEK) sont détaillées. Puis, afin de correctement appréhender les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques mis en jeu dans le frottement, l'usure et la lubrification, des notions de tribologie sont abordées. Enfin, une troisième partie est consacrée aux différents moyens de réduction de l'usure par modification de la surface des matériaux. En particulier, les solutions de réduction de l'usure par le dépôt de revêtements tribologiques et par la réalisation de texturations de surface sont détaillées.

1.1 Le PEEK

Le poly-aryl-éther-éther-cétone (PEEK) est un polymère thermoplastique suscitant l'intérêt de la recherche et de l'industrie pour ses propriétés mécaniques remarquables, son inertie chimique et sa biocompatibilité. Par la diversité de ses mises en œuvre, l'utilisation du PEEK dans l'industrie est répandue. Par exemple, il est utilisé comme revêtement tribologique de pièces non lubrifiées, comme isolant électrique haute performance ou encore pour fabriquer des pièces mécaniques telles que des engrenages ou des roulements. L'intérêt suscité par le PEEK pour des applications biomédicales a démarré dans les années 1990 lorsque sa biocompatibilité a été prouvée. Les propriétés du PEEK et son utilisation dans l'industrie biomédicale sont exposés ci-après.

1.1.1 Le PEEK : matériau polymère haute performance

Généralités

Formule chimique

Le poly-aryl-éther-éther-cétone est un homopolymère thermoplastique linéaire dont la formule chimique est $C_{19}O_3H_{12}$. Sa structure chimique est donnée en Figure 1.1, elle comprend trois cycles aromatiques séparés par deux liaisons éther et une liaison cétone. Il fait partie de la famille des poly-aryl-éther-cétones (PAEK, poly-aryl-ether-ketones).

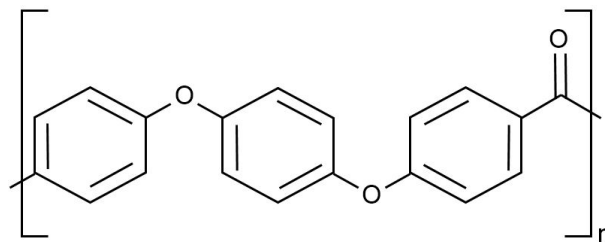


FIGURE 1.1 – Formule chimique du PEEK

Microstructure du PEEK

Le PEEK est un polymère thermoplastique semi-cristallin, composé de parties cristallines et amorphes. La cristallinité du PEEK ne peut dépasser une quarantaine de pourcents. Cela s'explique par le fait que la chaîne principale du PEEK est moins flexible et plus volumineuse que celle d'autres polymères tels que le polyéthylène ou le polypropylène pour lesquels la chaîne principale peut facilement changer de conformation pour former des cristallites. Cinq

unités monomères de PEEK forment une maille orthorhombique comme présenté en Figure 1.2. Les paramètres de la maille sont insensibles à la température de cristallisation et sont égaux à : $a = 7.75 \text{ \AA}$, $b = 5.86 \text{ \AA}$ et $c = 10.0 \text{ \AA}$. Ces paramètres de maille donnent une masse volumique théorique de 1.40 g.cm^{-3} pour la phase cristalline. La masse volumique de la phase amorphe est de 1.26 g.cm^{-3} [1].

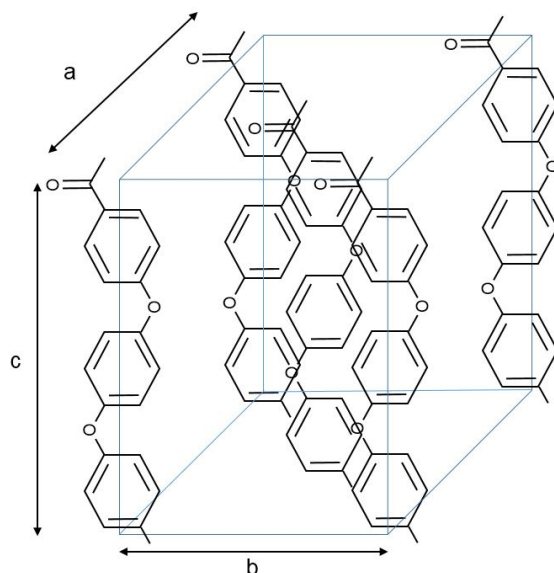


FIGURE 1.2 – Microstructure de la partie cristalline du PEEK : 5 unités monomères forment une maille orthorhombique

Les chaînes de PEEK s'organisent en lamelles puis en sphérolites. L'axe b de la maille élémentaire correspond au rayon de la sphérolite. L'épaisseur des lamelles ainsi que la taille et la densité des sphérolites dépendent des conditions de mise en œuvre du PEEK et, en particulier, des températures de mise en œuvre. Généralement, les sphérolites ont un diamètre variant entre 25 et $40 \text{ }\mu\text{m}$ [1]. Comme tout polymère semi-cristallin, le PEEK possède une température de fusion T_m correspondant à la température pour laquelle les cristallites fondent, et une température de transition vitreuse T_g correspondant à la température à partir de laquelle les chaînes de la phase amorphe acquièrent une grande mobilité. Pour le PEEK ces températures sont d'environ 340°C et de 140°C , respectivement. Un refroidissement lent depuis la température de fusion donnera des sphérolites de plus grands diamètres avec des lamelles plus épaisses d'où un taux de cristallinité plus élevé. Cependant, des sphérolites de grands diamètres sont souvent associés à une diminution des propriétés mécaniques en termes de rupture. Lors d'une exposition à une température comprise entre T_g et T_m , les chaînes du PEEK ont assez de mobilité pour pouvoir se réorganiser et provoquer un épaississement des lamelles et une densification des sphérolites. Ce phénomène est appelé recristallisation.

Synthèse et mise en œuvre

Afin de synthétiser le PEEK, deux procédés sont utilisés : un procédé qualifié d'électrophile, consistant à lier des cycles aromatiques éther à l'aide de groupes cétones, et un autre qualifié de nucléophile, consistant à lier des cétones aromatiques à l'aide de liaisons éther. Par la suite, on se focalisera sur la synthèse par procédé nucléophile car c'est la plus utilisée dans l'industrie [2]. La figure 1.3 présente la réaction chimique du procédé nucléophile du PEEK : du difluorobenzophénone et du benzène-1,4-diol (aussi appelé hydroquinone) réagissent dans un solvant composé de diphenylsulfone et de carbonate de potassium. Cette réaction s'effectue

à des températures supérieures à 300°C pour obtenir des masses moléculaires élevées. Ce procédé de synthèse permet d'obtenir, en utilisant des bisphénols différents, d'autres membres de la famille des PAEKs tels que le poly-éther-cétone (PEK), le poly-éther-cétone-cétone (PEKK) ou le poly-éther-cétone-éther-cétone-cétone (PEKEKK).

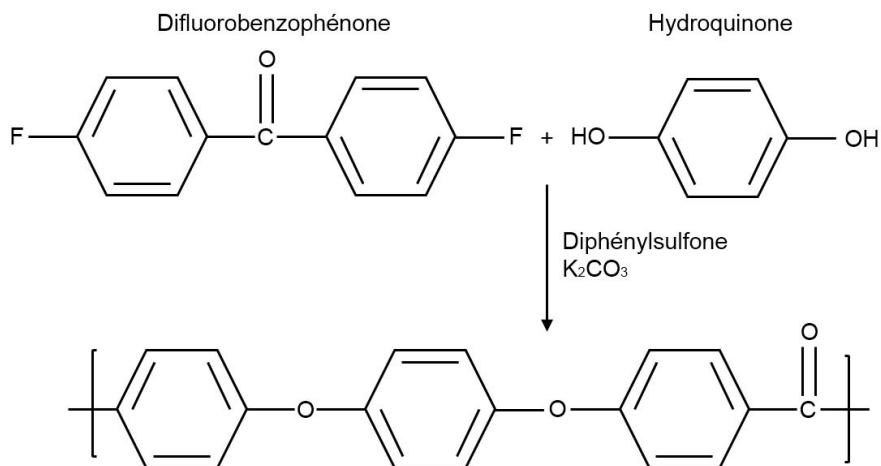


FIGURE 1.3

Le PEEK est un polymère thermoplastique et peut ainsi être mis en œuvre par divers procédés comme l'injection plastique, l'extrusion ou encore le moulage/compression à partir de poudres, de pastilles ou de granulés. Il est cependant nécessaire d'utiliser des équipements spécifiques car le PEEK doit être traité à haute température (entre 350 et 400°C) et à haute vitesse de cisaillement car sa viscosité dynamique en cisaillement est élevée. De manière évidente, les propriétés physiques et en particulier mécaniques du PEEK vont dépendre de la mise en œuvre choisie. Classiquement, ces méthodes de mise en œuvre permettent d'obtenir du PEEK sous forme de profilés ou de plaques [1]. Le moulage par injection permet d'obtenir des pièces aux formes variées (voir section 1.1.2).

Propriétés mécaniques

Le PEEK est qualifié de polymère « haute performance » grâce à ses propriétés mécaniques élevées. Ses cycles aromatiques lui confèrent un grand module d'élasticité et une grande résistance à la traction comparés à de nombreux polymères thermoplastiques (voir Tableau 1.1). De plus, sa dureté est relativement élevée et supérieure à celle des polymères présentés dans le Tableau 1.1.

Le fluage du PEEK est également très faible à température ambiante. Il dispose aussi d'une excellente résistance à la fatigue [4].

Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, le PEEK peut être renforcé à l'aide de fibres de carbone [4, 5].

Stabilité chimique

Le poly-éther-éther-cétone est aussi reconnu pour sa très grande stabilité chimique. Le Tableau 1.2 présente les résistances chimiques (bonne A, passable B ou mauvaise C) de plusieurs polymères thermoplastiques aux acides concentrés, aux acides dilués, aux alcools, aux cétones

TABLE 1.1 – Propriétés mécaniques du polyétheréthercétone, du polyamide 6,6, du polycarbonate, du polyéthylène à ultra haut poids moléculaire, du polyoxyméthylène acétal, du polypropylène et du polystyrène [3]

Matériau	Abréviation	Dureté Rockwell	Elongation à la rupture (%)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance au choc Izod (J.m ⁻¹)
Polyétheréthercétone	PEEK	M99	50	3,7 - 4,0	70 - 100	85
Polyamide 6,6	PA6,6	M89	40	3,3	82	40 - 110
Polycarbonate	PC	M70	100 - 150	2,3 - 3,4	55 - 75	600 - 850
Polyéthylène à ultra haut poids moléculaire	UHMWPE	R50-70	500	0,2 - 1,2	20 - 40	> 1000
Polyoxyméthylène acétal	POM	M94	40 - 75	2,9 - 3,1	70	75 - 130
Polypropylène	PP	R80-100	150 - 300	0,9 - 1,5	25 - 40	20 - 100
Polystyrène	PS	M60-90	1,6	2,3 - 4,1	30 - 100	19 - 24

TABLE 1.2 – Résistances chimiques du PEEK, PA6,6, PC, HDPE, POM, PP et PS aux acides concentrés, acides dilués, alcools, cétones et bases (A : pas de détérioration du polymère, B : légère détérioration du polymère, C : sévère détérioration du polymère)

Matériau	Abréviation	Acides concentrés	Acides dilués	Alcools	Cétones	Bases
Polyétheréthercétone [4, 6]	PEEK	A à C	A	A	A à C	A
Polyamide 6,6 [7]	PA6,6	C	B à C	A à B	A	A à B
Polycarbonate [8]	PC	A à C	A	C	C	B à C
Polyéthylène à haute densité [9]	HDPE	A à B	A	A	A à B	A
Polyoxyméthylène acétal [7]	POM	C	B à C	A à B	A à C	C
Polypropylène [10]	PP	A à B	A	A	A	A
Polystyrène [11]	PS	B à C	A à B	A à B	C	A à B

et aux bases. Parmi ces polymères, le PEEK est l'un des plus résistants : il résiste très bien aux acides dilués, aux alcools et aux bases. La résistance chimique du PEEK aux acides concentrés est assez variable : l'acide acétique pur n'a aucun effet sur le PEEK alors que l'acide nitrique concentré à 50% et l'acide sulfurique provoquent une détérioration sévère. La même tendance est observée pour les solvants de type cétones : le PEEK résiste parfaitement à une exposition, même prolongée, à l'acétone alors que celui-ci est sévèrement détérioré par exposition au méthyléthylcétone à 200°C. Ainsi, le PEEK n'est pas affecté par la plupart des solvants couramment utilisés [4, 6].

De plus, le PEEK a une résistance à l'hydrolyse exceptionnelle : après 2000 heures d'immersion dans une eau à 200°C et sous 16 bars, les propriétés mécaniques de PEEK ne sont que peu altérées [4].

1.1.2 Applications industrielles du PEEK

Le PEEK est utilisé principalement pour ses propriétés mécaniques, sa résistance chimique, sa tenue en température et sa résistance à l'usure. De plus, sa mise en œuvre par injection plastique permet de facilement obtenir des pièces aux formes variées avec des tolérances relativement faibles et à un moindre coût. Le PEEK est principalement utilisé dans le secteur automobile mais aussi dans les secteurs de l'industrie chimique, la pétrochimie et l'aéronautique.

Il est possible de réaliser des pièces mécaniques telles que des roulements à billes ou des engrenages (voir Figure 1.4). Étant donné sa très grande résistance chimique, le PEEK est particulièrement intéressant pour la réalisation de composants de pompes tels que les rotors, valves, joints de vannes et hélices [4]. Pour certaines applications, il est même possible de fabriquer une pompe entièrement en PEEK comme cela est présenté en Figure 1.5.



FIGURE 1.4 – Exemples de pièces mécaniques réalisées en PEEK : (a) Roulement en PEEK avec billes en acier inoxydable 316 [12] (b) Engrenage en PEEK [13]



FIGURE 1.5 – Pompe à rotor denté auto-amorçante entièrement réalisée en PEEK [14] pour systèmes de refroidissement

Dans l'aéronautique, le PEEK renforcé par des fibres de carbone remplace l'aluminium dans la fabrication de nombreuses pièces [4].

1.1.3 Le PEEK pour applications biomédicales

Le PEEK est aussi utilisé dans l'industrie biomédicale car, en plus de bénéficier de propriétés mécaniques et chimiques remarquables, c'est un matériau biocompatible.

Biocompatibilité prouvée

La notion de biocompatibilité est relative au patient et à l'application visée. Selon la définition donnée par J. Black [15], un matériau est dit biocompatible si son interaction avec les systèmes biologiques est satisfaisante pour l'application pour laquelle il est destiné. On considère à la fois la réponse de l'organisme à la présence du matériau et la réponse du matériau à son incorporation dans le milieu biologique. Le matériau doit être au moins non toxique, non mutagène, non carcinogène et non immunogène [16]. La biocompatibilité du PEEK en tant que matériau volumique a été prouvée dans les années 1990 [17] et trouve son origine dans la très grande inertie chimique de celui-ci. Le PEEK de grade biomédical est décrit par le standard ASTM F2026 « Standard Specification for PEEK Polymers for Surgical Implant ». Comparé au PEEK utilisé dans l'industrie, le PEEK de grade biomédical ne doit présenter que très peu d'impuretés. Le taux de cristallinité du PEEK utilisé pour réaliser des implants chirurgicaux est généralement compris entre 30 et 35 % [18].

Le PEEK en implantologie

Le PEEK et ses composites font l'objet d'un intérêt croissant en implantologie dans le but de remplacer les implants métalliques. Plus précisément, l'utilisation du PEEK et ses composites est recherchée dans l'orthopédie et la chirurgie traumatique [18]. Parmi les applications du PEEK dans le domaine de la chirurgie traumatique, on peut citer les plaques de réparation crânienne en PEEK (voir Figure 1.6(a)). L'adaptabilité du PEEK permet de fabriquer rapidement une plaque dont les dimensions et la forme permettent de combler parfaitement la lacune crânienne. Le PEEK renforcé par des fibres de carbone est utilisé pour fabriquer des plaques semi-rigides permettant de stabiliser les fractures (voir Figure 1.6(b)) [19].



FIGURE 1.6 – (a) Plaque de réparation crânienne en PEEK EOS HPS (EOS), (b) Plaques de stabilisation pour fractures radiales et humérales

Le PEEK est aussi utilisé pour fabriquer des implants orthopédiques. Lorsque le cartilage intervertébral est défaillant, il est possible de fusionner les deux vertèbres à l'aide d'une cage à fusion intervertébrale (voir Figure 1.7(a)). Une greffe osseuse est insérée dans la cage de fusion, puis cette cage est implantée entre les deux vertèbres à fusionner (voir Figure 1.7(b)).

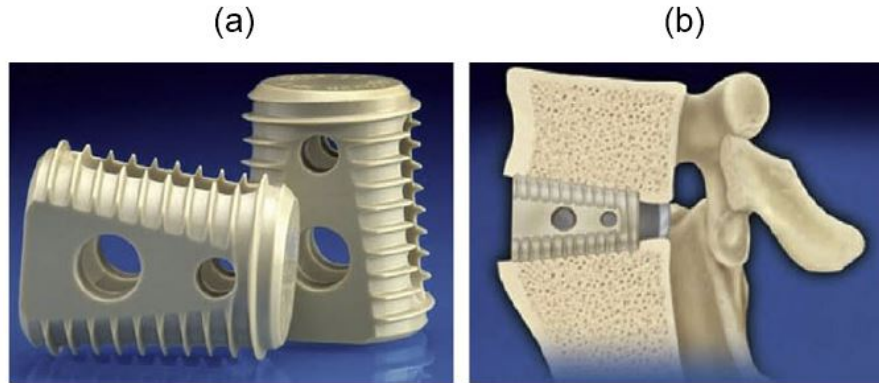


FIGURE 1.7 – Cage à fusion intervertébrale en PEEK (LT-CAGE System, Medtronic Spinal and Biologics)

Des prothèses articulaires en PEEK sont aussi réalisables. Pour les articulations mettant en jeu des charges élevées telles que l'articulation de la hanche, le PEEK renforcé par des fibres de carbone est préféré au PEEK naturel non renforcé. L'ajout de fibres de carbone dans le PEEK permet de significativement augmenter ses propriétés mécaniques et supporter les contraintes mises en jeu dans les articulations. En particulier, le PEEK renforcé par des fibres de carbone a montré des résultats très prometteurs pour la réalisation des cupules des prothèses totales de hanche (voir Figure 1.8). In vitro, il a été montré que les cupules fabriquées en PEEK renforcé par des fibres de carbone sont supérieures aux cupules fabriquées en polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (matériau de référence pour la fabrication de ces cupules) en termes d'usure [17].



FIGURE 1.8 – Cupule en PEEK renforcé par des fibres de carbone revêtue d'hydroxyapatite (MITCH PCR, Stryker Orthopedics)

Le PEEK naturel et non renforcé est particulièrement intéressant pour les articulations mettant en jeu de faibles charges telles que les articulations intervertébrales cervicales ou interphalangiennes. La Figure 1.9(a) présente une prothèse d'articulation cervicale qui est implantée entre deux vertèbres cervicales afin de remplacer le cartilage défectueux. Une calotte

sphérique en PEEK est en contact et frotte contre une cupule, elle aussi en PEEK afin de conserver une mobilité entre les deux vertèbres [20]. Les prothèses interphalangiennes présentées en Figure 1.9(b) sont un autre exemple de prothèse en PEEK permettant de remplacer le cartilage articulaire et ainsi conserver la mobilité articulaire.

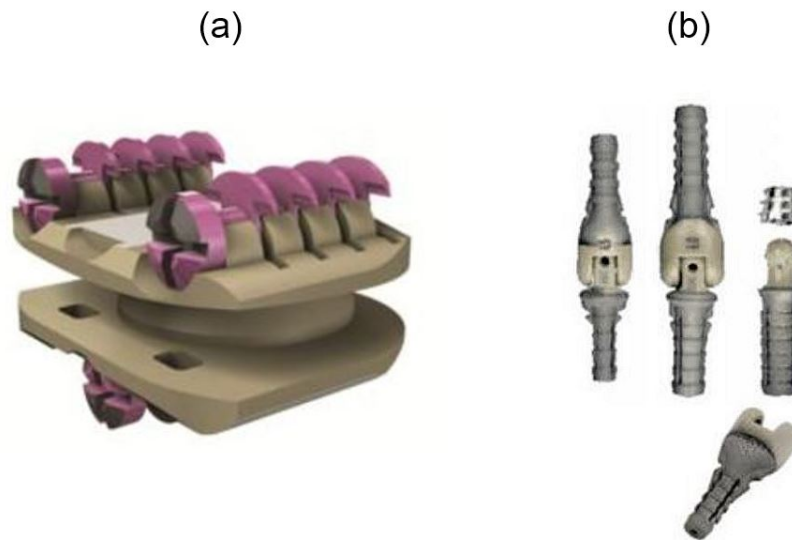


FIGURE 1.9 – (a) Prothèse de disque intervertébral cervical en PEEK NuNec (b) prothèse interphalangienne en PEEK (les parties fixatrices sont recouvertes de titane) Mathys RM

1.1.4 Les prothèses en PEEK comparées aux prothèses standards

Dans les applications d'appui en arthroplastie telles que les prothèses totales de hanche ou de genou, le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE) est préféré au PEEK non renforcé dans les couples de frottement métal/polymère car les propriétés tribologiques du polyéthylène à très haut poids moléculaire sont meilleures que celles du PEEK. Cependant, dans le cas des articulations mettant en jeu des efforts mécaniques faibles (e.g. les articulations intervertébrales et interphalangiennes), il est intéressant de remplacer les couples de frottement classiquement utilisés dans ces prothèses (métal/polymère) par le couple de frottement PEEK/PEEK. En effet, les prothèses standards font appel à un alliage métallique tel que l'alliage cobalt-chrome-molybdène CoCr28Mo6 qui est articulé contre le UHMWPE (voir Figure 1.10). Cependant, l'utilisation de tels couples de frottement a pour conséquence la libération d'ions métalliques et de particules métalliques dans les tissus entourant la prothèse et pouvant provoquer des réactions tissulaires locales sévères [21, 22]. Pour des articulations mettant en jeu des efforts mécaniques relativement faibles, il est possible de faire des implants entièrement en polymères et, en particulier, en PEEK (voir Figure 1.9(a)) afin de s'affranchir des problèmes de génération de particules et ions métalliques.

Dans l'optique de remplacer les couples de frottement métal-UHMWPE, Grupp *et al.* [23] ont testé des prototypes de prothèses de disques intervertébraux entièrement faits de polymères ou des composites à matrice PEEK et les ont comparé à la prothèse de disque intervertébral ActivC (couple CoCrMo/UHMWPE). Les implants alternatifs expérimentaux testés par Grupp *et al.* sont faits de PEEK, PEEK renforcé par des fibres de carbone ou de PEK. Grupp *et al.* [23] ont déterminé les taux d'usure des différents couples de frottement après 10 millions

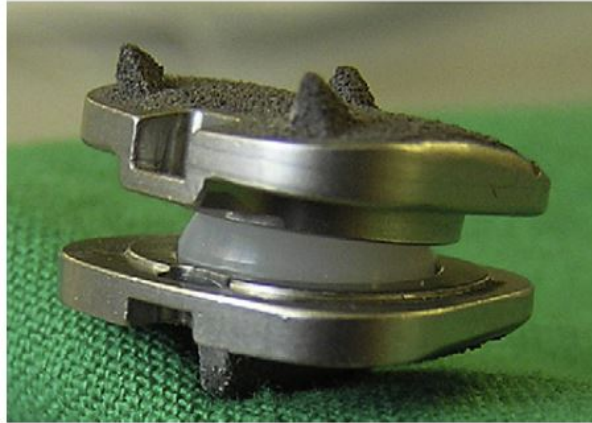


FIGURE 1.10 – Prothèse ActivC

de cycles effectués selon le standard ISO 18192 « Usure des prothèses totales de remplacement des disques intervertébraux ». Le PEEK non renforcé s'use de manière comparable au UHMWPE dans le couple CoCrMo-UHMWPE. Dans cette étude, le PEEK renforcé par des fibres de carbone paraît être le meilleur candidat pour remplacer les couples de frottement métal-UHMWPE dans le cas de prothèses de disques intervertébraux.

Xin *et al.* [20] ont testé la prothèse totale de disque intervertébral cervical NuNEc (Figure 1.9(a)) commercialement disponible et ont obtenu des résultats similaires à ceux de la prothèse ActivC en termes de taux d'usure. Cependant, leurs résultats diffèrent en termes d'évolution et de mécanismes d'usure.

A travers ces différents exemples, on constate que le PEEK est un candidat sérieux pour remplacer le couple métal/UHMWPE dans la fabrication des prothèses articulaires mettant en jeu des faibles charges.

1.2 Notions de tribologie

La tribologie est la science étudiant les phénomènes relatifs au frottement, à l'usure et à la lubrification. La notion de tribosystème est couramment utilisée afin de correctement appréhender les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques mis en jeu dans le frottement, l'usure ou la lubrification. Un tribosystème est défini comme étant l'ensemble des corps en contact et en mouvement relatif sur lesquels s'applique une charge normale (voir Figure 1.11). L'environnement dans lequel évoluent le contact ainsi que le(s) matériau(x) à l'interface (lubrifiant liquide ou solide, particules et contaminants) font également partie du tribosystème car il détermine bien souvent la performance de ce dernier.

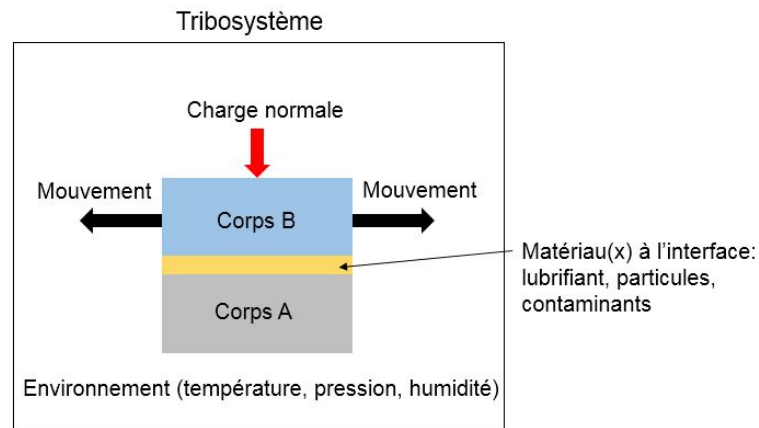


FIGURE 1.11 – Définition d'un tribosystème

1.2.1 Définition de la force de frottement

Le frottement est un phénomène physique traduisant la résistance à mettre en mouvement relatif deux corps en contact. Cette résistance s'exprime par l'apparition d'une force, appelée force de frottement, dont la direction est opposée à celle du mouvement des corps considérés. Lors de la mise en mouvement relatif de deux corps A et B, mis en contact l'un contre l'autre par une force normale F_n , une force tangentielle de frottement F_t se crée à l'interface. Cette force tangentielle de frottement est la résultante de nombreux phénomènes se produisant au niveau de la surface commune aux deux corps S (voir Figure 1.12). Historiquement, de Vinci, Amontons et Coulomb ont, dans leurs travaux, établi les premières lois macroscopiques du frottement [24]. Les travaux de ces trois scientifiques sont synthétisés par l'énoncé de trois lois appelées lois du frottement et énoncées ci-après :

Première loi : la force de frottement est proportionnelle à la charge normale

Deuxième loi : la force de frottement est indépendante de la surface de contact apparente

Troisième loi : pour la plupart des matériaux, la force de frottement dynamique est indépendante de la vitesse de glissement

Dans la pratique, le coefficient traduisant la proportionnalité entre la force de frottement tangentielle et la force normale est appelé coefficient de frottement et est noté μ .

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (1.1)$$

Pour deux corps en mouvement relatif, le coefficient de frottement est qualifié de « dynamique » et noté μ_d . L'application d'une force normale constante et l'enregistrement de la force de frottement tangentielle associée au cours du temps permet de définir un coefficient de frottement dynamique instantané $\mu_d(t)$:

$$\mu_d(t) = \frac{F_t(t)}{F_n} \quad (1.2)$$

Le coefficient de frottement dynamique est à différencier du coefficient de frottement statique μ_s . Ce dernier est défini par la relation :

$$\mu_s = \frac{F_{t0}}{F_n} \quad (1.3)$$

où F_{t0} est la force tangentielle nécessaire pour passer d'un état de frottement statique (où les surfaces en contact sont collées) à un état de frottement dynamique (où les surfaces en contact sont en mouvement relatif) [24].

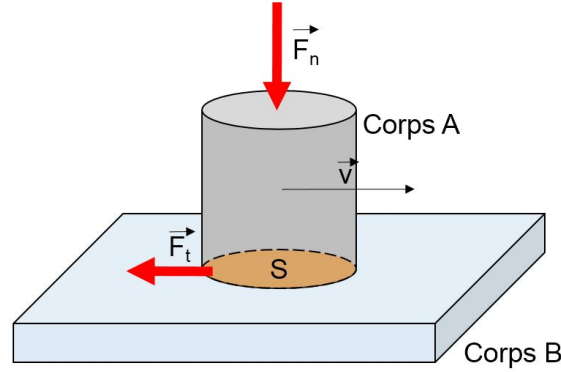


FIGURE 1.12 – Création d'une force tangentielle de frottement F_t par la mise en mouvement relatif de deux corps A et B, mis en contact l'un contre l'autre par la force normale F_n

Bowden et Tabor [25, 26] ont développé un modèle découplant la force de frottement en une composante adhésive et une composante de déformation selon la relation 1.4. La composante adhésive résulte des interactions entre les deux matériaux dans la zone interfaciale (voir Figure 1.13). La composante de déformation est, quant à elle, liée au comportement mécanique, et en particulier rhéologique, des matériaux en contact.

$$F_t = F_{adh} + F_{def} \quad (1.4)$$

L'intensité de la composante d'adhésion dépend de la nature des interactions physico-chimiques des surfaces en contact (forces de Van der Waals, liaisons chimiques, forces de capillarité, forces électrostatiques et interactions acido-basiques). En thermodynamique, l'énergie d'adhésion entre deux solides A et B (énergie d'adhésion de Dupré), noté W_{AB} , est donnée par la relation suivante [27] :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1.5)$$

Où γ_A et γ_B sont les énergies de surface des matériaux A et B et γ_{AB} est l'énergie interfaciale du couple A-B [27]. Cette relation met en évidence que l'adhésion entre deux solides dépend

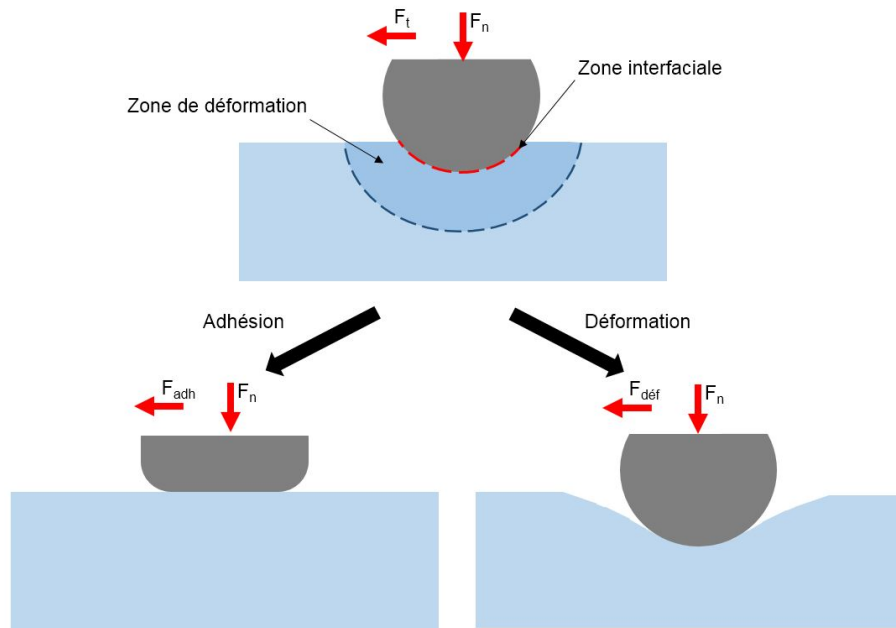


FIGURE 1.13 – Découplage de la force de frottement en composante adhésive et composante de déformation

à la fois des deux matériaux considérés séparément mais aussi de l'interface entre ces deux matériaux.

La composante de déformation de la force de frottement est liée aux propriétés mécaniques des matériaux en contact. Plus précisément, lorsque deux matériaux sont mis en contact, une partie des aspérités présentes à la surface de ces matériaux entre en contact et se déforme. Selon la pression de contact, les paramètres de rugosité et les propriétés mécaniques des matériaux en contact, la déformation de ces aspérités peut être élastique, élastoplastique ou plastique (modèle de Greenwood-Williamson [28, 29]). Selon le modèle de Bowden et Tabor, les aspérités de la surface du matériau le plus dur labourent la surface du matériau le plus mou engendrant ainsi une force de frottement.

Une autre manière de définir la force de frottement consiste à considérer deux matériaux mis en mouvement l'un contre l'autre. Il est nécessaire de fournir une énergie dE au système afin de maintenir une vitesse de déplacement constante sur une distance dx . La force de frottement F_t est alors définie par la relation :

$$F_t = \frac{dE}{dx} \quad (1.6)$$

Les origines de la perte d'énergie du système par frottement peuvent être diverses :

- Mécanique : viscosité, déformation plastique, création de débris, propagation de fissures
- Thermique : élévation de température
- Thermodynamique : changement de phase
- Chimique : oxydation
- Physico-chimique : adhésion, diffusion
- Physique : émission acoustique, création de phonons

1.2.2 Définition de l'usure et des mécanismes d'usure

De manière générale, l'usure est définie comme étant la détérioration progressive d'un matériau par frottement ou érosion. Dans la pratique, cela se traduit par une perte de matière qui mène bien souvent à une altération des fonctions initiales des pièces. L'usure est un phénomène que l'on cherche généralement à limiter afin d'augmenter la durée de vie des composants. L'usure peut avoir diverses origines : mécaniques, chimiques ou physico-chimiques.

Quatre types d'usure sont classiquement observés : l'usure dite abrasive qui résulte de l'endommagement des surfaces par les aspérités des matériaux en contact (usure abrasive à deux corps, voir Figure 1.14(a)) ou des particules dures présentes dans le contact (usure abrasive à trois corps, voir Figure 1.14(b)), l'usure adhésive consécutive à l'interaction physico-chimique des surfaces en contact (voir Figure 1.14(c)), l'usure tribochimique qui est le produit de la combinaison de sollicitations mécaniques et de réactions chimiques à l'interface de frottement et l'usure par fatigue résultant de la fissuration par sollicitation cyclique des matériaux (voir Figure 1.14(d)). Dans la pratique, plusieurs types d'usure peuvent être observés simultanément [24, 30].

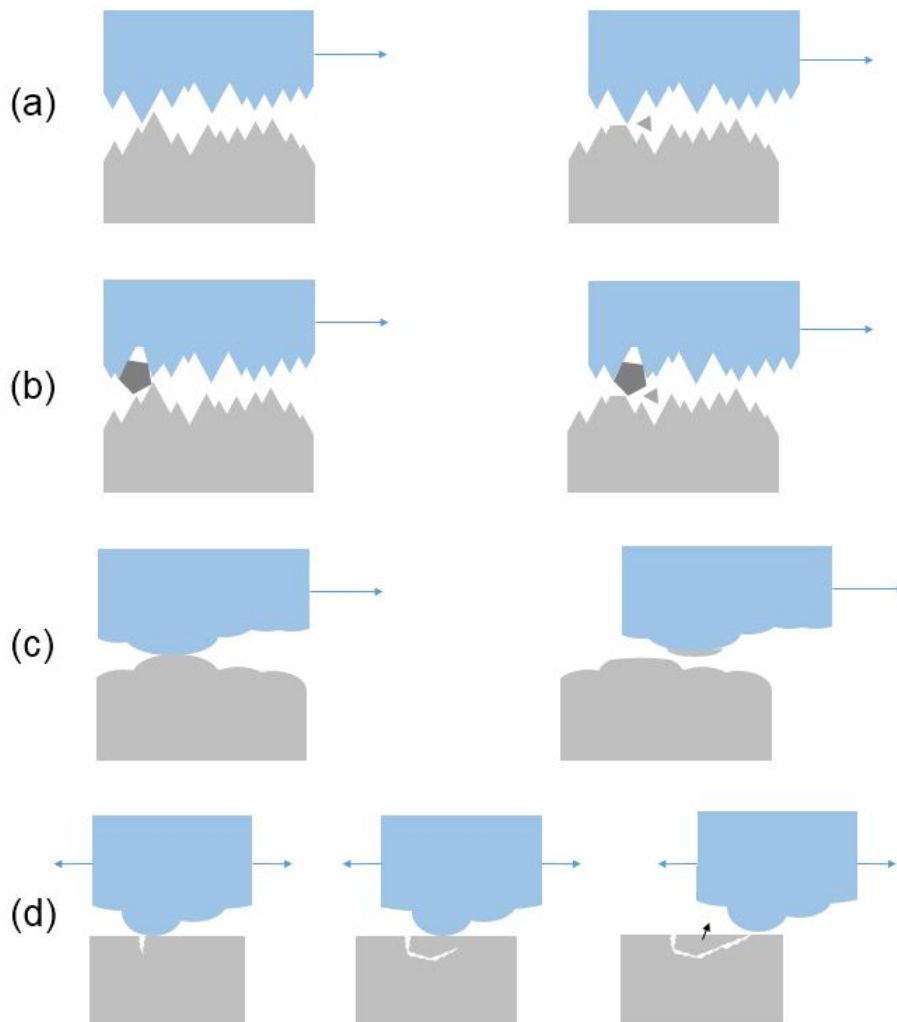


FIGURE 1.14 – Différents mécanismes d'usure : (a) usure abrasive à deux corps, (b) usure abrasive à trois corps, (c) usure adhésive et (d) usure par fatigue

Dans la pratique, on définit un taux d'usure spécifique afin de quantifier la résistance à l'usure des matériaux étudiés. Deux approches sont classiquement utilisées pour quantifier

cette résistance à l'usure : l'une est basée sur le modèle d'Archard et une autre sur l'énergie dissipée par frottement [31]. Dans le modèle d'Archard, les hypothèses suivantes sont émises :

- le contact entre les deux surfaces en frottement est rugueux
- l'amplitude des rugosités ne varie pas pendant le processus d'usure
- l'aire réelle de contact A_r (définie par les aspérités en contact) est constante

Le modèle développé par Archard [32] considère que le volume usé V est proportionnel à la longueur parcourue L et à l'aire réelle de contact A_r :

$$V = KLA_r \quad (1.7)$$

où K est le coefficient d'usure adimensionné. Or, dans le cas d'un contact plastique, l'aire réelle de contact est reliée à la force normale appliquée F_n par la relation :

$$A_r = \frac{F_n}{H} \quad (1.8)$$

avec H dureté du corps le plus mou. Ainsi, le volume usé V s'écrit :

$$V = KL \frac{F_n}{H} \quad (1.9)$$

Etant donné que K et H dépendent du matériau considéré, ces deux paramètres sont regroupés sous le paramètre k appelé taux d'usure spécifique et défini par la relation suivante :

$$k = \frac{K}{H} = \frac{V}{F_n L} \quad (1.10)$$

Le taux d'usure spécifique k est généralement exprimé en $\text{mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$.

L'autre approche utilisée pour estimer la résistance à l'usure des matériaux consiste à considérer que le travail de la force de frottement est en partie utilisé pour user le matériau. Le travail de la force de frottement est communément appelé énergie dissipée par frottement. L'énergie dissipée par frottement E pendant un temps t et en parcourant une distance x à la vitesse v est donnée par la relation :

$$E = \int_0^x F_t dx = \int_0^t F_t v dt \quad (1.11)$$

Le taux d'usure spécifique k est alors défini par la relation :

$$k = \frac{V}{E} \quad (1.12)$$

k est ici exprimé en $\text{mm}^3.\text{J}^{-1}$ (cela est équivalent aux $\text{mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$).

Ces deux approches donnent souvent des résultats similaires (du moins, lorsque le coefficient de frottement est stable). L'approche énergétique a l'avantage de prendre en compte l'évolution de la force de frottement. Cette dernière est donc plus robuste que l'approche d'Archard et applicable même lorsque le coefficient de frottement n'est pas stable [31]. Selon Ramalho et Miranda [31], l'approche énergétique présente aussi l'avantage d'être applicable aux surfaces revêtues par une couche mince.

1.2.3 Définition des régimes de lubrification

La lubrification d'un contact par un fluide peut offrir de nombreux avantages tels que la réduction du frottement, la dissipation de la chaleur produite dans le contact ou la réduction de l'usure. Il existe différents régimes de lubrification. Ces différents régimes sont détaillés par la suite. Le régime de lubrification d'un contact est en partie déterminé par la vitesse relative d'entraînement des surfaces v , la viscosité dynamique du lubrifiant η et la charge normale appliquée aux matériaux F_n . Le coefficient de similitude Z défini et utilisé par Stribeck dans ses travaux sur la lubrification des paliers permet de décrire l'évolution du coefficient de frottement en fonction des régimes de lubrification quel que soit le type de contact lubrifié étudié [33]. Le coefficient de similitude est défini par la relation :

$$Z = \frac{\eta v}{F_n} \quad (1.13)$$

L'évolution du coefficient de frottement en fonction du coefficient de similitude est appelée courbe de Stribeck (voir Figure 1.15).

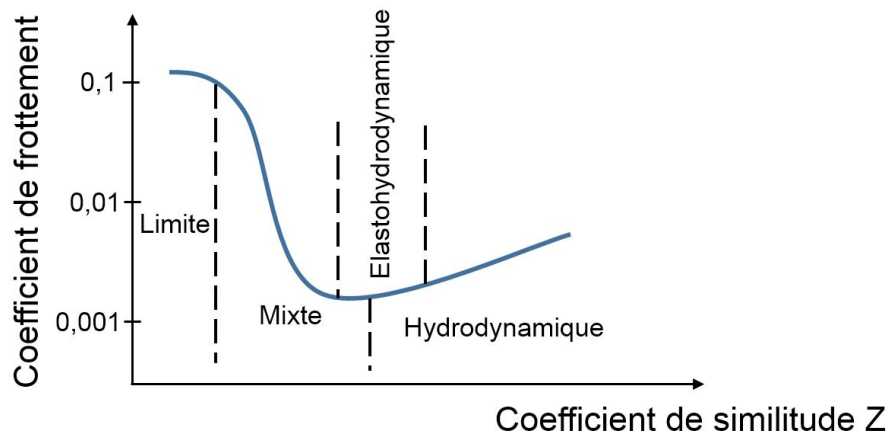


FIGURE 1.15 – Allure générale d'une courbe de Stribeck

Régime hydrodynamique

Le régime de lubrification est dit hydrodynamique lorsque les surfaces des deux matériaux sont séparées par un film épais de lubrifiant (voir Figure 1.16(a)). Dans ce régime de lubrification, le frottement est principalement dû à la viscosité du lubrifiant et l'épaisseur du film augmente lorsque la vitesse d'entraînement augmente. La pression dynamique du fluide est suffisante pour assurer la portance de la charge normale.

Régime élastohydrodynamique

Le régime de lubrification élastohydrodynamique n'est rencontré que pour les contacts non conformes. Les surfaces des deux matériaux sont là aussi complètement séparées par le film de lubrifiant. Cependant, le film de lubrifiant est très mince et la pression dans le film est suffisamment élevée pour déformer élastiquement les surfaces (voir Figure 1.16(b)). Le coefficient de frottement est minimal pour ce régime de lubrification.

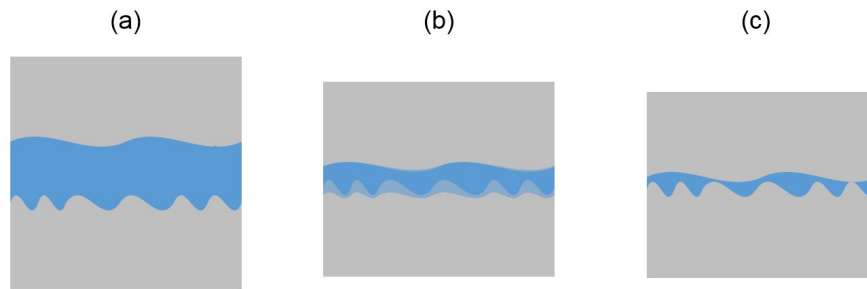


FIGURE 1.16 – (a) Régime de lubrification hydrodynamique : séparation nette des deux surfaces par un film lubrifiant, (b) régime de lubrification élastohydrodynamique : séparation nette des deux surfaces par un film lubrifiant avec déformation élastique des aspérités, (c) régime de lubrification mixte : le film lubrifiant ne sépare plus complètement les surfaces et certaines aspérités sont en contact

Régime mixte

Le régime de lubrification est dit mixte lorsque l'épaisseur du film lubrifiant n'est pas suffisante pour séparer totalement les deux surfaces (voir Figure 1.16(c)). Une partie de la charge normale est supportée par le film et une autre par les aspérités en contact. Le coefficient de frottement a une valeur intermédiaire à celles rencontrées en régimes élastohydrodynamique et limite.

Régime limite

Le régime de lubrification est dit limite lorsque le film de lubrifiant n'est pas assez épais pour séparer les surfaces en contact. La charge normale appliquée est supportée par les aspérités en contact. Le coefficient de frottement est élevé par rapport aux coefficients de frottement communément admis pour les autres régimes de lubrification. Le régime de lubrification limite se caractérise par une usure des surfaces en contact. Selon les conditions d'accès du fluide lubrifiant au contact et la nature du lubrifiant, il peut y avoir adsorption de molécules à la surface des matériaux et formation de films protégeant les surfaces de l'usure et/ou réduisant le coefficient de frottement.

La rugosité des surfaces en contact ainsi que la conformité du contact sont aussi des facteurs influençant le régime de lubrification. Dans la pratique, la connaissance de l'épaisseur du film lubrifiant ne suffit pas pour déterminer le régime de lubrification. La rugosité des surfaces en contact est un paramètre important à prendre en compte. Le paramètre Λ , appelé épaisseur réduite, comparant l'épaisseur minimale du film lubrifiant et la rugosité des surfaces en contact est utilisé pour déterminer le régime de lubrification du contact étudié (voir Tableau 1.3). L'épaisseur réduite Λ est définie par la relation suivante [33] :

$$\Lambda = \frac{h_{min}}{\sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}} \quad (1.14)$$

avec R_{q1} et R_{q2} les rugosités moyennes quadratiques des surfaces 1 et 2.

TABLE 1.3 – Régimes de lubrification en fonction de l'épaisseur réduite Λ et de la conformité du contact [33]

Régime de lubrification	Surfaces conformes	Surfaces non conformes
Hydrodynamique	$\Lambda > 5$	$\Lambda > 10$
Elastohydrodynamique	N'existe pas	$3 < \Lambda < 10$
Mixte	$1 < \Lambda < 5$	$1 < \Lambda < 3$
Limite	$\Lambda < 1$	$\Lambda < 1$

1.3 Réduction de l'usure par modification de surface

De nombreux systèmes mécaniques fonctionnent en régime de lubrification limite ou même dans des conditions de frottement sec (absence totale de lubrifiant). Le contrôle de l'usure des pièces est primordial pour assurer un bon fonctionnement du système mécanique.

Une manière efficace pour réduire l'usure d'un système mécanique à moindre coût est de réaliser un traitement de surface. Un traitement de surface consiste à modifier/améliorer les propriétés surfaciques d'un matériau afin de répondre à un cahier des charges. La réalisation d'un traitement de surface ajoute une ou plusieurs étapes dans le processus de fabrication des pièces mais cela permet d'améliorer la performance du système sans modifier significativement la forme ou les matériaux initiaux.

Une autre manière d'améliorer les performances tribologiques d'un système est de réaliser des surfaces dont la topographie est contrôlée. Dans ce cas, on parle de texturation de surface.

1.3.1 Les traitements de surface : solutions pour la réduction de l'usure

Le choix d'un traitement de surface approprié au(x) matériau(x) d'intérêt doit prendre en compte les différentes sollicitations mécaniques (e.g. pression de contact, cinématique du contact, vibrations, fatigue) et environnementales (e.g. température, humidité, présence d'espèces oxydantes) auxquelles le tribosystème est soumis. Les traitements de surface se divisent en plusieurs catégories [34, 35] :

- Les traitements de modifications microstructurales superficielles (e.g. trempe superficielle, galelage, grenailage)
- Les traitements de diffusion (e.g. nitruration, cémentation)
- Les traitements de conversion (e.g. anodisation, sulfatation) modifiant superficiellement la chimie du substrat
- Les revêtements ne modifiant pas ou peu le substrat

Cette dernière catégorie de traitements de surface sera détaillée par la suite.

1.3.2 Réduction de l'usure par dépôt d'un revêtement

Généralités sur les revêtements

La réalisation d'un revêtement a pour objectif d'ajouter une ou plusieurs propriétés spécifiques à un matériau sans avoir à modifier significativement ce dernier. La performance du revêtement dépend fortement de l'adhérence entre le revêtement et le substrat. La préparation de la surface du substrat avant le dépôt est l'une des étapes cruciales pour obtenir une bonne adhérence. Les matériaux déposés sous forme de revêtement ont souvent des propriétés différentes de celles des matériaux volumiques. On distingue généralement les revêtements organiques (peintures, vernis et revêtements polymériques) des revêtements inorganiques (revêtements métalliques et céramiques) [34, 35]. Les revêtements inorganiques sont les plus utilisés pour les applications où la performance tribologique est recherchée. Les procédés de dépôt de revêtements inorganiques sont exposés ci-après.

Procédés de dépôt de revêtements inorganiques

Déposer un revêtement sur une surface nécessite un ou plusieurs matériaux d'apport. Les procédés de dépôt de revêtements sont généralement classés en fonction de l'état sous lequel

se trouve le matériau d'apport. On distingue ainsi les procédés de dépôt par voie humide pour lesquels le matériau d'apport est liquide ou en solution et les procédés de dépôt par voie sèche où le matériau d'apport est solide ou gazeux [35].

Dépôts par voie humide

On distingue trois types de dépôts parmi les dépôts par voie humide :

- Les dépôts électrolytiques (e.g. zingage, nickelage) qui consistent à mettre en solution un sel métallique et à réduire les cations métalliques par passage d'un courant électrique
- Les dépôts chimiques (e.g. argenture, cuivrage) qui consistent à réduire des cations métalliques présents en solution. L'apport d'électrons ne se fait pas par courant électrique mais par oxydation d'une autre espèce chimique en solution.
- Les dépôts par immersion (e.g. galvanisation, aluminage) qui consistent à immerger la surface à revêtir dans un bain de métal fondu. Il peut y avoir réaction ou non entre le métal fondu et le substrat.

Dépôts par voie sèche

Parmi les procédés de dépôt par voie sèche, on distingue principalement trois grands types de procédés :

- Les dépôts en phase vapeur (e.g. pulvérisation cathodique magnétron, évaporation sous vide) qui consistent à transférer le matériau d'apport sous forme gazeuse ou plasma jusqu'à la surface à revêtir.
- Les dépôts par projection thermique (e.g. projection plasma, flame-plating) qui consistent à projeter à plus ou moins grande vitesse et à plus ou moins haute température des particules (liquides ou solides) sur le substrat.
- Les dépôts par placage de feuille mince (e.g. dorure et cuivrage à la feuille) qui consistent à plaquer une feuille métallique très fine à la surface du matériau à revêtir par application d'un effort mécanique.

Dans le cadre de l'application d'un revêtement permettant l'augmentation des performances tribologiques, les dépôts réalisés par voie sèche en phase vapeur sont particulièrement intéressants car ils permettent de déposer des matériaux haute performance dont la chimie et la microstructure sont contrôlées.

Les dépôts par voie sèche en phase vapeur se divisent en deux types : les dépôts physiques (PVD, Physical Vapor Deposition) et les dépôts chimiques (CVD, Chemical Vapor Deposition).

Dépôts chimiques en phase vapeur

Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur consistent à déposer le revêtement à partir d'un composé gazeux. Ce composé gazeux est appelé gaz précurseur. De manière assez générale, les dépôts chimiques en phase vapeur se déroulent en trois étapes [36, 37] (voir Figure 1.17). Étant donné qu'il existe de nombreuses variantes de la CVD, la deuxième de ces étapes peut différer :

- Génération et insertion du gaz.
- Soit le gaz précurseur réagit directement au contact du substrat. La réaction chimique provoque l'émission de produits volatiles qui sont par la suite évacués de l'enceinte.

- (iib) Soit le gaz précurseur réagit avec un autre gaz à proximité de la surface avant de s'adsorber et réagit à la surface du substrat.
- (iii) Nucléation et croissance du dépôt.

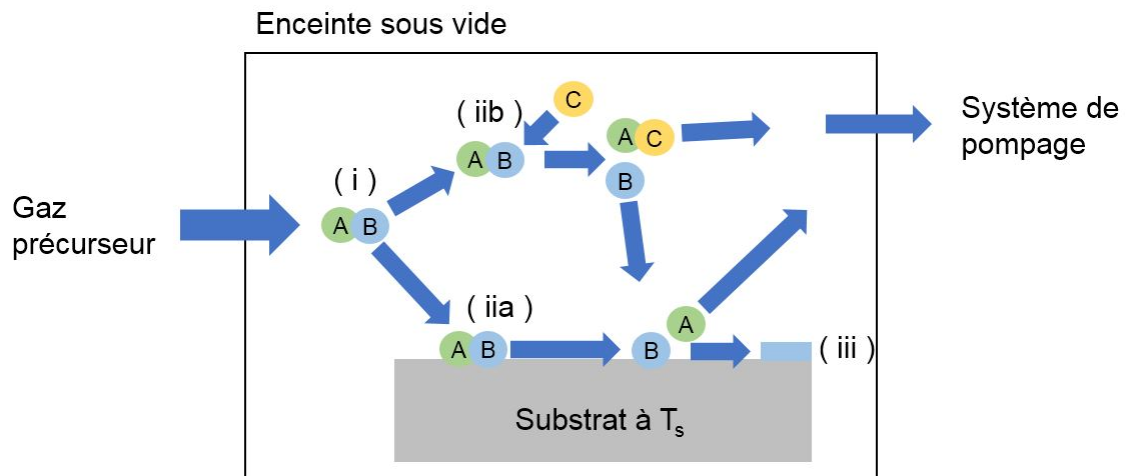


FIGURE 1.17 – Principe de fonctionnement d'un procédé CVD : (i) le gaz est inséré dans l'enceinte, (iia) le gaz précurseur réagit directement au contact du substrat, (iib) le gaz précurseur réagit avec un autre gaz à proximité de la surface avant de s'adsorber et réagit à la surface, (iii) nucléation puis croissance du dépôt

L'énergie nécessaire à l'activation des réactions chimiques peut être apportée par différents moyens [36, 37] :

- Chauffage du substrat : le substrat est chauffé à une température relativement élevée (typiquement entre 800 et 1000°C),
- Génération d'un plasma : les espèces réactives sont créées par les collisions électrons/molécules,
- Irradiation laser : les espèces réactives sont générées par absorption de l'énergie des photons incidents par le gaz précurseur.

L'utilisation d'une source plasma ou laser pour activer le gaz précurseur permet de drastiquement diminuer la température du substrat lors du dépôt. On parle alors de CVD assistée par plasma ou par laser.

Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur consistent à déposer le revêtement à partir d'un matériau source solide. Ce matériau source est appelé cible dans certains procédés.

Les dépôts physiques en phase vapeur se déroulent en trois étapes (Figure 1.18) [35] :

- (i) Création d'un flux de matière condensable à partir du matériau source par apport d'énergie.
- (ii) Transfert de la matière jusqu'au substrat. Le transfert de matière peut avoir lieu avec ou sans interactions avec l'atmosphère de l'enceinte.
- (iii) Nucléation et croissance du dépôt.

Différentes techniques de dépôt PVD existent [35] :

- L'évaporation thermique : le matériau source est chauffé pour générer la phase vapeur. Le chauffage peut être réalisé par effet Joule, par induction ou par bombardement électronique.

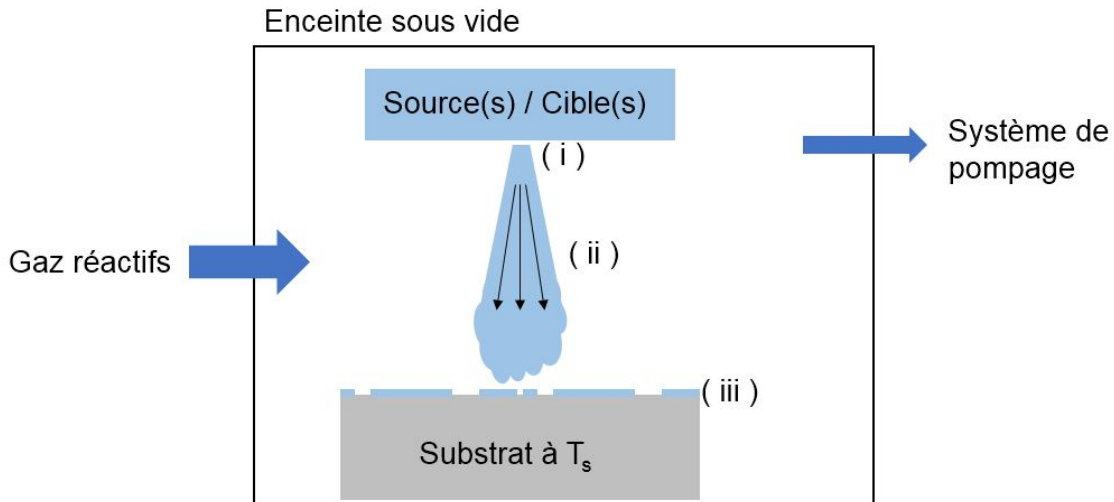


FIGURE 1.18 – Principe de fonctionnement d'un procédé PVD : (i) un flux de matière condensable est créé, (ii), la matière est transférée jusqu'au substrat avec ou sans interactions avec l'atmosphère de l'enceinte, (iii) nucléation et croissance du dépôt

- L'ablation laser : le matériau source (la cible) est ablaté à l'aide d'un laser de puissance générant des impulsions permettant de vaporiser un large spectre de matériaux.
- La pulvérisation cathodique : le matériau source (la cible = la cathode) est pulvérisée à l'aide d'un bombardement ionique.
- La pulvérisation par arc : le matériau source (la cible) est vaporisé à l'aide d'une décharge d'arc électrique.

Toutes ces techniques de dépôt peuvent être réalisées en atmosphère réactive en insérant des gaz chimiquement réactifs dans l'enceinte de dépôt. De multiples paramètres influencent les phases de nucléation et de croissance des dépôts et donc la microstructure et les propriétés des couches obtenues. On peut notamment citer la nature et la température du substrat, la vitesse de dépôt, la géométrie de l'installation, la pression de travail dans l'enceinte, les énergies des espèces condensables ou la polarisation éventuelle du substrat.

Les revêtements inorganiques sur substrats polymères

Le dépôt de revêtements inorganiques sur substrats polymères est assez délicat car les températures de fusion de ces derniers sont relativement faibles. Il est donc nécessaire de réaliser les dépôts à faible température. Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma (PACVD) et de pulvérisation cathodique magnétron sont particulièrement adaptés à un dépôt sur substrat polymère. En effet, avec ces procédés, le substrat peut être maintenu à une température inférieure à 100°C tout au long du dépôt [38].

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD)

La PACVD consiste à utiliser un plasma, généralement un plasma d'argon, pour activer le gaz précurseur et générer des espèces réactives. La génération du plasma peut être effectuée avec électrodes (e.g. plasmas à courant continu ou radiofréquence) ou sans électrodes (e.g. plasmas micro-ondes voir Figure 1.19). Une tension de bias, appelée aussi tension de polarisation, peut être appliquée au porte-substrat afin d'accélérer les espèces chargées présentes

dans le plasma leur conférant une plus grande énergie lorsqu'elles arrivent au contact de la surface [36].

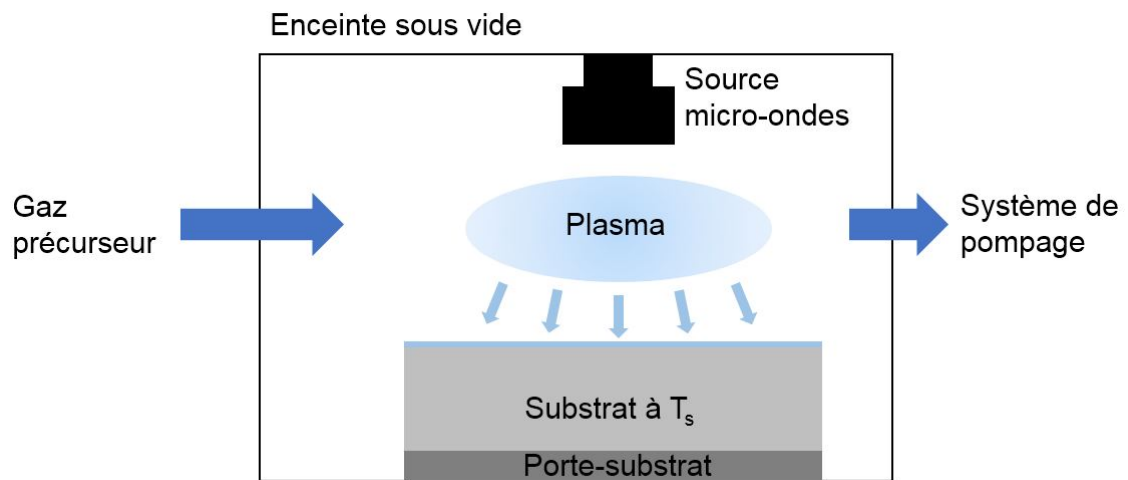


FIGURE 1.19 – Principe de fonctionnement du procédé de PACVD : le gaz précurseur est activé à l'aide d'un plasma (ici un plasma généré à l'aide d'une source micro-ondes) afin de créer des espèces réactives qui, par la suite, condensent à la surface du substrat

Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ce procédé nécessite la présence d'un gaz neutre sous basse pression dans l'enceinte de dépôt (généralement de l'argon). Les électrons s'enroulent autour des lignes du champ magnétique créé par le système magnétron, ionisant le gaz neutre et créant ainsi un plasma à proximité de la cible. Les ions sont accélérés par le champ électrique associé au champ magnétique et bombardent le matériau cible. Le matériau cible est pulvérisé sous l'effet du bombardement ionique. Les espèces ainsi créées sont transférées jusqu'au substrat où elles condensent. En présence de gaz réactifs dans l'enceinte tels que le dioxygène ou le diazote, les espèces peuvent réagir pour former des oxydes ou des nitrures (Figure 1.20) [35].

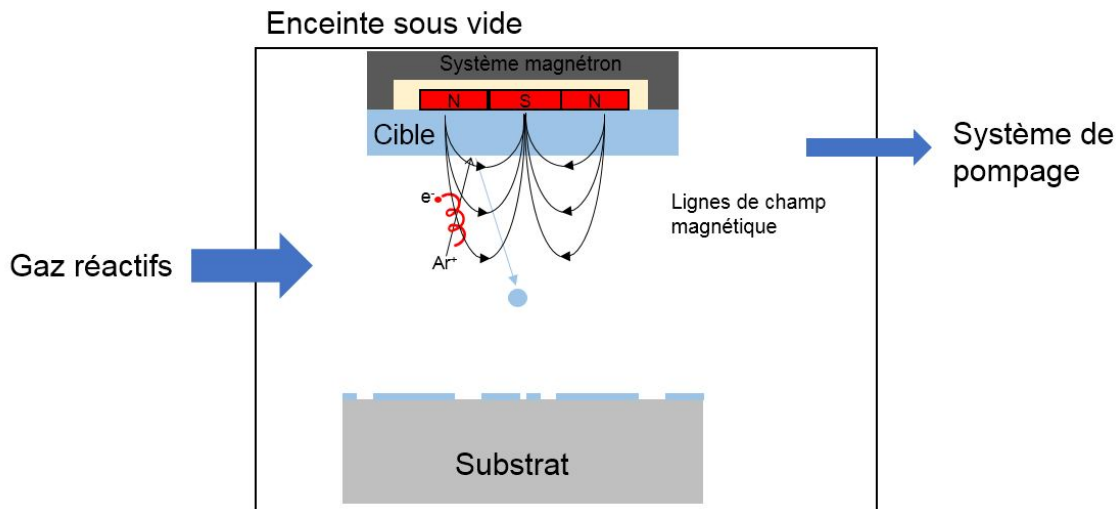


FIGURE 1.20 – Principe de fonctionnement du procédé de pulvérisation cathodique magnétron : la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique provoque l'ionisation d'un gaz neutre, les ions formés sont accélérés et bombardent le matériau cible, des espèces condensables sont créées sous l'effet du bombardement et sont transférées jusqu'au substrat

La plupart des revêtements déposés par pulvérisation cathodique magnétron ou par PACVD sur substrat polymère sont réalisés pour des applications en microélectronique (e.g. dépôt d'oxyde de silicium et de nitrures par PACVD sur polyimide [39], dépôt de couche mince de tungstène par pulvérisation cathodique magnétron [40]) ou en emballage (e.g. dépôt d'oxy-nitrures de silicium par pulvérisation cathodique magnétron sur polyéthylène téréphtalate (PET) [41], dépôts d'oxydes de silicium ou d'aluminium par PACVD sur polypropylène, polyéthylène ou polyéthylène téréphtalate [42]). Ces revêtements sont déposés pour leurs propriétés diélectriques, optiques ou de barrières de diffusion. Dans la littérature, assez peu de revêtements sont déposés sur substrats polymères pour des applications de frottement et d'usure, exceptés les revêtements de type diamond-like carbon.

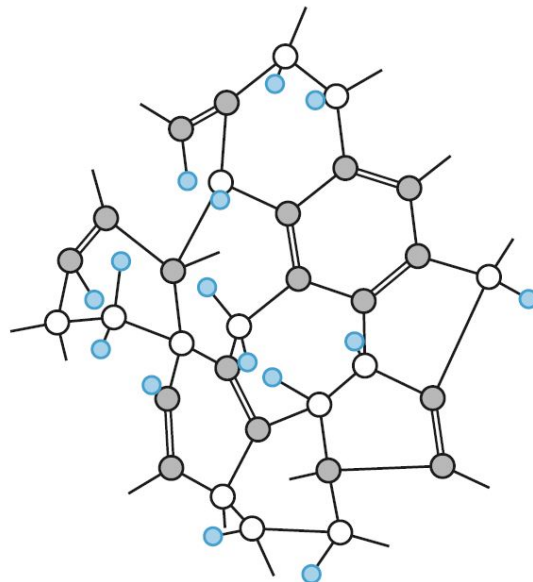
1.3.3 Les revêtements diamond-like carbon sur substrats polymères

Les seuls revêtements fréquemment déposés sur substrats polymères pour réduire l'usure et le frottement sont les revêtements de type diamond-like carbon (DLC). Ces derniers sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés tribologiques, notamment en protégeant le polymère de l'usure et en diminuant le coefficient de frottement.

Généralités sur les revêtements DLC

Les revêtements diamond-like carbon sont des matériaux amorphes, métastables et contenant un pourcentage significatif de carbone hybridé sp^3 [43]. Il existe une grande variété de revêtements diamond-like carbon disposants de propriétés optiques, électriques et mécaniques diverses. Ils sont généralement divisés en quatre grandes familles :

- Les revêtements DLC amorphes tétraédriques non hydrogénés, notés ta-C, ayant une très grande teneur en carbone hybridé sp^3 ,
- Les revêtements DLC amorphes tétraédriques hydrogénés, notés ta-C:H, ayant une grande teneur en carbone hybridé sp^3 et contenant un pourcentage non négligeable d'hydrogène,
- Les revêtements DLC amorphes non hydrogénés, notés a-C, ayant une teneur importante en carbone hybridé sp^2 ,
- Les revêtements DLC amorphes hydrogénés, notés a-C:H, ayant une teneur moyenne en carbone hybridé sp^3 et une teneur relativement importante en hydrogène. Un schéma de leur structure est donné en Figure 1.21.



Les atomes d'hydrogène sont en bleu, les atomes de carbone sont en gris (sp^2) et blanc (sp^3).

FIGURE 1.21 – Schéma représentatif de la microstructure d'un revêtement de carbone amorphe hydrogéné a-C:H [44]

Ces quatre grandes familles de DLC sont couramment représentées sous la forme d'un diagramme ternaire. Ce diagramme est présenté en Figure 1.22. Les revêtements a-C:H sont subdivisés en deux familles selon leur dureté : les a-C:H « mous » et les a-C:H « durs ». Le Tableau 1.4 présente quelques unes des propriétés physiques de ces différentes familles de revêtements DLC.

Procédés de dépôt de revêtements DLC sur polymères

Sur substrat polymère, les revêtements DLC sont déposés la plupart du temps par PACVD ou pulvérisation cathodique magnétron (réactive ou non). Les gaz précurseurs utilisés en PACVD pour obtenir des revêtements DLC sont des gaz hydrocarbonés [43]. Le méthane (CH_4) et l'acétylène (C_2H_2) sont les deux gaz hydrocarbures les plus utilisés. Les revêtements DLC obtenus par PACVD contiennent alors une teneur relativement importante en hydrogène :

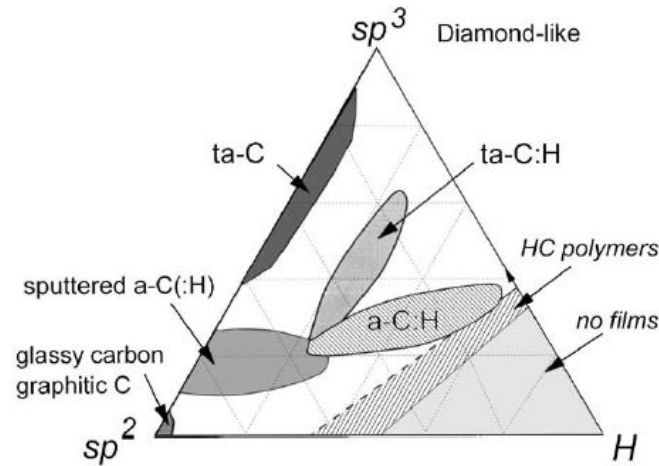


FIGURE 1.22 – Diagramme ternaire des alliages de carbone et d'hydrogène dans lequel sont représentées les quatre grandes familles de revêtements DLC [43]

TABLE 1.4 – Masse volumique, dureté et teneur en C_{sp^3} et en hydrogène du diamant, du graphite et des différentes familles de revêtements DLC [43, 44]

	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Dureté (GPa)	Teneur en C_{sp^3} (%)	en	Teneur en hydrogène (%)
Diamant	3,515	100	100		0
Graphite	2,267		0		0
ta-C	3 - 3,1	40 - 80	80 - 99,9		< 1
ta-C:H	2,4	50	70		30
a-C	1,9 - 2,4	2 - 15	< 5		0
a-C:H « dur »	1,6 - 2,2	10 - 25	30 - 60		10 - 40
a-C:H « mou »	0,9 - 1,6	< 10	50 - 80		40 - 65

ce sont des revêtements a-C:H. Il est aussi possible de déposer des revêtements DLC dopés silicium ou fluor en utilisant des gaz tels que le tétraméthylsilane (TMS, $Si(CH_3)_4$) [45] ou l'hexafluoroéthane (C_2F_6) [46].

La pulvérisation magnétron d'une cathode de graphite est un autre moyen de déposer un revêtement DLC sur un substrat polymère. En absence d'espèces réactives dans l'enceinte, le revêtement obtenu est alors non hydrogéné. Pour obtenir un revêtement DLC hydrogéné, il est possible d'ajouter un gaz réactif contenant de l'hydrogène tel que le dihydrogène H_2 , le méthane CH_4 ou l'acétylène C_2H_2 [47]. Il est aussi possible de déposer des revêtements DLC dopés par des éléments métalliques tels que le titane ou le tungstène : une cathode du métal d'intérêt ou d'un carbure du métal d'intérêt est pulvérisée sous atmosphère réactive d'un gaz hydrocarbure [48, 49].

Propriétés tribologiques des revêtements DLC sur polymères

Les revêtements DLC sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés tribologiques, notamment en protégeant le polymère de l'usure et en diminuant le coefficient de frottement. Dans cette optique, des revêtements DLC ont été déposés sur de nombreux polymères thermoplastiques mais aussi sur des polymères élastomères.

En particulier, Martinez-Martinez *et al.* [45] mettent en évidence la manière dont les dépôts de diamond-like carbon permettent de protéger les élastomères de l'usure tout en réduisant significativement le coefficient de frottement. Plus précisément, parmi les nombreux cas de DLC déposés sur élastomères publiés dans la littérature, Martinez-Martinez *et al.* [50] ont déposé un revêtement DLC sur élastomère ACM (copolymère alkyl acrylate) par PACVD et ont montré, lors d'essais de frottement contre une bille en acier, que le coefficient de frottement de l'élastomère non revêtu était d'environ 1,3 en début d'essai et de 0,6 en fin d'essai alors que celui de l'élastomère revêtu était compris entre 0,2 et 0,25 tout au long de l'essai. Dans l'article review proposé par Martinez-Martinez *et al.* [45], le coefficient de frottement des élastomères revêtus de DLC et frottés contre des billes en acier est dans la plupart des cas compris entre 0,1 et 0,5 alors que pour un élastomère non revêtu celui-ci est souvent supérieur à 1 [48, 49]. Cette réduction significative du coefficient de frottement est due à la faible adhésivité des DLC comparée à celle des élastomères. Revêtir l'élastomère d'une fine couche de DLC permet ainsi de réduire considérablement la composante adhésive de la force de frottement en empêchant l'élastomère d'entrer en contact avec l'antagoniste. Des revêtements DLC ont aussi été déposés sur des polymères thermoplastiques tels que le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE) [51], le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polycarbonate ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) [52].

Xie *et al.* [51] ont montré que le dépôt d'une couche de DLC sur UHMWPE augmentait très fortement sa résistance au rayage : lors d'essais de micro-rayage, la force normale provoquant l'apparition de la première rayure est multipliée au moins par cent après dépôt du revêtement. D'autre part, la résistance à l'usure est aussi significativement augmentée : le volume usé est réduit d'un facteur sept après dépôt du revêtement. Cependant, le UHMWPE étant un polymère à faible coefficient de frottement, aucun changement significatif du coefficient de frottement n'est observé dans les conditions tribologiques utilisées par Xie *et al.* Matsumoto *et al.* [52] ont déposé du DLC sur PMMA, polycarbonate et PTFE par PACVD. Des essais tribologiques contre une bille en céramique ont montré que le revêtement DLC permettait de faire diminuer le coefficient de frottement du PMMA de 0,56 à 0,31 et celui du polycarbonate de 0,66 à 0,34. Cuong *et al.* [53], qui ont eux aussi déposé un revêtement DLC sur polycarbonate par PACVD, constatent une diminution du coefficient de frottement du même ordre de grandeur (le coefficient de frottement passe de 0,7 à 0,3 après dépôt du revêtement). Dans le cas du PTFE qui est un polymère connu pour son très faible coefficient de frottement, le revêtement DLC a un effet inverse : le coefficient de frottement augmente de 0,06 à 0,33 après dépôt du revêtement.

Importance de la préparation du polymère

Dans la plupart des exemples de revêtements DLC déposés sur substrats polymères précédemment cités, le succès du revêtement DLC pour réduire l'usure et le frottement est fortement corrélé à son adhésion avec le substrat. En effet, une excellente adhésion entre le substrat et le revêtement est nécessaire pour protéger le substrat polymère contre l'usure et réduire le coefficient de frottement [45]. L'obtention d'une excellente adhésion entre la couche mince et le substrat polymère nécessite souvent une préparation de surface spécifique avant le dépôt

de la couche. Un nettoyage en bain à ultrasons à l'aide d'un ou plusieurs solvants est réalisé afin d'éliminer la surface des graisses et contaminants éventuels. Une attention particulière doit être portée aux solvants utilisés afin qu'ils ne dégradent pas la surface du polymère. En particulier, certains polymères sont sensibles aux solvants organiques tels que l'acétone ou l'éthanol. L'utilisation de détergents/lessives en solution aqueuse est aussi une solution pour éliminer les graisses et contaminants de la surface du polymère. Puis, un séchage est réalisé par jet d'azote ou d'air comprimé [45].

Avant de procéder au dépôt du revêtement, il est fréquent de réaliser un traitement de surface par plasma. La nature du gaz utilisé pour générer le plasma peut changer. Le dioxygène, le diazote et l'argon sont parmi les plus utilisés pour réaliser ces traitements. Les traitements de surface par plasma peuvent avoir plusieurs fonctions :

- Bombarder la surface du substrat avec des ions afin d'éliminer les contaminants [45, 51],
- Activer la surface du polymère, c'est-à-dire, ouvrir des chaînes ou greffer des espèces afin de créer des liaisons pendantes à la surface du polymère [54, 55] et ainsi améliorer grandement l'adhésion de la couche [52, 53].

Cependant, les traitements de surface par plasma n'ont pas toujours un effet bénéfique sur l'adhésion revêtement/polymère. En effet, la durée, la nature du gaz du plasma ainsi que l'intensité de celui-ci ont une très grande influence sur le résultat obtenu. Un traitement plasma long et de grande intensité peut provoquer une scission des chaînes du polymère en profondeur et mener à un vieillissement prématuré [56]. De plus, la sensibilité des polymères aux rayons UV générés par le plasma est également un élément important dans le mécanisme de vieillissement de ces derniers.

Dans la littérature, quelques études font mention de revêtements DLC déposés sur polyétheréthercétone (PEEK) dans un cadre d'évaluation de leur performance tribologique. Un exposé approfondi des différents revêtements DLC déposés sur PEEK est donné dans la section ci-après.

1.3.4 Les revêtements diamond-like carbon sur polyétheréthercétone

Les quelques études faisant mention de revêtements DLC déposés sur PEEK montrent que l'ajout d'un revêtement DLC a un effet bénéfique sur le comportement tribologique du polyétheréthercétone (PEEK). Le tableau 1.5 donne un résumé des dépôts DLC réalisés sur PEEK et des performances tribologiques de ces derniers.

Tomaszewski *et al.* [57] ont déposé deux revêtements DLC (l'un obtenu avec une tension de bias de -300V et l'autre avec une tension de bias de -400V) sur des disques en PEEK et en PEEK renforcé par des fibres de carbones par PACVD. Ces revêtements ont subi des essais de frottement sur un tribomètre rotatif contre des billes en alliage de titane Ti6Al4V en conditions de frottement à sec à une vitesse de 10 cm.s⁻¹. Aucune usure des revêtements n'était mesurable à l'issue des essais (durée des essais non précisée). Le coefficient de frottement a été réduit de 0,26-0,31 (disques non revêtus) à 0,09-0,13 après dépôt des revêtements DLC.

Kaczorowski *et al.* [58, 59] ont étudié l'effet des différents traitements plasmas sur le comportement tribologique de deux revêtements DLC déposés sur PEEK, l'un déposé par PACVD radiofréquence (PACVD RF) et le second par PACVD hybride radiofréquence et micro-onde (PACVD RF/MO). Avant dépôt du DLC à partir de méthane, un traitement plasma d'oxygène, un traitement plasma d'azote ou un traitement plasma de méthane d'une durée de trois minutes est effectué. La puissance électrique fournie au plasma radiofréquence était comprise entre 220 et 300 W et celle fournie au plasma micro-onde était de 650 W. Les performances tribologiques des revêtements DLC déposés par Kaczorowski *et al.* ont été évaluées à l'aide

d'un tribomètre rotatif en conditions de frottement sec contre une bille en zircone à la vitesse de 5 cm.s^{-1} . Les auteurs montrent que la nature du traitement plasma ne semble pas influencer l'usure du revêtement DLC déposé alors que le procédé de dépôt a une influence significative sur l'usure. En effet, le taux d'usure spécifique passe de $7,26.10^{-7} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ pour le PEEK non revêtu à $2-2,25.10^{-7} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ pour la PACVD hybride et à $0,03-0,2.10^{-7} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ pour la PACVD radiofréquence. En termes de frottement, la nature du traitement plasma réalisé ainsi que le procédé de dépôt ont une influence. En PACVD RF, le coefficient de frottement passe de 0,4 à : 0,25 pour le traitement plasma d'azote; 0,3 pour le traitement plasma de méthane et 0,2-0,38 pour le plasma d'oxygène. En PACVD RF/MO, le coefficient de frottement passe de 0,4 à : 0,32-0,35 pour le traitement plasma d'azote et 0,35-0,4 pour le traitement plasma d'oxygène.

Watanabe *et al.* [60] sont les seuls à ne pas constater une amélioration des performances tribologiques du PEEK après dépôt de DLC. Les revêtements DLC étudiés par Watanabe *et al.* ont été déposés par PACVD radiofréquence à partir de CH_4 précédé d'un décapage en plasma d'hydrogène ou par Ion Vapor Deposition (IVD) à partir de C_6H_6 précédé d'un décapage en plasma d'argon. Les performances tribologiques de ces revêtements DLC ont été évaluées grâce à un tribomètre rotatif et conditions de frottement sec contre une bille en polyamide 6,6. Les auteurs ont constaté des délaminations locales du revêtement et pas de réduction notable de l'usure. De plus, le coefficient de frottement augmente de 0,12 pour le PEEK non revêtu à 0,15 pour le revêtement déposé par PACVD et à 0,18 pour le revêtement déposé par IVD.

Dans la littérature, une autre étude de Wang *et al.* [61] fait mention d'un revêtement DLC déposés sur PEEK. Cependant, les propriétés tribologiques de ce revêtement ne sont pas évaluées dans cette étude. Le revêtement DLC a été déposé par PACVD radiofréquence à partir d'acétylène (C_2H_2) avec une puissance électrique fournie de 200 W. Avant de procéder au dépôt, un décapage par plasma d'argon d'une durée de trois minutes est effectué.

Dans les travaux précédemment mentionnés, il est intéressant de remarquer que l'adhérence des revêtements DLC avec le PEEK n'est pas évaluée alors qu'une excellente adhérence est nécessaire pour assurer une réduction significative de l'usure.

TABLE 1.5 – Résumé des différents revêtements DLC à visée tribologique déposés sur PEEK de la littérature. IVD : ion vapor deposition, RF : radiofréquence, MO : micro-onde

Référence	Méthode de dépôt	Préparation avant dépôt	Paramètres tribologiques	Antagoniste	Performance en termes d'usure	Performance en termes de coefficient de frottement
Watanabe <i>et al.</i> [60]	PACVD RF, pré-curseur : CH ₄ IVD, précurseur : C ₆ H ₆	PACVD : décapage ionique par plasma d'hydrogène, IVD : décapage ionique par plasma d'argon	Tribomètre rotatif Frottement à sec Vitesse : 20 mm.s ⁻¹ Force normale : 1 N Distance frottée : 30 m	Bille en polyamide 6,6 Φ 6,35 mm	Délamination des cales du revêtement (fragmentation ?) Pas de réduction notable de l'usure	Augmentation de 0,12 à 0,15-0,18
Tomaszewski <i>et al.</i> [57]	PACVD DC pulsée (-300 V et -400 V), précurseur non précisé	Non précisée	Tribomètre rotatif Frottement à sec Vitesse : 10 cm.s ⁻¹ Forces normales : 1, 3 et 5 N Durée non précisée	Bille en Ti6Al4V Φ 6 mm	Usure non mesurable après dépôt du revêtement	Réduction de 0,26-0,31 à 0,09-0,13
Kaczorowski <i>et al.</i> [58, 59]	PACVD RF hybride PACVD RF/MO, précurseur : CH ₄	Isopropanol en bain à ultrasons puis séchage avec air comprimé Traitement de surface par plasma d'azote, d'oxygène ou de méthane	Tribomètre rotatif Frottement à sec Vitesse : 5 cm.s ⁻¹ Force normale : 5 N Distance frottée : 500-1000 m	Bille en zircone (ZrO ₂) Φ 6,35 mm	Réduction du taux d'usure spécifique de 7,26.10 ⁻⁷ mm ³ .(Nm) ⁻¹ à : 2-2,25.10 ⁻⁷ mm ³ .(Nm) ⁻¹ pour la PACVD RF/MO; 0,03-0,2.10 ⁻⁷ mm ³ .(Nm) ⁻¹ pour la PACVD RF	Pour la PACVD RF, réduction de 0,4 à : 0,25 pour le traitement plasma azote; 0,30 pour le traitement plasma méthane; 0,2-0,38 pour le traitement plasma oxygène Pour la PACVD RF/MO, réduction de 0,4 à : 0,35-0,4 pour le traitement plasma oxygène; 0,32-0,35 pour le traitement plasma azote

1.3.5 Réalisation d'une surface à géométrie contrôlée

La réalisation d'une texturation de surface, c'est-à-dire la génération d'une surface de topographie contrôlée, est une solution pour contrôler et réduire l'usure de systèmes mécaniques. Historiquement, la première utilisation d'une texturation de surface à une échelle industrielle a eu lieu dans les années 1940. Des rainures croisées ont été créées sur la chemise des cylindres des moteurs diesel afin d'éviter un grippage entre le segment du piston et la chemise du cylindre. Le grippage du contact segment/chemise se produit à haute température de fonctionnement lorsqu'il y a une insuffisance de lubrifiant. Les rainures jouent le rôle de réservoir de lubrifiant et empêchent ainsi le grippage du contact [62].

L'effet bénéfique de la texturation de surface sur la performance tribologique du système dépend fortement des paramètres géométriques de la texturation et des conditions tribologiques dans lesquelles le système fonctionne. Si les paramètres géométriques de la texturation sont mal choisis cela peut même avoir un effet défavorable sur l'usure et le frottement [62, 63].

Définition des paramètres géométriques d'une texturation de surface

Les texturations de surface réalisées sont des motifs (renforcements ou protubérances) espacés régulièrement et arrangés de manière à former un réseau. La Figure 1.23 présente les principaux paramètres utilisés pour décrire une texturation de surface. La Figure 1.24 donne un aperçu de la variété de motifs réalisables à la surface d'un matériau. Les réseaux carrés (Figure 1.24(a)) et les réseaux hexagonaux (Figures 1.24(b) et (d)) sont deux types d'arrangement fréquemment rencontrés. L'espacement entre les motifs, la profondeur ou hauteur des motifs ainsi que leur taille permettent de décrire la géométrie de la surface texturée. Le pourcentage de surface texturée (calculé à partir de l'arrangement, la taille des motifs et l'espacement entre ces derniers) est fréquemment utilisé pour définir une texturation de surface.

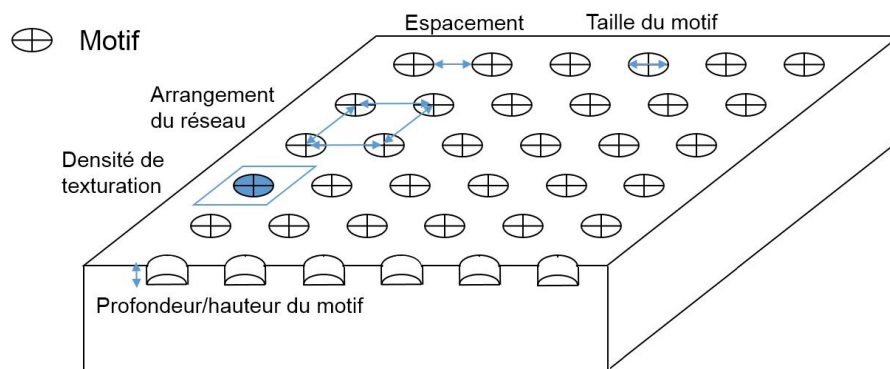


FIGURE 1.23 – Principaux paramètres géométriques utilisés pour décrire une texturation de surface

Les réseaux de cavités sont parmi les texturations les plus couramment étudiées, cela est dû à leur facilité de fabrication et leur coût de production relativement faible. Dans la littérature, les cavités en formes d'ellipsoïdes, de chevrons ou de trapèzes sont souvent citées comme étant les motifs optimaux pour réduire le frottement et/ou augmenter la capacité de charge du contact en régime de lubrification hydrodynamique. Cependant, dans le cas d'une application industrielle, les cavités circulaires sont préférées aux motifs optimaux car ces derniers sont plus difficiles à produire que les cavités circulaires [63].

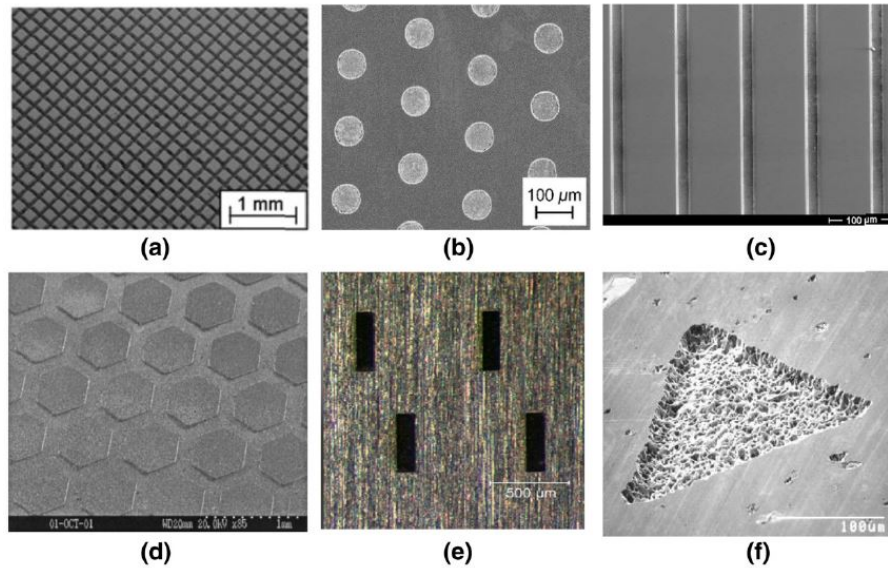


FIGURE 1.24 – Exemples de motifs réalisables en texturation de surface : (a) plots carrés arrangés en réseau carré, cavités hémisphériques arrangées en réseau hexagonal, (c) rainures parallèles, (d) plots hexagonaux arrangés en réseau hexagonal, (e) cavités rectangulaires arrangées, (f) cavité triangulaire [63]

Influence des paramètres tribologiques sur le choix de la texturation

Les conditions tribologiques dans lesquelles le système fonctionne sont d'une grande importance lors du choix des paramètres géométriques d'une texturation de surface. En effet, les géométries sont généralement optimisées pour un régime de lubrification déterminé et pour des gammes de vitesse et de chargement données. En particulier, la profondeur et la largeur des motifs sont déterminées selon le régime de lubrification dans lequel le tribosystème fonctionne. La texturation obtenue joue alors l'un des rôles suivant [63] :

- Générer une pression hydrodynamique additionnelle dans le lubrifiant et ainsi créer un effet de portance supplémentaire,
- Constituer un réservoir de lubrifiant afin d'éviter une insuffisance de lubrifiant,
- Piéger et conserver les débris d'usure et/ou corps étrangers afin qu'ils n'endommagent pas les surfaces en contact,
- Réduire l'aire de contact afin de diminuer l'adhésion entre les surfaces en contact.

La création d'un effet de portance supplémentaire par la génération d'une pression hydrodynamique additionnelle dans le lubrifiant est obtenue, en régime de lubrification hydrodynamique, à l'aide de motifs dont la largeur peut aller jusqu'à plusieurs centaines de micromètres et dont la profondeur est égale à 5-10 % de la largeur du motif. En régime de lubrification élastohydrodynamique, la création d'un effet de portance supplémentaire est obtenue à l'aide de motifs dont la profondeur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et la largeur est généralement inférieure à la taille du contact considéré. Ces texturations peuvent aussi réduire sensiblement le coefficient de frottement et augmenter l'épaisseur du film lubrifiant [62].

Les motifs peuvent jouer le rôle de réservoir de lubrifiant généralement en régime de lubrification mixte et éventuellement en régime de lubrification limite. Dans ce cas, les motifs ont une profondeur de quelques micromètres et une largeur de plusieurs dizaines de micromètres. La

réalisation de tels motifs peut aussi s'accompagner d'une réduction significative du coefficient de frottement [62].

Le piégeage de débris d'usure ou de corps étrangers dans le but que ces derniers n'endommagent pas les surfaces en contact est possible en régime de lubrification mixte ou limite ou en conditions de frottement sec. Les texturations réalisées ont des profondeurs allant de quelques micromètres à une vingtaine de micromètres et des largeurs inférieures à cinquante micromètres. La réalisation de tels motifs peut s'accompagner d'une réduction du coefficient de frottement [62].

La diminution de l'adhésion entre les surfaces en contact par réduction de l'aire de contact est possible en régime de lubrification limite et en conditions de frottement sec [62, 63].

La direction de frottement par rapport à l'orientation des motifs est à prendre en compte car cela peut significativement changer le coefficient de frottement et l'usure du tribosystème. En particulier, Petterson et Jacobson [64] ont étudié l'influence de l'orientation de la texture par rapport à la direction de frottement d'un revêtement DLC texturé par lithographie. Dans le cadre d'une insuffisance de lubrifiant en régime de lubrification limite, ils ont montré que des rainures parallèles à la direction de frottement (Figure 1.25(a)) provoquent une usure rapide du revêtement par délamination alors que l'usure du revêtement avec des rainures perpendiculaires à la direction de frottement est très faible (Figure 1.25(b)). De plus, lorsque les rainures sont perpendiculaires à la direction de frottement, le coefficient de frottement est deux fois plus faible que dans le cas où les rainures sont parallèles à la direction de frottement (Figure 1.26).

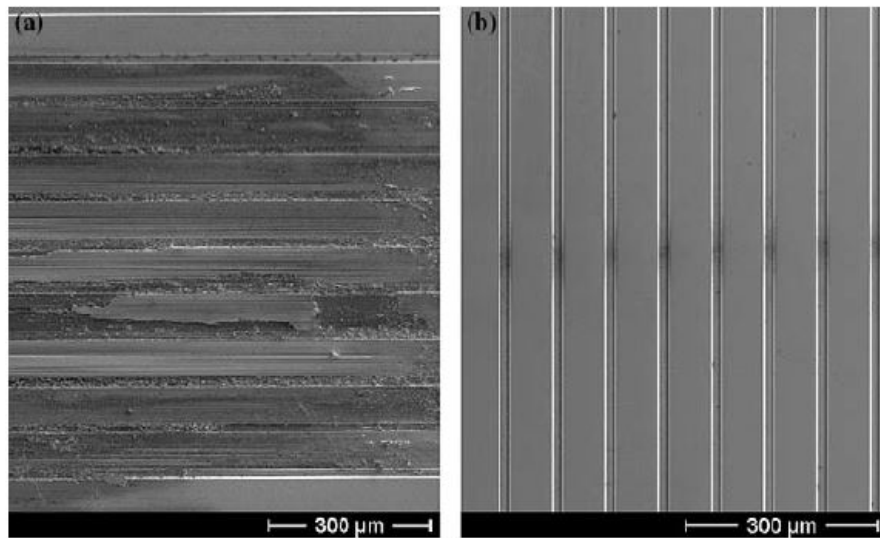


FIGURE 1.25 – Observation microscopique de rainures parallèles texturées sur silicium et revêtue d'une couche de DLC. Sollicitation en régime de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant avec (a) une direction de frottement parallèle à l'orientation des rainures et (b) une direction de frottement perpendiculaire à l'orientation des rainures[64]

Les motifs arrangés en réseaux hexagonaux sont souvent étudiés car les résultats obtenus sont moins sensibles à la direction de frottement que les motifs arrangés en réseaux carrés. D'autres paramètres relatifs aux matériaux tels que la dureté, l'élasticité des matériaux en contact ou le comportement rhéologique du fluide lubrifiant peuvent aussi avoir une influence significative sur l'effet de la texturation [63].

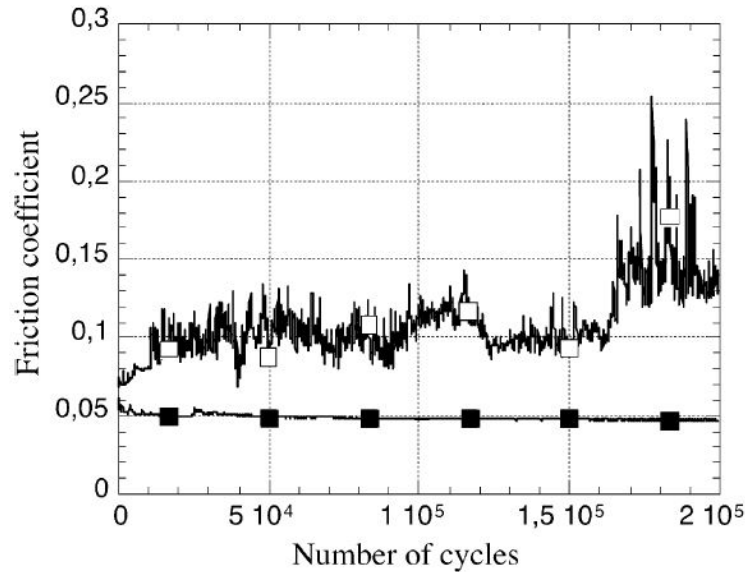


FIGURE 1.26 – Évolution du coefficient de frottement de rainures parallèles texturées sur silicium et revêtue d'une couche de DLC. Sollicitation en régime de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant avec une direction de frottement parallèle à l'orientation des rainures (carrés blancs) et une direction de frottement perpendiculaire à l'orientation des rainures (carrés noirs)[64]

Méthodes de texturation de surfaces

La variété des motifs et géométries réalisables dépend fortement du procédé de fabrication utilisé. Il existe de nombreux procédés permettant de générer une texturation de surface. Parmi ces procédés, on distingue les procédés directs, consistant à générer directement la texturation sur la pièce d'intérêt, et les procédés indirects, consistant à utiliser une pièce préalablement texturée comme empreinte pour générer une texturation sur la pièce d'intérêt [65]. Les procédés de texturation directe les plus couramment utilisés sont [63] :

- La lithographie (électronique ou UV)
- Le micro-usinage
- L'usinage électrochimique
- L'ablation laser

Par la suite, nous nous concentrerons sur la texturation de surface par ablation laser. La texturation de surface par laser permet d'obtenir des motifs dont la taille et la forme sont très précisément contrôlées. Les lasers utilisés pour produire des texturations sont des lasers générant des impulsions relativement courtes mais de très haute puissance. On distinguera les lasers à impulsions dites longues dont la durée est supérieure à la nanoseconde et les lasers à impulsions dites ultracourtes dont la durée est comprise entre quelques centaines de femtosecondes et quelques picosecondes.

Dans le cas des impulsions longues, le processus d'ablation est dit thermique : l'énergie des photons est progressivement absorbée par la matière qui fond et se vaporise avant d'être éjectée (Figure 1.27(a)). Cela crée une large zone thermiquement affectée autour de la partie ablatée. Ce processus d'ablation dépend fortement du matériau considéré et des paramètres du laser utilisé.

Dans le cas des impulsions ultracourtes, le processus d'ablation est dit essentiellement athermique et ne dépend pas du matériau considéré : l'absorption des photons par la matière

crée une ionisation localisée de la matière (création d'un plasma dense et localisé) qui est rapidement éjecté de la surface (Figure 1.27(b)). La taille de la zone thermiquement affectée autour de la zone ablatée est très faible comparée à celle du processus d'ablation thermique. Les lasers délivrant des impulsions ultracourtes sont donc particulièrement intéressants car ils permettent d'obtenir des géométries très régulières et précises sur tout type de matériau [66].

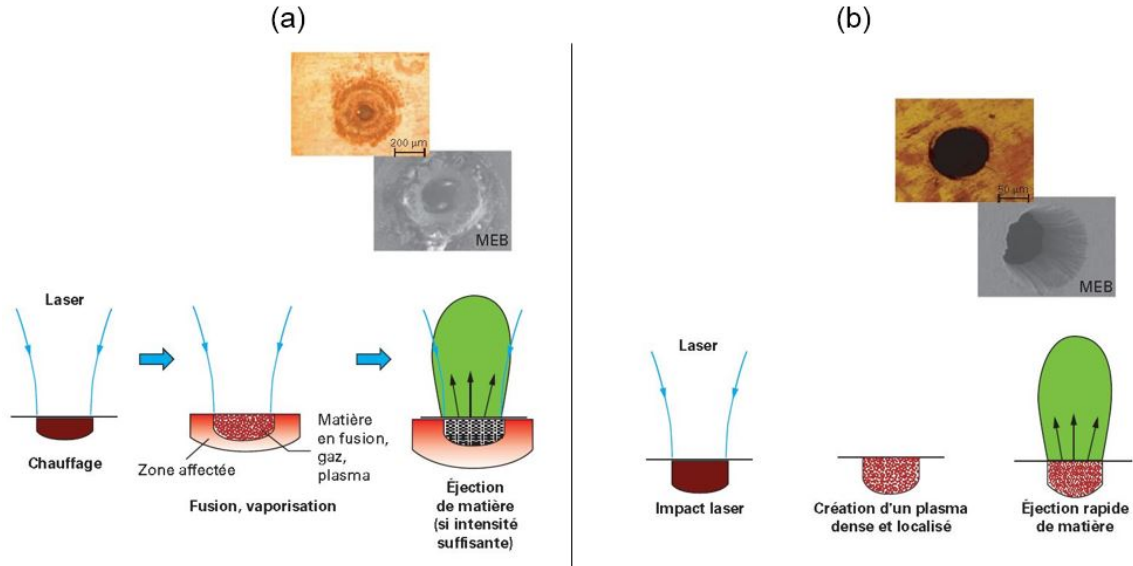


FIGURE 1.27 – (a) Principe du processus d'ablation laser thermique : le matériau fond puis se vaporise sous l'effet du laser avant d'être éjecté, (b) Principe du processus d'ablation laser athermique : le matériau est rapidement ionisé et est éjecté sous l'effet du laser. Exemples d'ablations réalisées à l'aide (a) d'un laser délivrant des impulsions de 8 ns et (b) d'un laser délivrant des impulsions de 180 fs. Les impulsions de 8 ns génèrent une large zone thermiquement affectée alors que les impulsions de 180 fs ne génèrent que très peu d'effets thermiques.[66]

Les lasers à impulsions ultrabrèves sont généralement définis par leur longueur d'onde, par la durée des impulsions délivrée et par la fréquence à laquelle elles sont délivrées. Les faisceaux lasers utilisés pour réaliser des cavités circulaires ou des rainures ont généralement un profil gaussien. Le diamètre d'un faisceau de profil gaussien peut être défini de différentes manières. Une définition fréquemment utilisée est de considérer que le diamètre du faisceau est égal à la largeur du faisceau à $1/e^2$ du maximum d'intensité (Figure 1.28).

La définition du diamètre du faisceau laser permet par la suite de définir la fluence du laser F par la formule suivante :

$$F = \frac{2.P}{f.\pi.(\theta_b/2)^2} \quad (1.15)$$

Avec P la puissance moyenne du laser, f la fréquence de répétition du laser et θ_b le diamètre du faisceau précédemment défini [67]. La fluence est généralement exprimée en mJ.cm^{-2} ou J.cm^{-2} .

Dans le cas des lasers à impulsions ultracourtes, on définit le seuil d'ablation d'un matériau comme étant la fluence minimale à fournir pour ablater le matériau. Le seuil d'ablation des métaux est compris entre 0,1 et 0,4 J.cm^{-2} , celui des céramiques entre 0,1 et 10 J.cm^{-2} [66] et celui des polymères entre 0,1 et ~ 1 J.cm^{-2} [67, 68].

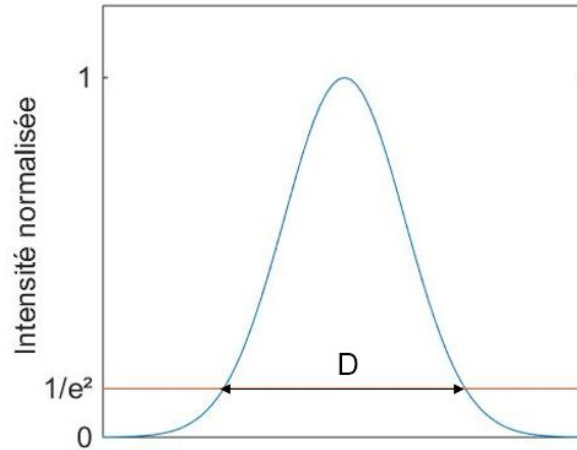


FIGURE 1.28 – Définition du diamètre d'un faisceau gaussien à partir de la largeur du faisceau à $1/e^2$ du maximum d'intensité

1.3.6 Combinaison de la texturation de surface et du dépôt d'une couche mince à visée tribologique

Combiner une texturation de surface et le dépôt d'une couche mince est très intéressant pour obtenir une réduction accrue de l'usure [69]. Plusieurs études ont montré que de telles combinaisons permettaient effectivement une réduction accrue de l'usure [70–72].

Réalisation d'une surface texturée et revêtue d'une couche mince

Deux approches sont à considérer lorsque l'on souhaite réaliser une surface texturée et revêtue d'une couche mince. En effet, il est possible de déposer le revêtement sur le substrat puis de texturer l'ensemble ou bien de texturer le substrat puis de déposer le revêtement sur le substrat. La première approche consistant à texturer le substrat préalablement revêtu est qualifiée de directe (Figure 1.29(a)). La seconde approche consistant à revêtir le substrat préalablement texturé est qualifiée d'indirecte (Figure 1.29(b)) [73]. Comme mentionné dans la section 1.3.5, les motifs des texturations peuvent avoir des profondeurs allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. L'épaisseur des revêtements à visée tribologique est généralement de l'ordre du micromètre. Ainsi, dans le cadre d'approche de texturation directe, il est possible de créer des motifs dont la profondeur est inférieure à l'épaisseur du revêtement (Figure 1.29(a)(i)) ou bien de créer des motifs traversant le revêtement (Figure 1.29(a)(ii)).

Dans le cadre d'une approche de texturation directe, le revêtement déposé doit être endommagé le moins possible par le procédé de texturation [73]. En effet, une attention particulière doit être portée au fait que la microstructure et la chimie du revêtement ne soient que peu ou pas modifiées par le procédé de texturation. De plus, le procédé doit être suffisamment doux pour ne pas créer de fissures dans le revêtement ou de délaminations. En effet, l'irradiation laser peut, dans certaines conditions de fluence et selon la durée d'impulsion, altérer significativement la microstructure des revêtements DLC (« graphitisation ») et même provoquer la délamination de celui-ci [73]. Les lasers à impulsions ultrabrèves permettent généralement de limiter l'endommagement des revêtements. En particulier, Dumitru *et al.* [70] ont utilisé un laser femtoseconde afin de créer des cavités circulaires traversant des revêtements de TiCN et TiN et n'ont pas observé d'altération significative de l'intégrité de ces revêtements (pas de fissures, ni de délaminations).

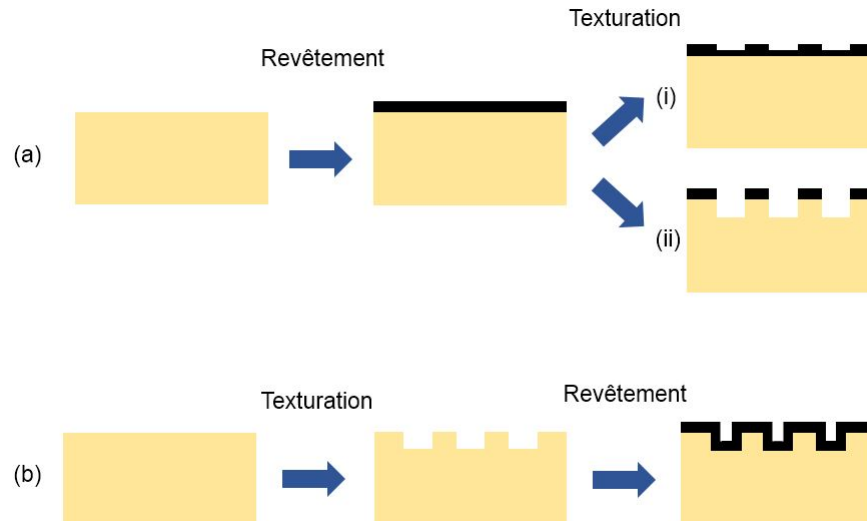


FIGURE 1.29 – Les deux approches pour la réalisation d’une surface texturée et revêtue d’une couche mince : (a) l’approche directe consistant à texturer le revêtement déposé au préalable sur le substrat (b) l’approche indirecte consistant à texturer le substrat avant de procéder au dépôt du revêtement

Dans le cadre d’une approche de texturation indirecte, on cherchera à optimiser le procédé de texturation en termes de rapidité et de polyvalence vis-à-vis de nombreux matériaux. Cependant, les éventuelles modifications du substrat ne sont pas à négliger. Une approche indirecte nécessite souvent un léger polissage de la surface avant de procéder au dépôt du revêtement afin d’éliminer d’éventuelles protubérances générées par le procédé de texturation [64, 71, 73]. En particulier, dans le cadre d’une texturation de surface par ablation laser, des remontées de matière sont généralement observées en bord de motif, et cela même si un laser à impulsions ultrabrèves est utilisé (Figure 1.30).

Lors de la réalisation d’une surface texturée et revêtue d’une couche mince à visée tribologique, l’arrangement et la taille des motifs ainsi que l’orientation de la texturation par rapport à la direction de frottement doivent être considérés. En effet, Petterson et Jacobson [64] ont montré que la taille et l’orientation des motifs avaient une grande influence sur la sensibilité à la délamination de revêtements DLC déposés sur un substrat silicium préalablement texturé par lithographie (Figure 1.31).

Plus précisément, ils ont montré que le revêtement déposé sur une surface texturée par un réseau carré de cavités carrées et frottée parallèlement à la direction du réseau délamina rapidement dans des conditions de lubrification limite avec ou sans insuffisance de lubrifiant, excepté lorsque la largeur des cavités étaient très inférieure à la taille du contact (vingt-quatre fois inférieure).

Dans le cas de cavités sollicitées avec un angle de 30° par rapport à l’orientation du réseau, le revêtement DLC est moins sensible à la délamination en conditions de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant : des cavités de largeur six fois inférieure à la taille du contact suffisent pour empêcher la délamination du revêtement.

Des observations similaires sont faites dans le cas de rainures. Petterson et Jacobson ont montré que le revêtement déposé sur des rainures frottées parallèlement à la direction de ces dernières délamina rapidement dans des conditions de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant, excepté lorsque la largeur des rainures étaient très inférieure à la taille du contact

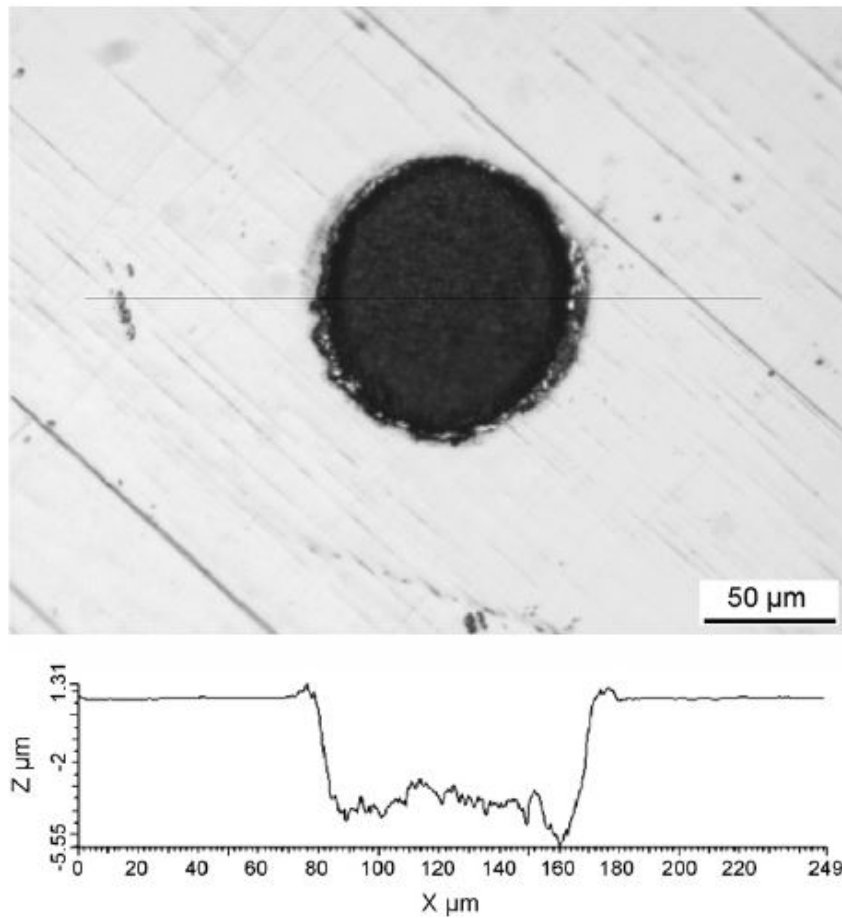


FIGURE 1.30 – Exemple de remontées de matière sur un acier 100Cr6 après texturation de cavités circulaires à l'aide d'un laser femtoseconde [74]

(vingt-quatre fois inférieure). Dans des conditions de lubrification limite sans insuffisance de lubrifiant, le revêtement DLC délamina même pour des largeurs de rainures très faibles.

Dans le cas de rainures perpendiculaires à la direction de frottement, le revêtement DLC est aussi moins sensible à la délamination : aucune délamination n'est observée en régime de lubrification limite pour les différentes largeurs de rainures étudiées et, en conditions de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant, des rainures de largeur six fois inférieure à la taille du contact suffisent pour empêcher la délamination du revêtement.

De la même manière que pour la texturation des surfaces non revêtues, les paramètres géométriques de la texturation doivent être choisis en fonction des conditions tribologiques dans lesquelles le tribosystème évolue. La texturation joue généralement l'un des rôles évoqués en section 1.3.5.

Dans la section suivante, des exemples de revêtements texturés sont donnés. Dans les exemples choisis, les performances tribologiques des revêtements texturés sont déterminées en conditions de lubrification limite.

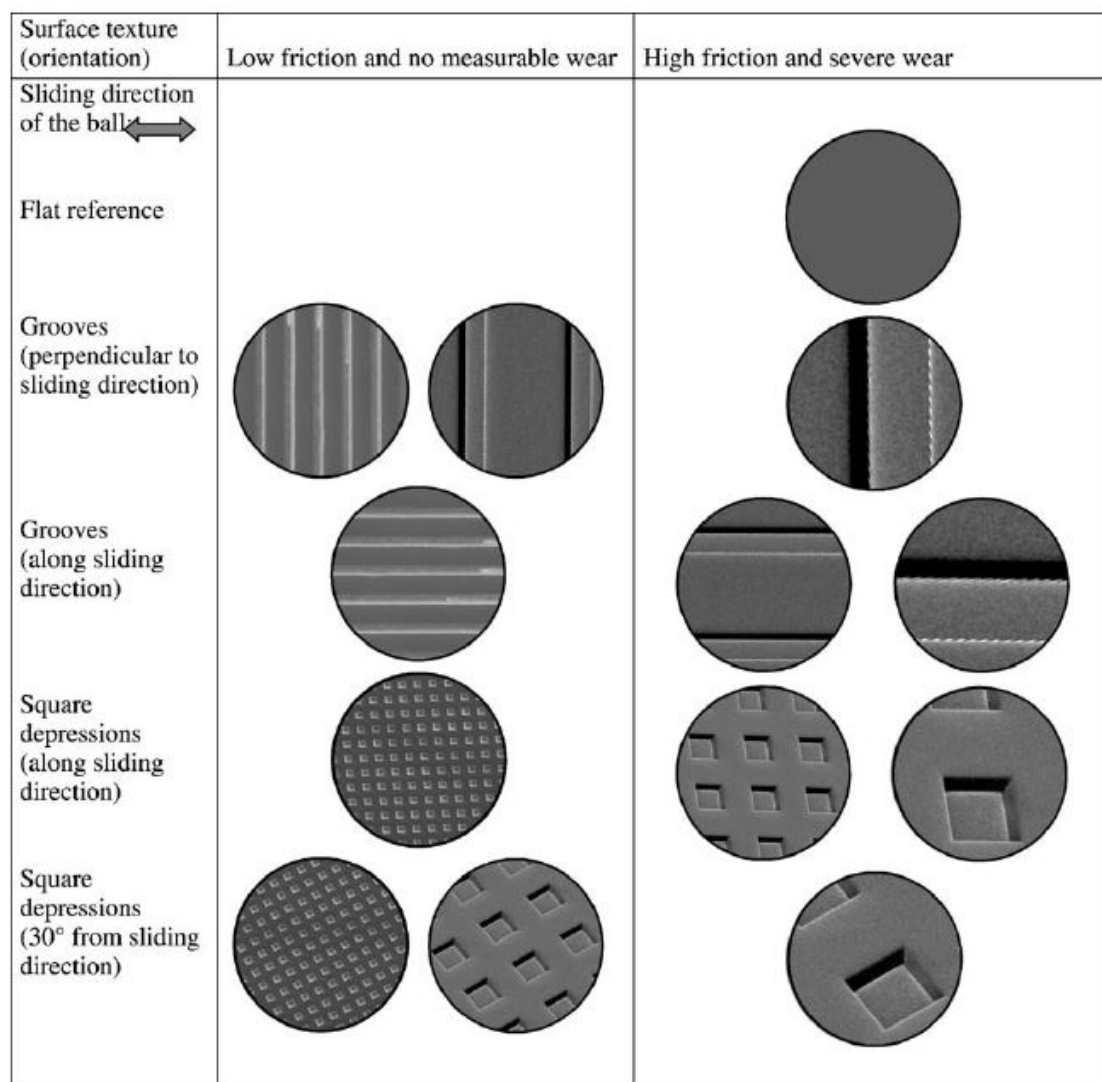


FIGURE 1.31 – Résumé des performances tribologiques des revêtements DLC déposés sur silicium texturé en fonction de la largeur des motifs et de l'orientation des motifs par rapport à la direction de frottement. Les cercles noirs représentent le diamètre du contact et permettent de comparer la taille des motifs à la taille du contact [64]

Performance tribologique de couches minces texturées en régime de lubrification limite

Lorsque les paramètres de la géométrie de la texturation sont choisis de manière adéquate, en particulier la largeur et la profondeur des motifs, on peut espérer une réduction significative de l'usure du système et éventuellement une réduction du frottement.

Petterson et Jacobson [64] rapportent une usure non mesurable et un coefficient de frottement de 0,05 dans le cas de revêtements DLC texturés par des cavités et des rainures de faibles largeurs en conditions de lubrification limite avec insuffisance de lubrifiant alors qu'une usure sévère du revêtement par délamination est observée dans le cas du revêtement déposé sur substrat lisse.

Petterson et Jacobson [75] ont aussi étudié le comportement tribologique de revêtements TiN déposés sur des substrats en silicium texturés. Les résultats obtenus étaient mitigés bien que les texturations réalisées étaient semblables à celles présentées dans leur précédente étude [64].

En conditions de frottement sec, le coefficient de frottement diminuait de 0,6-0,8 (revêtement lisse) à 0,45-0,55 pour les rainures perpendiculaires à la direction de frottement et à 0,55-0,65 pour les cavités carrées. Cependant, cette baisse de coefficient de frottement s'accompagne d'une augmentation significative de l'usure de la bille antagoniste avec une accumulation de matière dans les rainures. En conditions de lubrification limite, le coefficient de frottement du revêtement TiN lisse est de 0,1 et est inférieur à celui des revêtements texturés. En termes d'usure, le revêtement lisse n'est pas sujet à la délamination contrairement aux revêtements texturés.

Dumitru *et al.* [70] ont déposé des revêtements TiCN et TiN dont les épaisseurs respectives étaient de 3,5 et 1 μm sur acier et ont texturé par une approche directe, à l'aide d'un laser femtoseconde, des cavités circulaires de diamètre 30 μm dont la profondeur était comprise entre 15 et 18 μm . Ils ont constaté une augmentation de la durée de vie des revêtements d'un facteur au moins égal à quinze tout en maintenant un coefficient de frottement égal à 0,11.

Shum *et al.* [72] ont texturé un réseau carré de cavités circulaires de 10 μm de profondeur sur un substrat en acier qui a été ensuite revêtu d'une couche de DLC. Ils ont étudié l'influence du diamètre des cavités (de 40 à 300 μm) et du pourcentage de surface texturée (de 2 à 30 %) sur le coefficient de frottement et le taux d'usure spécifique du revêtement en conditions de lubrification limite. Des cavités de 100 μm de diamètre avec une densité de 10 % permettent de réduire le taux d'usure spécifique d'un facteur deux et le coefficient de frottement passe de 0,11 à 0,09. Ce jeu de paramètres apparaît comme étant optimal dans les conditions tribologiques choisies par ces auteurs. Arslan *et al.* [76] ont aussi déposé un revêtement DLC sur un substrat en acier et l'ont texturé par une approche indirecte (réseau carré de cavités circulaires). Ils ont étudié l'influence du diamètre des cavités (de 50 à 300 μm) et de leur profondeur (de 6 à 15 μm) avec un pourcentage de surface texturé fixe et égal à 20 % sur le coefficient de frottement et le taux d'usure spécifique du revêtement et de l'antagoniste en conditions de lubrification limite. Des cavités de 100 μm de diamètre avec une profondeur de 6 μm permettent de réduire le taux d'usure spécifique du revêtement d'un facteur huit et celui de l'antagoniste d'un facteur deux. De tels paramètres géométriques permettent aussi de réduire le coefficient de frottement de 0,12-0,13 à 0,08-0,09 et apparaissent comme les paramètres géométriques optimaux pour les conditions tribologiques choisis par ces auteurs.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes expérimentales

Sommaire

1.1	Le PEEK	4
1.1.1	Le PEEK : matériau polymère haute performance	4
1.1.2	Applications industrielles du PEEK	8
1.1.3	Le PEEK pour applications biomédicales	9
1.1.4	Les prothèses en PEEK comparées aux prothèses standards	11
1.2	Notions de tribologie	13
1.2.1	Définition de la force de frottement	13
1.2.2	Définition de l'usure et des mécanismes d'usure	16
1.2.3	Définition des régimes de lubrification	18
1.3	Réduction de l'usure par modification de surface	21
1.3.1	Les traitements de surface : solutions pour la réduction de l'usure	21
1.3.2	Réduction de l'usure par dépôt d'un revêtement	21
1.3.3	Les revêtements diamond-like carbon sur substrats polymères	26
1.3.4	Les revêtements diamond-like carbon sur polyétheréthercétone	30
1.3.5	Réalisation d'une surface à géométrie contrôlée	33
1.3.6	Combinaison de la texturation de surface et du dépôt d'une couche mince à visée tribologique	38

Dans ce chapitre 2, les différents matériaux et moyens de caractérisation utilisés lors cette thèse sont détaillés. Plus précisément, le PEEK utilisé ainsi que le protocole de polissage employé sont décrits. A la suite de cela, les différents revêtements déposés sur PEEK et le procédé de texturation utilisé sont abordés. Puis, les moyens de caractérisations morphologiques et topographiques sont exposés ainsi que les moyens de caractérisations physico-chimiques employés. Enfin, les outils de caractérisations mécaniques et tribologiques sont détaillés dans les deux dernières sections.

2.1 Caractéristiques du PEEK utilisé

Le poly-ether-ether-ketone choisi et utilisé pour les différents essais réalisés est un PEEK semi-cristallin non renforcé (VICTREX 450G). Le PEEK est reçu sous forme de barreaux de diamètre 25.4 mm et de longueur 600 mm. Ces barreaux sont mis en forme par extrusion de granulés de PEEK. Le PEEK utilisé est un PEEK de grade « contact alimentaire » et non de grade « biomédical » (ASTM F2026). Le tableau 2.1 donne quelques-unes des propriétés physiques et mécaniques du PEEK Victrex 450G. Les informations données dans le tableau 2.1 sont extraites du certificat d'analyse et de la fiche technique du PEEK Victrex 450G.

2.2 Polissage, nettoyage et préparation avant dépôt

2.2.1 Polissage du PEEK

Afin d'obtenir un état de surface poli miroir avant la texturation par laser ou le dépôt d'un revêtement, un protocole de polissage précis a été développé. Après une première étape de polissage avec un papier abrasif SiC P1200, différents tissus de polissage imbibés par différentes solutions de polissage ont été utilisés. Classés par ordre d'utilisation dans le protocole de polissage, les différents tissus et solutions sont les suivants :

- Un tissu d'ébauche composé de taffetas de soie acétate (TOP, Presi) imbibé d'une solution de diamant polycristallin 9 μ (temps de polissage 5 min à 250 tr/min)
- Un tissu de semi-finition composé de satin de soie acétate (RAM, Presi) imbibé d'une solution de diamant polycristallin 3 μ (temps de polissage 3 min à 250 tr/min)
- Un tissu de finition composé de taffetas de coton souple (NT, Presi) imbibé d'une suspension d'alumine 0.3 μ

Ce protocole de polissage permet d'obtenir une surface polie miroir pour le PEEK. Plus précisément, la rugosité arithmétique moyenne S_a d'une surface de PEEK poli avec ce protocole est d'environ 10 nm (rugosité estimée par interférométrie sur une surface de 1,2 mm x 1,0 mm).

TABLE 2.1 – Propriétés physiques et mécaniques du PEEK Victrex 450G

	Méthode de test	Unité	Spécification ASTM F2026	Valeur mesu- rée ou estimée
Masse volumique	ISO 1183	g.cm^{-3}	1,28 - 1,32	1,29
Absorption d'eau	Immersion à 23°C à saturation	%	-	0,45
Contrainte maximale à l'écoulement en tension	ISO 527	MPa	> 90	99
Contrainte maximale à la rupture en tension	ISO 527	MPa	> 70	104
Allongement maximal à la rupture en tension	ISO 527	%	> 5	40
Module d'élasticité en tension	ISO 527	GPa	-	≈ 4
Contrainte maximale à la rupture en flexion	ISO 178	MPa	> 110	162
Module d'élasticité en flexion	ISO 178	GPa	> 3	4,3
Résilience Izod	ISO 180	kg.m^{-2}	> 4	8,2
Dureté	ISO 868	Shore D	-	$\approx 84,5$
Température de transi- tion vitreuse	DSC	°C	125 - 165	≈ 143
Température de fusion	DSC	°C	320 - 360	≈ 343
Température de recr- stallisation	DSC	°C	260 - 320	-
Conductivité thermique	ISO 22007-4 à 23°C	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-	0,32
Coefficient de dilatation thermique	ISO 11359 sous la T_g	K^{-1}	-	45.10^{-6}
Résistivité électrique	IEC 600093 à 23°C	$\Omega.\text{cm}$	-	10^{16}

2.2.2 Nettoyage après polissage

A la suite du protocole de polissage et avant toute caractérisation physico-chimique, mécanique ou tribologique, le PEEK est nettoyé par immersion dans un bain à ultrasons contenant successivement de l'éthanol puis de l'eau distillée pendant 10 min. A la sortie du bain à ultrasons, les échantillons de PEEK sont séchés à l'aide d'un jet d'azote.

2.2.3 Préparation avant dépôt des revêtements

La préparation de la surface du matériau avant le dépôt d'une couche mince est une étape essentielle du procédé afin de s'assurer la reproductibilité des couches préparées ainsi qu'un élément fondamental pour obtenir une bonne adhérence de la couche sur le substrat. Le protocole de nettoyage ci-dessous, inspiré de procédés industriels et de la littérature [45], a été utilisé :

- Nettoyage par ultrasons pendant 3 min dans un bain contenant une lessive dédiée au nettoyage des polymères
- Rinçages en cascade dans trois bains d'eau de ville puis dans trois bains d'eau distillée
- Rinçage dans un bain d'isopropanol
- Séchage à l'aide d'un jet d'air sec
- Étuvage à 80°C pendant 30 min

L'étape de nettoyage en bain à ultrasons dans la lessive permet d'éliminer les graisses et les poussières éventuelles. Les rinçages qui suivent permettent, quant à eux, d'éliminer le surfactant adsorbé à la surface du polymère. Quant au séchage par jet d'air sec et l'étuvage, ils permettent de désorber l'isopropanol.

2.3 Réalisation des différents dépôts

2.3.1 Généralités sur les procédés utilisés

Deux types de procédés ont été utilisés afin de réaliser les différentes couches minces déposées sur PEEK. Plus précisément, ce sont deux procédés de dépôt par voie sèche et s'effectuant sous vide :

- La pulvérisation cathodique magnétron, technique de dépôt en phase vapeur (PVD)
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (plasma assisted chemical vapor deposition, PACVD-MO), technique de dépôt hybride où les espèces chimiques sont activées par un plasma micro-onde.

La réalisation des dépôts a été effectuée à l'aide d'une enceinte de dépôt sous vide (Équipement TSD 550-1, HEF group) équipée de sources micro-ondes et d'un dispositif magnétron permettant de combiner les deux techniques de dépôt précédemment citées. Un schéma de l'enceinte de dépôt est proposé en Figure 2.1. Le plasma est généré par des sources micro-onde et est confiné dans une zone située entre les sources et le porte-substrat au centre de l'enceinte. Le porte-substrat peut être polarisé en appliquant une tension de bias permettant d'accélérer les espèces chargées du plasma afin de leur procurer une énergie donnée. L'utilisation de cet équipement pour lequel la génération du plasma est indépendante de la tension d'accélération appliquée aux espèces chargées du plasma, contrairement aux technologies PACVD conventionnelles faisant appel à un plasma radiofréquence [43], permet de contrôler finement la qualité et les propriétés des revêtements DLC déposés.

Avant de procéder au dépôt, l'enceinte dans laquelle les échantillons sont insérés est mise sous vide jusqu'à atteindre une pression inférieure à 20.10^{-6} mbar et un débit de fuite inférieur à 100.10^{-6} mbar.l.s⁻¹ afin de garantir une atmosphère contrôlée. Les échantillons sont montés sur un porte-substrat qui est lui-même monté sur un plateau. Lors du procédé, le porte-substrat et le plateau sont mis en rotation de manière à ce que les échantillons aient un mouvement de rotation planétaire. La vitesse de rotation du plateau est de 5 tr/min lors du procédé.

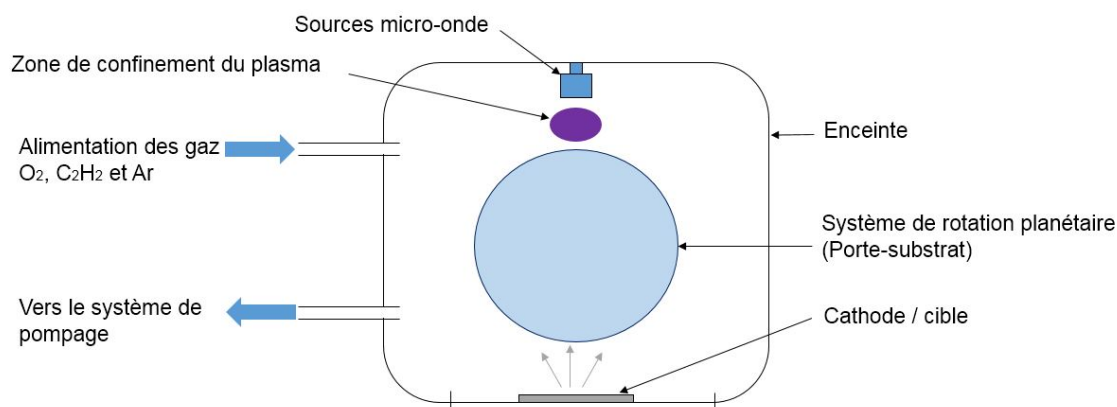


FIGURE 2.1 – Schéma de l'enceinte de dépôt sous vide TSD 550-1 équipée de sources micro-onde permettant d'effectuer des dépôts par PACVD et d'un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron. Les échantillons placés sur le porte-substrat central passent devant les sources micro-onde ou le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron lorsque le porte-substrat est mis en rotation.

Une lame de verre ainsi qu'une pastille d'acier AISI M2 sont insérés dans l'enceinte en même temps que les échantillons de PEEK. Cette lame de verre et cette plaquette d'acier AISI M2 permettent, par la suite, de mesurer l'épaisseur des couches déposées (voir section 2.5.3).

2.3.2 Activation par plasma

Avant de procéder au dépôt des différents revêtements, une première étape dite d'activation est réalisée. Cette étape d'activation consiste à venir greffer des radicaux à la surface du polymère [45, 52, 54, 55] afin d'améliorer l'adhésion entre le revêtement et le substrat. Les échantillons de PEEK sont soumis à un plasma micro-onde d'oxygène d'une puissance de 400W pendant 5 min. La pression de travail pendant cette étape est de 3.10^{-3} mbar.

2.3.3 Dépôt d'une sous-couche métallique polarisante

Pour certains revêtements DLC, une sous-couche métallique est déposée afin de pouvoir appliquer une tension de polarisation à la surface de l'échantillon. La sous-couche métallique est déposée après l'étape d'activation par plasma d'oxygène. Le dépôt est effectué par pulvérisation cathodique magnétron. Toutes les sous-couches métalliques déposées sur PEEK sont des couches de titane pur (obtenues à partir d'une cible en titane). Pour une puissance fournie au dispositif magnétron de 4 kW et une pression de travail de $2.3.10^{-3}$ mbar, on obtient une couche de titane d'une épaisseur de l'ordre de 1 μ m après une heure de dépôt. Lorsque cette couche métallique est déposée, il est nécessaire d'ouvrir l'enceinte de dépôt. En effet, afin de pouvoir appliquer une tension de polarisation à la surface de l'échantillon, il convient de vérifier qu'il existe une continuité électrique entre la surface métallique de la couche qui

vient d'être déposée et le porte-substrat auquel est appliquée la tension de polarisation. La vérification de la continuité électrique entre la surface de la couche de Ti et le porte substrat s'effectue à l'aide d'un multimètre. Après cette vérification, le PEEK revêtu de la couche de titane est à nouveau mis sous vide dans l'enceinte.

Avant de déposer la couche de DLC sur le PEEK revêtu de titane, il est nécessaire de procéder à une étape de décapage ionique sous atmosphère d'argon. En effet, lors de l'ouverture de l'enceinte, il se forme spontanément une fine couche de dioxyde de titane TiO_2 en surface. De cette fine couche de TiO_2 résulte, si elle n'est pas retirée, une mauvaise adhérence entre le DLC et la couche de titane. (De manière générale, un décapage ionique est toujours réalisé avant de déposer un revêtement sur un substrat métallique afin d'éliminer les oxydes et les espèces contaminantes [77]).

2.3.4 Dépôt des différents revêtements DLC

Différents revêtements DLC ont été déposés sur PEEK revêtu ou non d'une couche de titane. Les revêtements DLC ont été déposés à partir d'acétylène (C_2H_2). Le ratio du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone pour ce précurseur gazeux est de 1 et permet d'optimiser la dureté du revêtement DLC [78]. L'acétylène est introduit sous forme gazeuse dans l'enceinte dans laquelle un plasma micro-onde d'argon a été préalablement créé. La puissance fournie aux sources micro-ondes est de 330 W durant cette étape. Lors du dépôt, la pression de travail est d'environ $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Plus précisément, trois types d'empilement ont été réalisés (Figure 2.2) :

- Des revêtements a-C:H avec sous-couche de titane obtenus en appliquant une tension de polarisation à la surface et avec une couche dopée silicium et dénommé « a-C:H »
- Un revêtement dit « polymer-like carbon » sans sous-couche titane, sans polarisation de la surface, avec une couche dopée silicium et dénommé « PLC avec SiCH »
- Un revêtement dit « polymer-like carbon » sans sous-couche titane, sans polarisation de la surface, ni couche dopée silicium et dénommé « PLC sans SiCH »

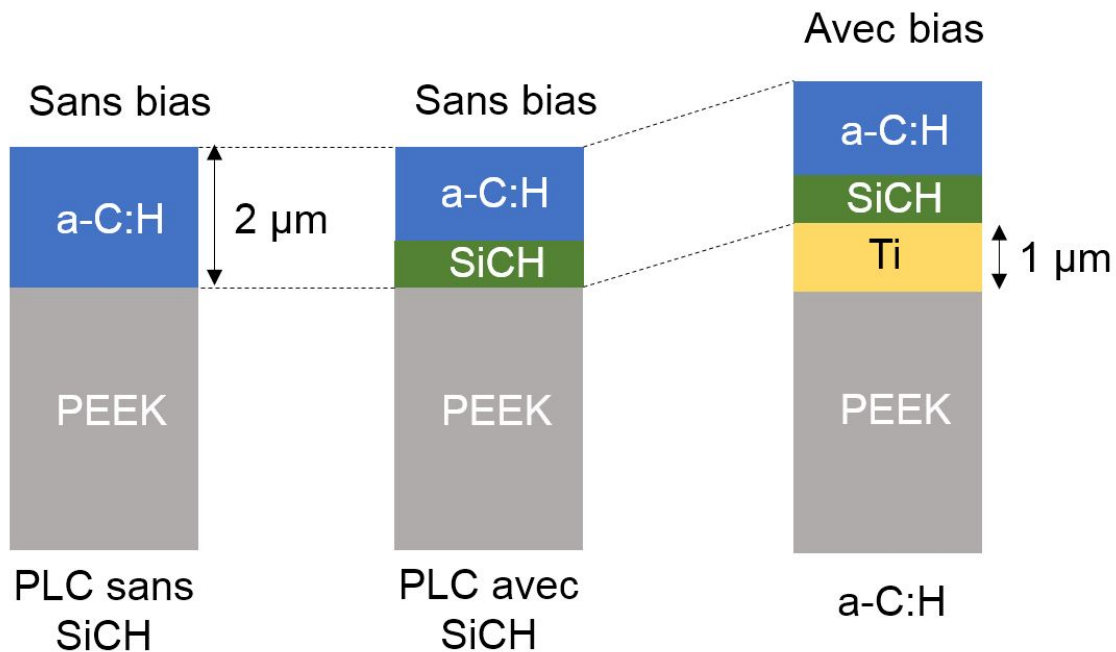


FIGURE 2.2 – Schéma des trois types d'empilements réalisés

Lorsque les échantillons de PEEK ont été préalablement revêtus d'une couche de titane, une tension de polarisation constante est appliquée au porte-substrat. Cette tension de polarisation est comprise entre -50 V et -400 V. Les revêtements a-C:H obtenus avec tension de polarisation ont été déposés à partir d'un mélange gazeux d'acétylène, de tétraméthylsilane (TMS) et d'argon. Après 40 min de dépôt, l'arrivée de TMS est coupée et le dépôt continue pendant encore 80 min avec le mélange gazeux d'acétylène et d'argon et en continuant à appliquer la même tension de polarisation. De la même manière, la couche contenant du silicium a alors une épaisseur environ égale à un tiers de la couche déposée et l'épaisseur totale de la couche est d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Ces revêtements sont alors dénommés « a-C:H – X V », X correspondant à la tension (en volts) appliquée au porte substrat lors du dépôt.

Il est nécessaire de préciser que la valeur exacte de la tension appliquée à la couche de titane déposée sur le PEEK reste inconnue. En effet, il y a des pertes de tension au niveau du porte-substrat, du système de maintien des échantillons et de la couche de titane du fait de leurs résistances électriques non nulles.

Le dépôt d'une couche de titane est réalisé afin de pouvoir polariser efficacement la surface de l'échantillon lors du dépôt du revêtement a-C:H et ainsi obtenir des revêtements de dureté supérieure [43, 79, 80] et potentiellement accroître la réduction de l'usure associée au dépôt du revêtement.

D'autre part, la présence d'une couche dopée silicium dans l'empilement a pour but d'améliorer l'adhésion entre la sous-couche de titane et le revêtement a-C:H [81, 82]. En effet, les revêtements DLC (non dopés) n'ont pas d'affinité chimique avec les métaux. Les revêtements DLC (non dopés) ont donc une mauvaise adhérence sur les métaux.

Le revêtement PLC sans SiCH a été déposé à partir d'un mélange gazeux d'acétylène et d'argon. Après 120 min de dépôt sans appliquer de tension de polarisation au porte-substrat, on obtient une couche d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Le revêtement PLC avec SiCH a été déposé à partir d'un mélange gazeux d'acétylène, de tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) (TMS) et d'argon. Après 40 min de dépôt, l'arrivée de TMS est coupée et le dépôt continue pendant encore 80 min avec le mélange gazeux d'acétylène et d'argon. La couche contenant du silicium a alors une épaisseur environ égale à un tiers de la couche déposée. Celle-ci a été déposée dans l'optique d'un gain éventuel d'adhérence du revêtement. L'épaisseur totale de la couche est alors aussi d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Pour le revêtement PLC avec SiCH, aucune tension de polarisation n'est appliquée au porte-substrat.

2.4 Texturation par laser femtoseconde

La texturation du PEEK a été réalisée par l'EQUIPEX MANUTECH-USD et, plus particulièrement, sur la plate-forme Ultrafast Surface Design (USD). Un système laser à fibre ultrabref à haute puissance moyenne (Tangerine, Amplitude Systèmes) a été utilisé afin d'usiner un réseau hexagonal de cavités circulaires à la surface du PEEK. La surface du PEEK a été irradiée par des impulsions de 400 fs à la fréquence de 50 kHz. Le système Tangerine utilise un laser infrarouge de longueur d'onde 1030 nm et une fibre optique afin d'obtenir un faisceau de grande qualité. Le laser, la platine et le scanner de la plate-forme utilisée pour réaliser les texturations est présenté en Figure 2.3.

Pour un profil de faisceau laser gaussien, on peut estimer la fluence F grâce à la relation 2.1 :

$$F = \frac{2.P}{f.\pi.(\theta_b/2)^2} \quad (2.1)$$

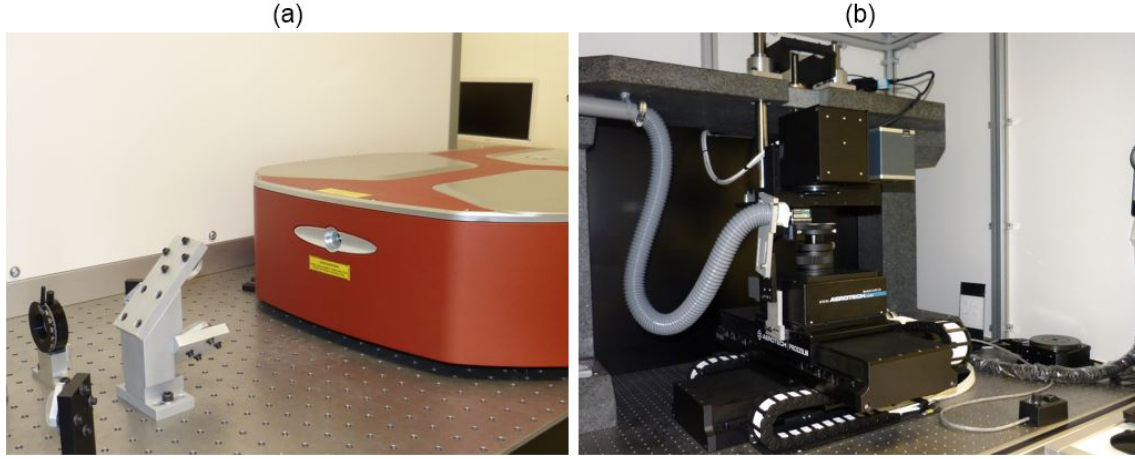


FIGURE 2.3 – (a) Système laser Tangerine, (b) platine et scanner de la plate-forme utilisée pour réaliser les texturations sur PEEK (courtoisie de B. Nicolet (MANUTECH-USD))

Où P est la puissance moyenne du laser, f la fréquence de répétition du laser et θ_b le diamètre du faisceau à $1/e^2$. Pour les texturations réalisées sur PEEK, la puissance moyenne du laser est de 220 mW, la fréquence de répétition de 50 kHz. En supposant que le diamètre du faisceau à $1/e^2$ est de 30 μm , on obtient une fluence de 1.2 J.cm⁻² [67]. Pour toutes les texturations réalisées sur PEEK, une fluence de 1.2 J.cm⁻² est utilisée. Le nombre d'impulsions appliquées est ajusté afin de faire varier la profondeur des cavités. Pour les différentes texturations réalisées sur PEEK, le diamètre des cavités est fixé à 30 μm et l'espacement entre les cavités est variable. Dans la pratique, les paramètres étudiés sont le pourcentage de surface texturée et la profondeur des cavités. Les différentes texturations réalisées et les choix ayant mené à la réalisation de ces texturations sont détaillés dans la section 4.1.1. Pour des cavités de diamètre d et une disposition des cavités en réseau hexagonal, le pourcentage de surface texturée A est donné par la relation 2.2 :

$$A = \frac{3.A_{\text{cavité}}}{A_{\text{hexagone}}} \times 100 \quad (2.2)$$

avec $A_{\text{cavité}}$ l'aire apparente d'une cavité de diamètre d et A_{hexagone} l'aire d'une maille du réseau hexagonal formé par les cavités. En notant a l'espacement entre deux cavités et h la hauteur des triangles équilatéraux formés par les cavités (cf. Figure 2.4), les grandeurs précédentes s'expriment par les relations ci-dessous :

$$A_{\text{cavité}} = \pi.(d/2)^2, A_{\text{hexagone}} = 3.a.h \text{ et } h = \frac{\sqrt{3}}{2}.a$$

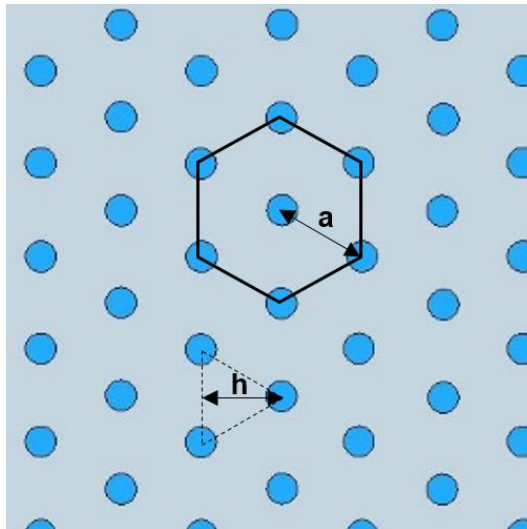


FIGURE 2.4 – Schéma d'un réseau hexagonal dont l'espacement entre les centres des cavités est a et la hauteur des triangles formés par le réseau de cavité est h

2.5 Caractérisations morphologiques

Différentes techniques de caractérisation ont été employées afin de décrire la topographie ou la morphologie des matériaux utilisés. L'interférométrie optique a été employée afin de caractériser la topographie des différentes surfaces étudiées. La microscopie électronique à balayage a été utilisée à des fins de caractérisations morphologiques, notamment sur les traces d'usure. Concernant les différents revêtements étudiés, la mesure de l'épaisseur de ces derniers a été réalisée par deux méthodes décrites par la suite.

2.5.1 Interférométrie optique

L'interférométrie optique permet d'évaluer la topographie de surfaces, lisses ou rugueuses. Autrement dit, cette technique permet de faire un relevé des hauteurs d'une surface donnée. L'interférométrie optique consiste à faire interférer deux rayons lumineux à la surface de l'échantillon [83]. Le modèle d'interféromètre utilisé pour les caractérisations topographiques est un interféromètre Bruker modèle Contour GT-K1.

La figure 2.5 présente le schéma de fonctionnement d'un tel interféromètre optique. Plusieurs systèmes de lentilles permettent de mettre en forme le faisceau lumineux émis par la source lumineuse. Cette dernière peut être polychromatique (typiquement, une source de lumière blanche) ou monochromatique (typiquement, une source de lumière verte). La lame séparatrice permet de guider le faisceau vers l'objectif. Dans l'objectif, le faisceau est séparé en deux grâce à l'utilisation d'une lame semi-réfléchissante. Une partie du faisceau est envoyée vers un miroir et l'autre partie est réfléchiée sur la surface de l'échantillon. Suivant la valeur de la différence de marche entre les deux faisceaux lumineux après recombinaison au niveau de la lame semi-réfléchissante, il y a génération d'interférences lumineuses constructives ou destructives se manifestant sous forme de franges d'interférence. Le capteur CCD joue alors le rôle d'écran en relevant l'intensité lumineuse en chaque point (640 colonnes x 480 lignes).

Le mode de mesure Vertical Scanning Interferometry (VSI) a été utilisé. Dans ce mode de mesure, les franges d'interférence défilent à la surface de l'échantillon lorsque le système est mis en mouvement verticalement par rapport à la surface à observer. Lorsque les franges

défilent sur la surface et pour chaque point du capteur CCD, la position relative entre le système et la surface à observer est relevée lors du passage de la frange de plus grande intensité.

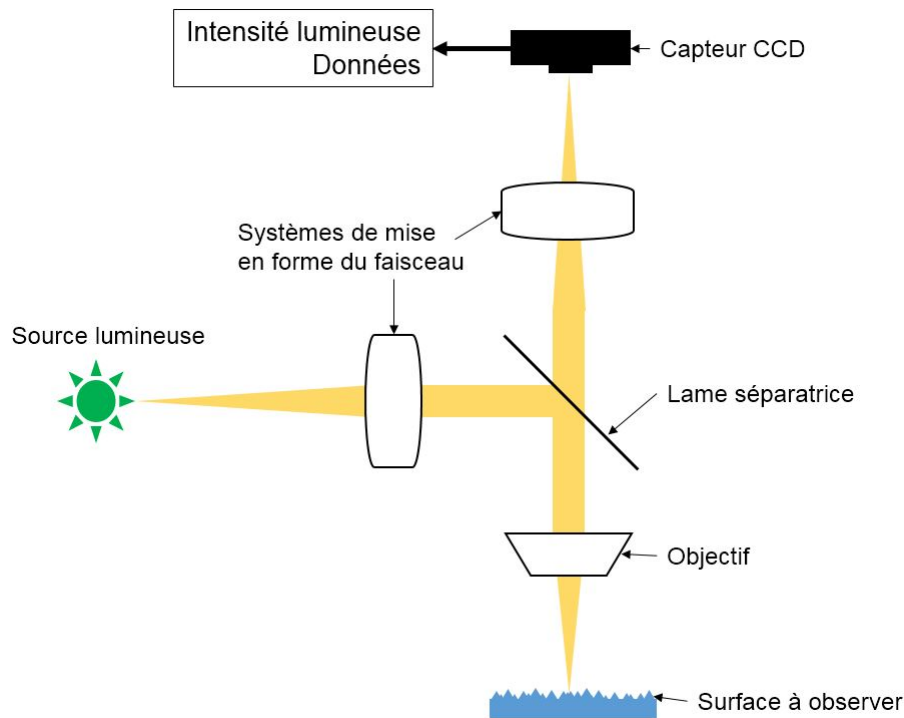


FIGURE 2.5 – Schéma de fonctionnement d'un interféromètre optique

Deux types d'objectif sont communément utilisés : l'objectif Michelson et l'objectif Mirau (voir Figure 2.6).

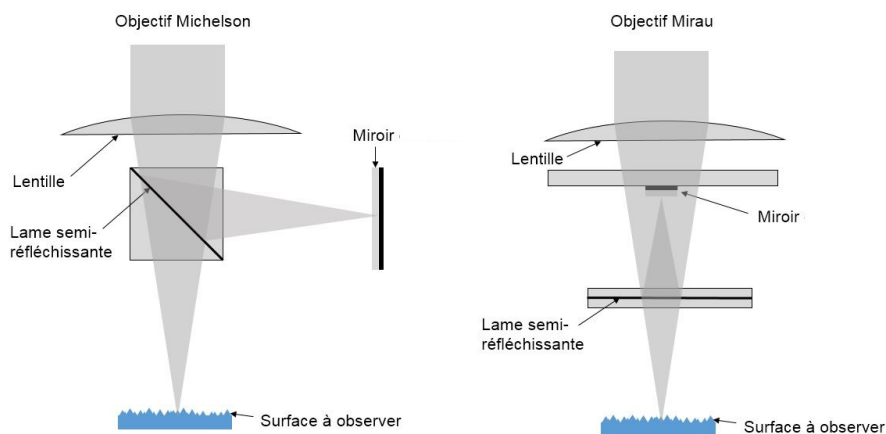


FIGURE 2.6 – Schémas de fonctionnement des objectifs Michelson et Mirau

Ont été utilisés un objectif Michelson de grossissement X10 et un objectif Mirau de grossissement X50. L'utilisation de trois lentilles supplémentaires de grossissements X0.55, X1 et X2 permet d'avoir une large gamme de fenêtres de mesure allant de 2,29 mm x 1,72 mm pour l'objectif Michelson X5 et la lentille X0,55 jusqu'à 63 μm x 47 μm pour l'objectif Mirau X50 et la lentille X2. Les résolutions latérales données dans le tableau 2.2 correspondent en réalité

TABLE 2.2 – Dimension des fenêtres de mesure et résolution latérale pour les deux objectifs et les trois lentilles utilisés

Objectif	Lentille	Grossissement	Dimension fenêtre de mesure (mm)	fe- Résolution latérale (μm)
Michelson X5	X0,55	X2,75	2,29 x 1,72	3,6
	X1	X5	1,26 x 0,94	2
	X2	X10	0,63 x 0,47	1
Mirau X50	X0,55	X27,5	0,23 x 0,17	0,36
	X1	X50	0,13 x 0,09	0,2
	X2	X100	0,06 x 0,05	0,1

TABLE 2.3 – Résolution latérale optique et résolution verticale de l'interféromètre Contour GT-K1

Objectif	Michelson X5	Mirau X50
Distance focale (mm)	6,7	3,4
Ouverture numérique	0,12	0,55
Résolution optique latérale (μm)	2,7	0,58
Résolution verticale (nm)	2 - 5	< 2

à une taille de pixel. La résolution latérale pour la microscopie interférentielle optique est donnée par la limite de diffraction de la lumière à travers l'objectif.

Plus précisément, à travers l'objectif, un point correspond à une tache de diffusion aussi appelée disque d'Airy. Le diamètre D de ce disque est donné par la relation 2.3 [84] :

$$D = \frac{1,22\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (2.3)$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu considéré, λ la longueur d'onde de la source lumineuse et α le demi-angle d'ouverture. Le facteur 1,22 est communément admis mais dépend en réalité de la cohérence de la source lumineuse. La distance minimale d_{min} pour que deux disques de diffusion apparaissent partiellement séparés est donné par la relation 2.4 [84] :

$$d_{min} = \frac{D}{2} = \frac{0,61\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (2.4)$$

Cette distance minimale d_{min} est en réalité une distance minimale pour un dispositif faisant abstraction d'autres défauts optiques tels que l'astigmatisme et l'aberration chromatique. Dans la pratique, pour qualifier l'indice de réfraction n et le demi-angle d'ouverture α , on utilise l'ouverture numérique NA défini par : $NA = n \sin(\alpha)$ Afin de calculer la résolution optique latérale pour les deux objectifs utilisés, on considère une source de lumière verte de longueur d'onde 525 nm et que seule la diffraction limite la résolution optique latérale. Le tableau 2.3 donne les résolutions latérale et verticale pour les deux objectifs utilisés.

Avantages et inconvénients

L'avantage majeur de l'interférométrie optique est de pouvoir topographier de grandes surfaces, notamment en utilisant la juxtaposition de surfaces se recouvrant partiellement (technique couramment appelée « stitching »). La juxtaposition de surfaces permet de topographier des surfaces pouvant faire jusqu'à quelques centimètres carrés. De plus, l'interférométrie optique permet d'obtenir relativement rapidement la topographie d'une surface : le mode VSI permet d'obtenir un relevé topographique en quelques dizaines de secondes.

L'interférométrie optique a cependant de nombreuses limites. L'une d'entre elles est la résolution optique latérale limitée par la diffraction de la lumière. De plus, pour des surfaces ayant des topographies avec des pentes élevées, la lumière n'est pas réfléchie en direction de l'objectif créant ainsi de nombreux points non mesurés (voir Figure 2.7). En particulier, pour des surfaces ayant des textures avec de grands rapports de forme, les pentes des textures ne sont pas mesurées. De même, le fond des texturations peut être difficile à topographier.

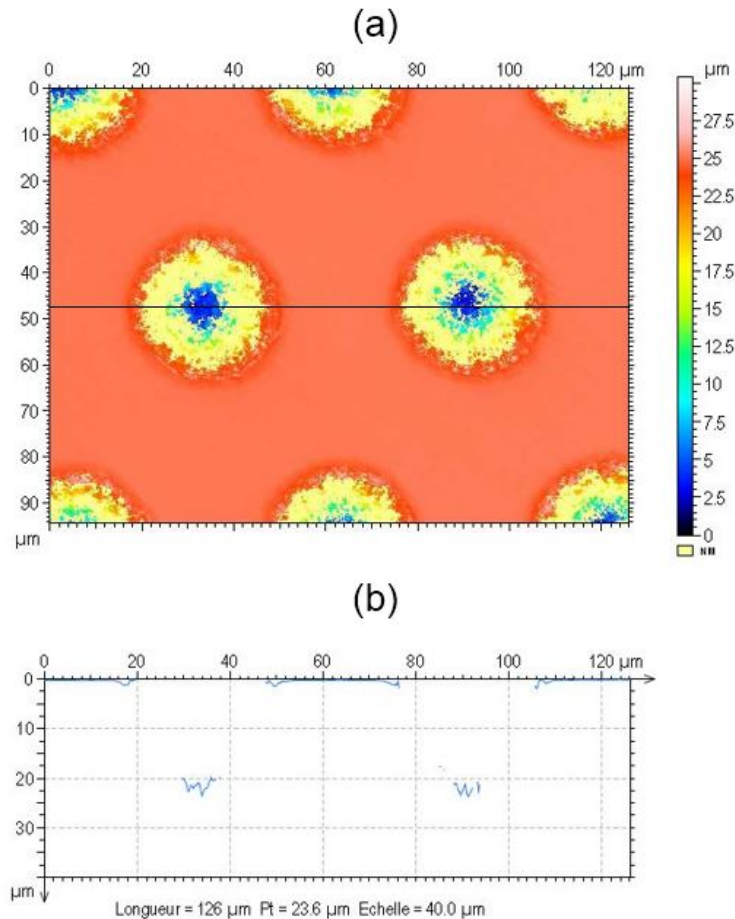


FIGURE 2.7 – (a) Cartographie d'une surface texturée comportant des cavités : de nombreux points sont non mesurés dans les pentes et dans le fond des cavités, (b) Profil passant par deux cavités et présentant des points non mesurés au niveau des pentes des cavités

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage consiste à balayer un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon. La collecte des électrons émis par la surface à l'aide de différents capteurs permet d'observer la morphologie de cette surface [85]. Le microscope électronique à balayage utilisé pour effectuer la plupart des caractérisations morphologiques est un microscope Tescan modèle Mira 3. L'échantillon d'intérêt est inséré dans la chambre du microscope. Différents capteurs sont disposés dans cette chambre. Le faisceau d'électron est généré en haut de la colonne du microscope. Les électrons sont émis par l'application d'un champ électrique à une pointe de tungstène. L'utilisation de lentilles électromagnétiques permet d'accélérer et de mettre en forme le faisceau d'électrons dans la colonne (voir Figure 2.8). L'énergie des électrons est généralement comprise entre 2 et 30 keV et le diamètre du faisceau d'électrons est généralement compris entre 5 et 15 nm.

Grâce à une plateforme porte-échantillon mobile, il est généralement possible d'incliner l'échantillon étudié afin d'observer sa morphologie de surface sous un angle particulier.

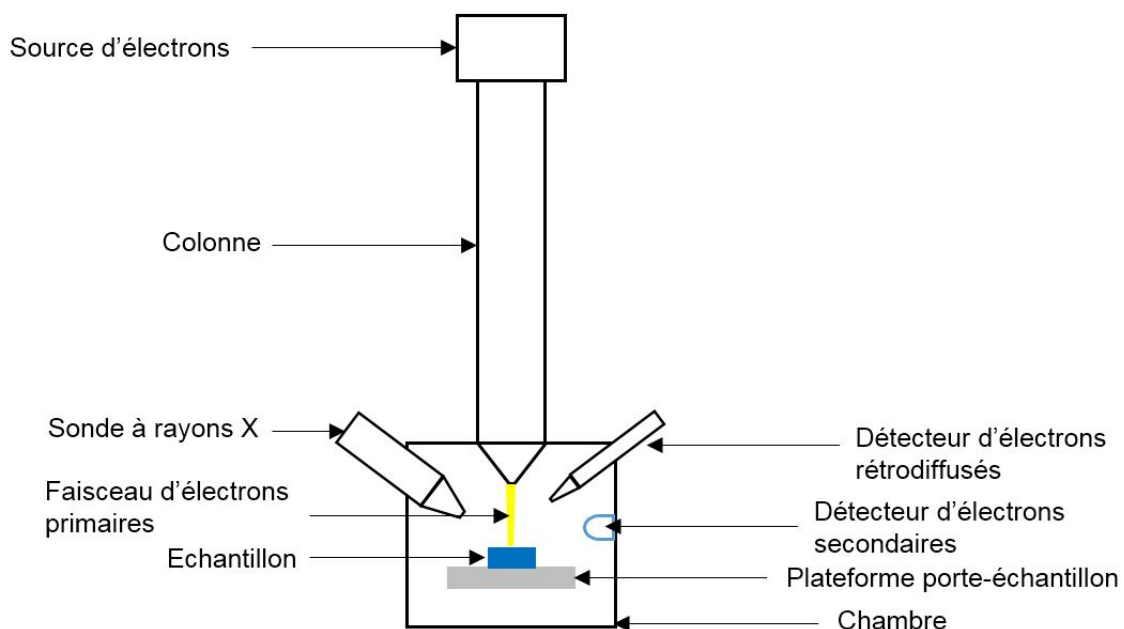


FIGURE 2.8 – Schéma d'un microscope électronique à balayage

Le bombardement de la surface d'intérêt par le faisceau d'électrons provoque différents phénomènes physiques menant à l'émission de diverses particules et rayonnements de la part du matériau bombardé. On s'intéresse en particulier à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger et de rayons X (voir Figure 2.9). Les électrons secondaires provenant d'une profondeur de quelques nanomètres sont arrachés au matériau par les électrons primaires (faisceau incident). Les électrons secondaires sont captés par un détecteur spécifique et permettent donc d'imager la morphologie de la surface du matériau. Un autre détecteur permet de capter les électrons rétrodiffusés. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires ayant subi un choc élastique avec un atome du matériau et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'incidence. Ils proviennent d'une profondeur d'environ 100 nm. Ces électrons peuvent donner une information sur la topographie de la surface ou bien sur le poids atomique des éléments présents. Une troisième sonde permet de capter le rayonnement X émis par le matériau. Les rayons X proviennent d'une

profondeur allant jusqu'à quelques micromètres dans le matériau et sont utiles pour obtenir des informations sur la chimie de la surface. Cette technique est appelée spectroscopie par dispersion énergétique des rayons X (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy). Une description plus détaillée de cette technique d'analyse est donnée dans la section 2.6.3.

L'interaction du matériau avec le faisceau d'électrons primaires se fait dans un volume spécifique du matériau appelé « poire d'interaction ». La taille de cette poire d'interaction et de ses différentes sous-parties dépend, notamment, des masses atomiques des éléments constituant le matériau et de l'énergie des électrons primaires.

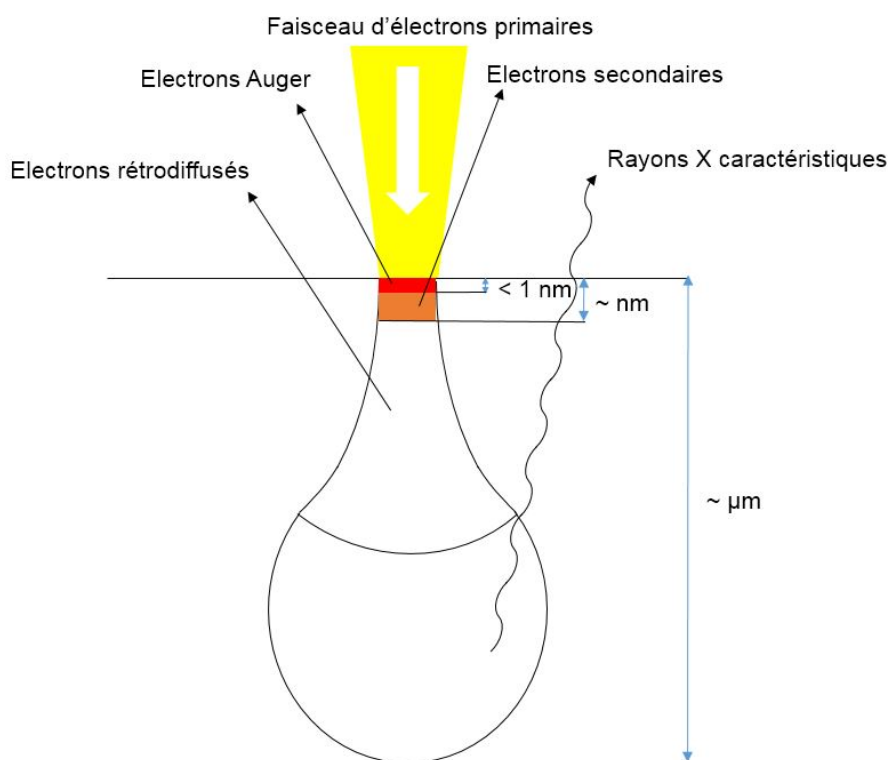


FIGURE 2.9 – Volume d'interaction résultant de l'exposition du matériau au faisceau d'électrons primaires [85]

Avantages et inconvénients

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie d'une surface avec une résolution latérale très faible de l'ordre de quelques nanomètres. La combinaison de cette technique à la spectroscopie par dispersion énergétique des rayons X offre la possibilité de faire des observations ciblées et précises.

Cependant, pour avoir une résolution latérale optimale, il est nécessaire d'avoir une surface électriquement conductrice afin d'évacuer les charges électriques superficielles générées par l'émission des différents électrons. La plupart des matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse sont électriquement isolants. Une fine couche métallique et conductrice de quelques nanomètres d'épaisseur a été déposée. Le dépôt de cette fine couche métallique a été effectué par pulvérisation cathodique d'un alliage or-palladium (AuPd).

Réalisation de coupes transversales par faisceau d'ions (FIB)

Certains équipements de microscopie électronique disposent d'un faisceau d'ions permettant d'ablater une partie de la surface d'intérêt. L'ablation réalisée permet d'observer une coupe transversale de l'échantillon par inclinaison de ce dernier. On parle alors de coupe FIB (*Focus Ion Beam*). L'ablation du matériau se fait généralement à l'aide d'un faisceau d'ions gallium et en ayant déposé au préalable une couche protectrice de platine. Les coupes FIB ont été réalisés à l'EquipEx Manutech-USD. Le microscope électronique à balayage utilisé pour effectuer les coupes FIB est un microscope FEI modèle Dual Beam HELIOS 600i équipé d'une source d'ions gallium. Les matériaux ablatés étant des matériaux carbonés, un gaz réactif (le gaz SCE, Selective Carbon Etching) a été utilisé afin d'accélérer le processus d'ablation.

2.5.3 Mesure d'épaisseur de couche

La mesure de l'épaisseur des revêtements déposés a été effectuée par deux méthodes différentes. Ces mesures ont été effectuées sur les lames de verre et les plaquettes d'acier M2 qui ont été insérées dans l'enceinte avec les échantillons de PEEK à revêtir. Préalablement à leur insertion dans l'enceinte de dépôt, les lames de verre sont partiellement recouvertes d'encre de marqueur. Ainsi après un passage dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol, le revêtement ayant été déposé sur les parties recouvertes d'encre est éliminé. On peut alors procéder à une mesure de hauteur de marche entre les parties revêtues et non revêtues de la lame de verre à l'aide d'un profilomètre tactile. Des plaquettes d'acier M2 sont aussi insérées dans l'enceinte avec les échantillons de PEEK à revêtir. Après revêtement, les plaquettes d'acier M2 subissent un calotest : une bille en acier de diamètre connu est mise en rotation contre la plaquette revêtue pendant qu'une solution de diamant polycristallin est ajoutée dans le contact provoquant l'abrasion rapide du revêtement (voir Figure 2.10)

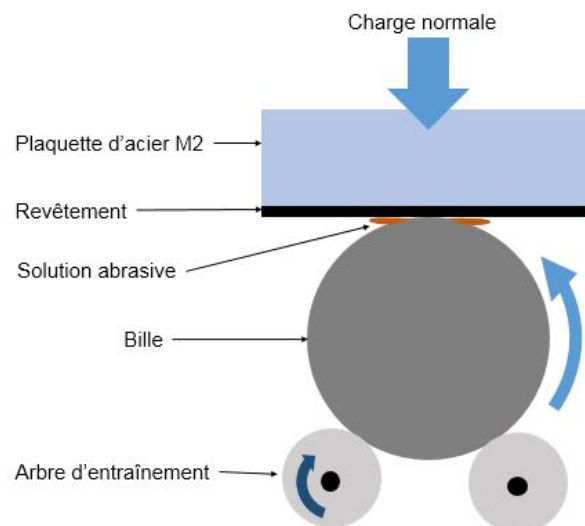


FIGURE 2.10 – Schéma de principe du fonctionnement du calotest

Un cratère se forme progressivement dans le revêtement. Le test est arrêté lorsque le substrat est révélé. L'observation au microscope optique de la trace d'usure ainsi créée permet d'estimer l'épaisseur du revêtement ou les épaisseurs des différentes couches dans le cas d'un empilement. En effet, en connaissant le diamètre Φ de la bille utilisée pour réaliser le calotest et en mesurant le diamètre externe D_{ext} et le diamètre interne D_{int} de la ou des couronnes sur une observation au microscope optique (voir exemple en Figure 2.11), on peut déterminer

l'épaisseur du revêtement e ou les épaisseurs respectives des différentes couches grâce à la formule 2.5 suivante :

$$e = \frac{(D_{ext} - D_{int})(D_{ext} + D_{int})}{4\Phi} \quad (2.5)$$

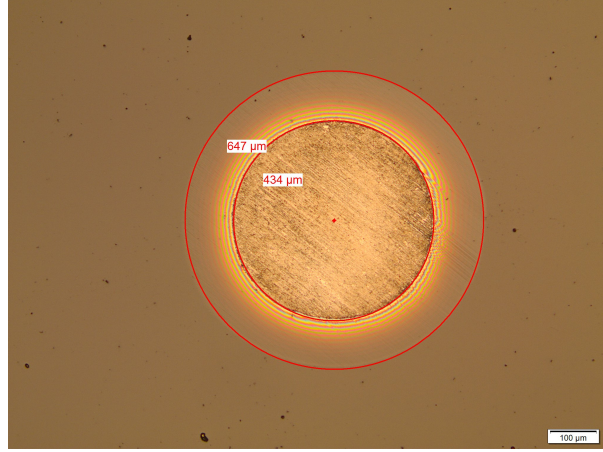


FIGURE 2.11 – Observation au microscope optique d'un cratère résultant d'un calotest, la mesure des diamètres intérieur et extérieur de la couronne permet de déterminer l'épaisseur du revêtement

2.6 Caractérisations physico-chimiques

2.6.1 Mouillage

Le comportement au mouillage d'une surface, c'est-à-dire la manière dont s'étale une goutte de liquide sur une surface donnée, procure des informations quant à la physico-chimie de cette dernière. En effet, en réalisant des mesures d'angle de contact de plusieurs liquides sur une même surface et en connaissant les valeurs des composantes polaires et dispersives des tensions superficielles des liquides utilisés, il est possible d'évaluer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du matériau étudié [86]. Afin de déterminer les composantes polaires et dispersives des différents revêtements déposés sur PEEK, des mesures d'angle de contact statique pour l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre (DSA 30, Brucker) (voir Figure 2.12(a)). Le banc de mouillage utilisé est équipé d'un piston motorisé permettant de contrôler précisément le volume des gouttes déposées. Les gouttes sont observées par rétroéclairage à l'aide d'une lampe et d'un capteur CCD (Figure 2.12(b)). La détection de l'enveloppe de la goutte et l'indication de la localisation de la ligne de base de la goutte par l'utilisateur permettent de tracer les tangentes au niveau des points triples et ainsi de déterminer les angles de contact gauche θ_g et droit θ_d (Figure 2.12). Dans la pratique, c'est l'angle de contact moyen des angles de contact gauche et droit θ qui est utilisé. Le volume des gouttes a été ajusté de manière à ce que la longueur caractéristique de la goutte (généralement son diamètre) soit inférieure à la longueur capillaire dudit liquide.

Les composantes polaires γ_l^p et dispersives γ_l^d des tensions superficielles des liquides utilisés sont données dans le tableau 2.4. Le tableau 2.4 fournit aussi le volume des gouttes réalisées.

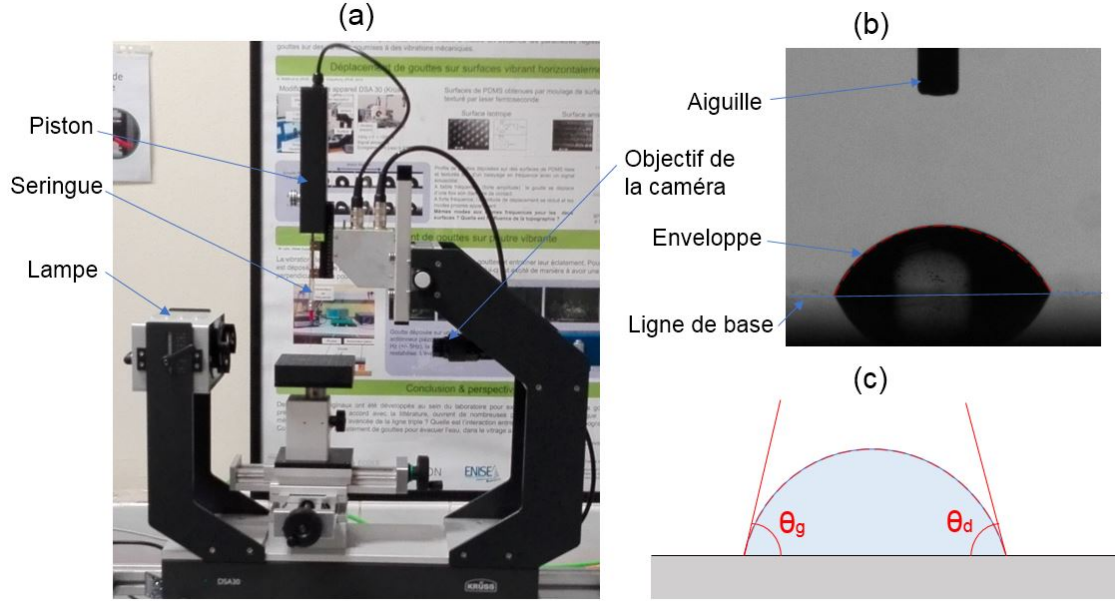


FIGURE 2.12 – (a) Photographie du goniomètre banc de mouillage DSA 30, (b) observation d'une goutte d'eau par rétroéclairage, (c) détection de l'enveloppe de la goutte permettant le tracé des tangentes et la détermination des angles de contact gauche et droit

TABLE 2.4 – Les composantes polaires γ_l^p et dispersives γ_l^d des tensions superficielles des liquides utilisés et volumes des gouttes déposées

Liquide	Volume (μL)	γ_l^p (mN.m^{-1})	γ_l^d (mN.m^{-1})	γ_l (mN.m^{-1})
Eau	3	51	21,8	72,8
Ethylène glycol	3	16,8	30,9	47,7
Diiodométhane	1,5	0	50,8	50,8

La méthode de Owens-Wendt [86] a été utilisée afin d'estimer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface. L'équation principale 2.6 utilisée dans cette méthode (équation de Owens-Wendt) est obtenue à partir des équations de Young-Dupré et de Fowkes et donnée ci-dessous :

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (2.6)$$

avec γ_{lv} l'énergie interfaciale liquide-vapeur, γ_s^d et γ_s^p les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface du solide considéré.

En divisant l'équation précédente par le terme $2\gamma_l^d$, on obtient :

$$\frac{\gamma_{lv}(1 + \cos \theta)}{2\gamma_l^d} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2.7)$$

Ensuite, en posant $y = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos \theta)}{2\gamma_l^d}$ et $x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$, on obtient l'équation :

$$y = \sqrt{\gamma_s^p} x + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2.8)$$

En réalisant les mesures d'angle de contact pour les trois liquides utilisés, on obtient trois couples de données (x, y). Ces trois couples de données sont utilisés pour effectuer une régression linéaire $y = ax + b$ (voir Figure 2.13). Les coefficients a et b permettent d'estimer les composantes polaire et dispersive du solide grâce aux relations : $\gamma_s^p = a^2$ et $\gamma_s^d = b^2$.

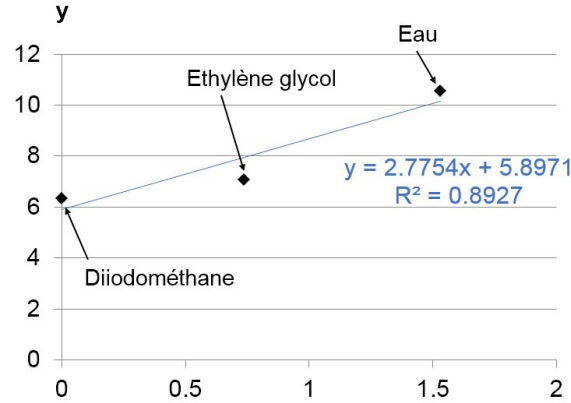


FIGURE 2.13 – Régression linéaire calculée à partir des trois couples (x,y) obtenus pour l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane

La relation de Fowkes 2.9 permet de déduire l'énergie de surface totale γ_s :

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2.9)$$

2.6.2 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry), permet d'obtenir des informations sur la composition chimique d'une surface. Cette technique consiste à soumettre la surface d'intérêt à un rayonnement X et à collecter les photoélectrons émis en réponse par la surface [87, 88] (voir Figure 2.14). Le collecteur d'électrons permet de trier et compter les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Le faisceau de rayons X a un diamètre d'environ 50 μm après focalisation. Les rayons X sont générés à partir d'une source d'aluminium monochromatée permettant d'obtenir des photons X d'énergie égale à 1486.7 eV.

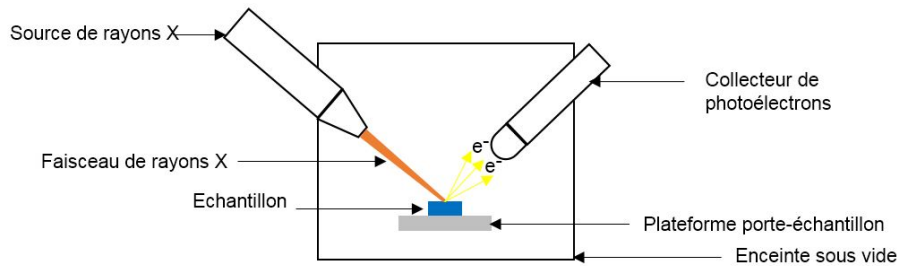


FIGURE 2.14 – Schéma d'une enceinte permettant d'effectuer des analyses XPS

Les photons X ont une énergie suffisamment élevée pour arracher des électrons à la surface du matériau. Ces électrons sont appelés photoélectrons. Les photoélectrons émis ont une énergie cinétique E_c déterminée et égale à l'énergie des photons X incidents $h\nu$ à laquelle il faut soustraire l'énergie du niveau électronique duquel les électrons proviennent (énergie de liaison E_l).

$$E_c = h\nu - E_l \quad (2.10)$$

Dans la pratique, le spectre correspond à un nombre de coups en fonction de l'énergie de liaison des éléments chimiques présents. Les différentes raies correspondent alors aux énergies des niveaux de cœur des atomes présents. Or, les énergies des niveaux électroniques sont uniques à un élément chimique et il est donc possible de déterminer la composition chimique de la surface. Les photoélectrons proviennent des premiers nanomètres de la surface du matériau ce qui fait de cette technique une technique d'analyse d'extrême surface. Cette technique permet de détecter tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène. Les analyses XPS permettent aussi de déterminer la composition chimique des matériaux étudiés en comparant l'intensité des pics du spectre obtenu.

En ayant une résolution suffisante sur l'énergie cinétique des photoélectrons collectés, il est possible de déduire l'environnement chimique d'un atome, c'est-à-dire les liaisons chimiques entre l'atome considéré et ses voisins, et de quantifier le pourcentage des différentes liaisons chimiques impliquant cet atome. En effet, les énergies des niveaux électroniques peuvent être légèrement modifiées par les liaisons chimiques entre l'atome et ses voisins. Les raies se trouvent alors élargies et/ou décalées : on parle de déplacement chimique. Une déconvolution des raies du spectre permet alors de quantifier les contributions des différentes liaisons chimiques.

Lors de l'analyse par XPS de surfaces isolantes, l'émission des photoélectrons génère l'apparition de charges à la surface du matériau. Ces charges modifient alors l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la suite et cela a pour conséquence de décaler de quelques électrons-volts les raies du spectre obtenu. Un recentrage de la raie 1s du carbone permet d'éliminer cet effet.

Application aux revêtements DLC

Les analyses XPS sont très souvent utilisés pour caractériser la microstructure des matériaux carbonés et en particulier celle des revêtements DLC [43, 59, 89, 90] et estimer les proportions de carbone hybridé sp^3 et de carbone hybridé sp^2 . Les revêtements DLC étant des matériaux isolants, le pic 1s du carbone a été recentré sur la valeur 284.6 eV.

Deux méthodes sont utilisées pour estimer les proportions de carbone hybridé sp^3 et de carbone hybridé sp^2 . La première est basée sur la déconvolution du pic 1s du carbone et la seconde sur la dérivée des pics Auger KLL du carbone.

La déconvolution du pic 1s du carbone consiste à séparer les contributions du carbone hybridé sp^3 dans les liaisons C–C, du carbone hybridé sp^2 dans les liaisons C=C et éventuellement du carbone formant des liaisons avec d'autres éléments tels que l'oxygène. La Figure 2.15 donne un exemple d'une déconvolution du pic C1s d'un revêtement DLC obtenu par Kaczorowski *et al.* [58].

Les pics C1s des revêtements étudiés ont été déconvolués en trois contributions : une contribution provenant du carbone hybridé sp^2 dans les liaisons C=C, une contribution provenant du carbone hybridé sp^3 dans les liaisons C–C et une contribution du carbone provenant des liaisons C–O. Les trois contributions ont été modélisées par des fonctions de Gauss-Lorentz centrées à 284,5, 285,3 et 286,1 eV, respectivement. Les pourcentages des différentes contributions au pic C1s sont calculés. Le rapport de la contribution du carbone hybridé sp^3 au pic C1s et de la contribution du carbone hybridé sp^2 au pic C1s est alors calculé. Avant de procéder à la déconvolution du pic C1s, il est usuel de soustraire le bruit de fond (*background*)

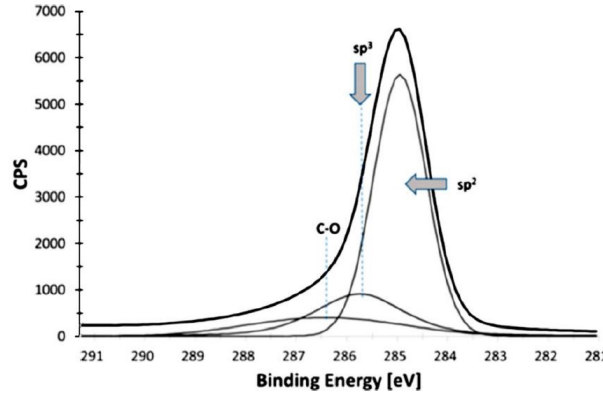


FIGURE 2.15 – Exemple de spectre du pic C1s d'un revêtement DLC. Le pic C1s présenté a été déconvolué en trois contributions : une contribution relative au carbone hybridé sp^3 , une autre relative au carbone hybridé sp^2 et une dernière relative au carbone impliqué dans les liaisons C–O [58]

du spectre. Un *background* de type Shirley a été soustrait avant la déconvolution du pic C1s [91]. Cette méthode d'estimation des taux de carbone hybridé sp^3 et de carbone hybridé sp^2 est sujette à controverse. En effet, elle est qualifiée d'inadéquate pour estimer les proportions de carbone hybridé sp^3 et de carbone hybridé sp^2 par certains auteurs [89] car la résolution de l'XPS ne permet pas de distinguer convenablement les pics du carbone hybridé sp^2 et du carbone hybridé sp^3 (ces derniers ne sont espacés que de 0,8 eV alors que la résolution de l'XPS est d'environ 0,5 eV).

La seconde méthode s'intéresse aux pics Auger KLL du carbone. Plus précisément, la dérivée première du spectre Auger C_{KLL} est calculée afin de relever le paramètre D. Ce paramètre D est défini comme la différence d'énergie séparant le maximum et le minimum du spectre dérivé du spectre Auger C_{KLL} [89, 90]. La Figure 2.16(a) représente les paramètres D du graphite et du diamant. Le paramètre D est utilisé pour estimer la proportion de carbone hybridé sp^2 dans les matériaux carbonés. En effet, il existe une relation linéaire entre le pourcentage de carbone hybridé sp^2 et le paramètre D [89, 90]. Cette relation linéaire est présentée en Figure 2.16(b).

2.6.3 Spectrométrie par dispersion énergétique des rayons X

La spectrométrie par dispersion énergétique des rayons X (EDX, Energy Dispersion X-ray Spectrometry) consiste à collecter les rayons X émis par un matériau suite à son exposition à un faisceau d'électrons. Les rayons X sont émis par le réarrangement des électrons du matériau. Plus précisément, les lacunes créées par l'émission des électrons secondaires (Figure 2.6.3(b)) (provoqué par le bombardement des électrons primaires, cf Figure 2.6.3(a)) sont comblées par des électrons provenant de niveaux électroniques de plus haute énergie (Figure 2.17(c)). Ce changement de niveaux électroniques crée un excédent d'énergie qui est émis sous forme d'un photon X (Figure 2.6.3(d)). L'énergie du photon émis est égale à la différence d'énergie des deux niveaux électroniques mis en jeu par la relation suivante :

$$h\nu = E_m - E_n \quad (2.11)$$

avec $E_m > E_n$

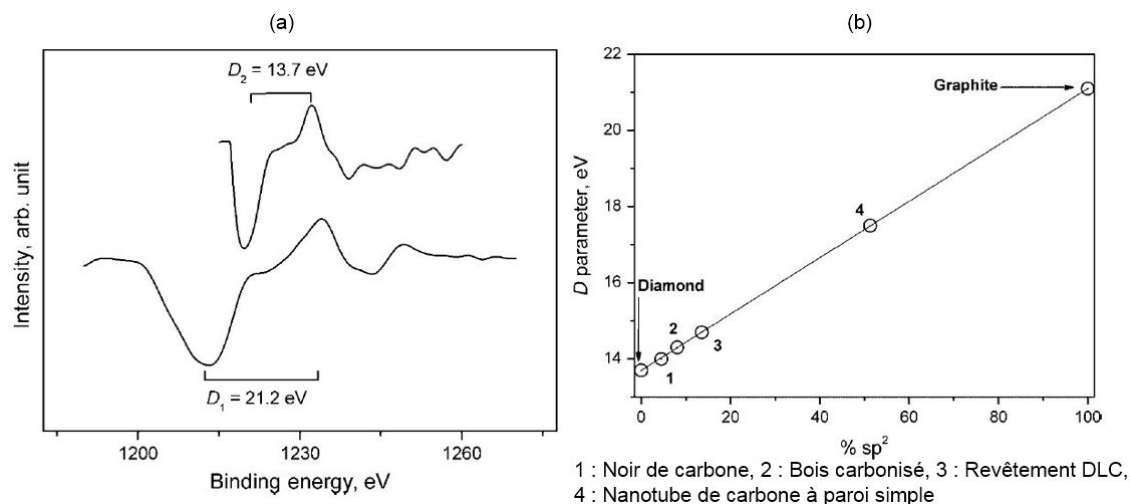


FIGURE 2.16 – (a) Spectres Auger C_{KLL} du graphite et du diamant sur lesquels sont représentés leurs paramètres D respectifs D₁ et D₂ [90], (b) Evolution linéaire du paramètre D en fonction du taux de carbone hybridé sp² présent dans le matériau. Cette évolution linéaire permet d'estimer le taux de carbone hybridé sp² à partir du paramètre D

Les énergies des niveaux électroniques étant uniques à un élément chimique, il est possible de déterminer la composition chimique du volume d'émission des rayons X [92]. Il est possible de mener des analyses ponctuelles en excitant seulement une partie de la surface du matériau d'intérêt correspondant à la taille du faisceau d'électrons primaires. Les photons X proviennent d'un volume d'excitation de quelques micromètres cube et dont la taille exacte dépend, notamment, de l'énergie des électrons primaires et de la nature des éléments chimiques du matériau [85]. Ce volume d'excitation est appelé « poire d'interaction » (voir Figure 2.9 section 2.8). Pour procéder à une analyse EDX ponctuelle, on relève le nombre de coups, c'est-à-dire le nombre de photons parvenant jusqu'au détecteur, en fonction de l'énergie des photons. En balayant le faisceau électronique à la surface du matériau et en fixant un seuil limite de détection, il est possible de faire une cartographie des éléments chimiques présents dans la zone balayée.

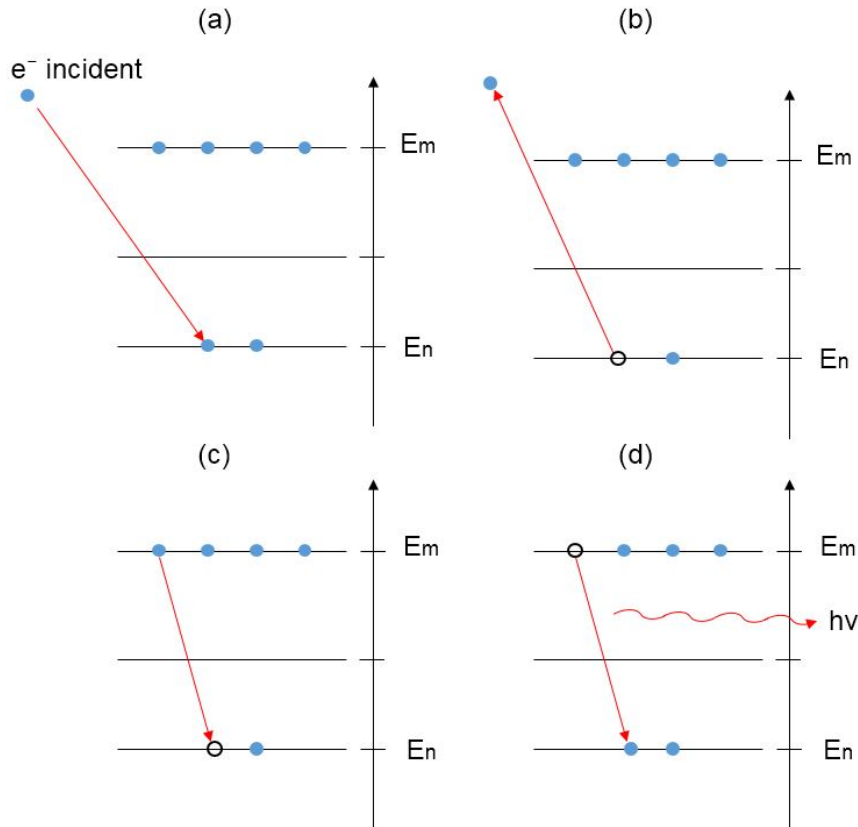


FIGURE 2.17 – Principe d’émission des rayons X induits par un faisceau d’électrons : (a) un électron incident arrache un électron d’énergie E_n , (b) l’arrachement de l’électron laisse une lacune, (c) un électron provenant d’un niveau électronique d’énergie supérieure E_m vient combler cette lacune (d) l’excédent d’énergie est émis sous la forme d’un photon d’énergie $h\nu$

2.6.4 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman consiste à irradier un matériau à l’aide d’une lumière monochromatique afin de collecter les photons diffusés dont la fréquence a été modifiée suite à leur interaction avec le matériau irradié. Plus précisément, lorsqu’un matériau est soumis à un rayonnement lumineux monochromatique, la majeure partie de la lumière diffusée l’est sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Une très petite partie de la lumière diffusée voit sa fréquence être modifiée à la suite d’interactions avec le matériau. Ce phénomène est appelé effet Raman. L’effet Raman résulte de l’interaction de la lumière incidente avec le matériau provoquant la mise en vibration de certaines molécules et un décalage de fréquence de la lumière diffusée [93].

La spectrométrie Raman s’intéresse à l’intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence de fréquence existant entre la lumière incidente et la lumière diffusée avec changement de fréquence (décalage Raman). Dans la pratique, le nombre d’onde est préféré à la fréquence pour décrire le décalage de fréquence existant entre la lumière incidente et la lumière diffusée. La lumière monochromatique est généralement générée à l’aide d’un laser. Un système de mise en forme permet d’obtenir un faisceau laser dont le diamètre est d’environ $1\ \mu\text{m}$. La résolution spatiale de la spectrométrie Raman est alors de l’ordre du micromètre [93]. Un pic ou une bande sur un spectre Raman est caractérisé par :

- sa position exprimée en cm^{-1} et qui peut être reliée à la fréquence d’un mode de vibration,

- son intensité qui dépend du nombre de molécules diffusantes et du mode de vibration,
- sa largeur exprimée en cm^{-1} .

Application aux revêtements DLC

La spectrométrie Raman est couramment utilisée pour caractériser la microstructure des revêtements DLC [43, 59, 94]. L'acquisition du spectre Raman est généralement effectuée entre 800 et 2000 cm^{-1} . Dans cette fenêtre d'acquisition, les revêtements DLC présentent deux bandes caractéristiques : les bandes G et D. La bande G correspond au mode de vibration d'étirement entre deux atomes de carbone hybridés sp^2 (à la fois dans les chaînes $\text{C}=\text{C}$ et les cycles aromatiques). La bande D correspond au mode de vibration dit de « respiration » des cycles aromatiques formés par les atomes de carbone hybridés sp^2 (Figure 2.18). Les bandes G et D se situent respectivement à environ 1560 et 1360 cm^{-1} .

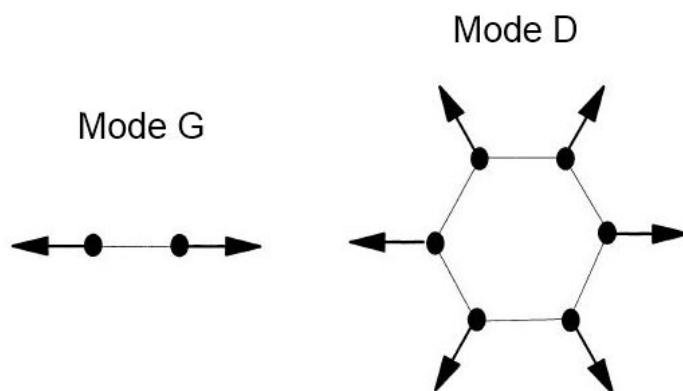


FIGURE 2.18 – Modes de vibration G et D : le mode G correspond à la vibration d'étirement des liaisons entre les atomes de carbone hybridés sp^2 et le mode D correspond à la vibration dite de « respiration » des cycles aromatiques formés par les atomes de carbone hybridés sp^2

La Figure 2.19 présente un exemple de spectre Raman obtenu pour un revêtement DLC déposé par PACVD [95]. Les bandes G et D se chevauchent et il est nécessaire de procéder à une déconvolution des bandes G et D. Les bandes G et D sont déconvoluées à l'aide de fonctions gaussiennes ou de fonctions de Gauss-Lorentz [61, 94, 95]. Le rapport des intensités des bandes G et D et la position et la largeur à mi-hauteur de la bande G sont les trois paramètres les plus couramment utilisés pour décrire la structure des revêtements DLC.

D'autre part, selon la longueur d'onde d'excitation du laser utilisé, les revêtements DLC très hydrogénés peuvent être photoluminescents [94]. Cela se traduit par la présence d'un bruit de fond sur le spectre Raman obtenu qui peut être supprimé par *post* traitement.

Certains des revêtements DLC étudiés dans le cadre de cette thèse ont été analysés à l'aide d'un micro-spectromètre Raman LabRAM ARAMIS de HORIBA Jobin Yvon équipé d'un laser de longueur d'onde 442 nm et de puissance maximale égale à 3,1 mW. La plupart des spectres ont été acquis sur la plage 300 - 3800 cm^{-1} en moyennant trois fois le signal.

Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués sur la plage 1000 - 1800 cm^{-1} à l'aide de deux fonctions gaussiennes. Avant de procéder à cette déconvolution, le bruit de fond photoluminescent a été modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale de degré 5 et a été supprimé en utilisant l'algorithme décrit par Zhao *et al.* dans la référence [96].

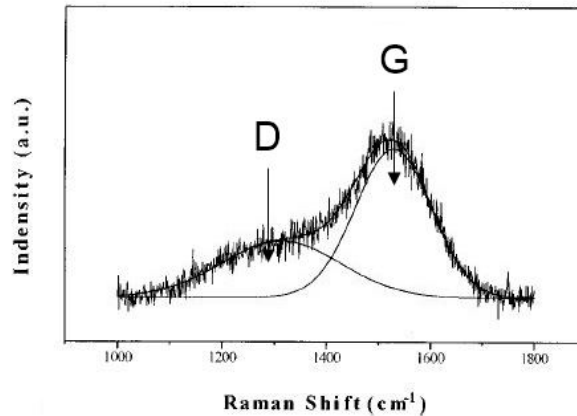


FIGURE 2.19 – Spectre Raman d'un revêtement DLC déposé par PACVD. Les bandes G et D ont été déconvoluées à l'aide de deux gaussiennes [95]

2.7 Caractérisations mécaniques

2.7.1 Test d'arrachement par traction

Le test d'arrachement par traction est utilisé afin d'évaluer l'adhérence entre un revêtement et le substrat sur lequel il est déposé. Ce test consiste à coller une pièce appelée « plot » sur le revêtement puis à appliquer une force de traction perpendiculairement à la surface afin d'arracher le revêtement (voir Figure 2.20). La force normale provoquant l'arrachement du revêtement est mesurée et l'observation des faciès de rupture permet d'identifier le type de rupture : adhésive ou cohésive.

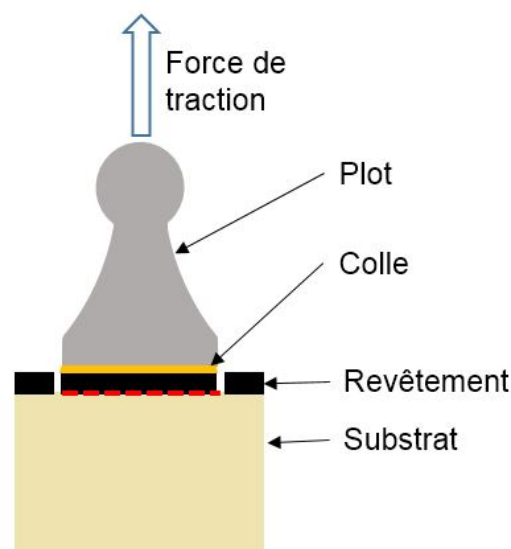


FIGURE 2.20 – Schéma d'un test d'arrachement par traction

Le dispositif utilisé pour réaliser ces tests d'arrachement est un Positest AT-M (DeFelsko Corporation). Des plots en aluminium de 10 millimètres de diamètre sont préparés à l'aide d'un papier abrasif avant d'être collés sur les échantillons revêtus. La colle utilisée est une colle

polyépoxyde bi-composant Araldite 2011. Un chauffage à 80°C pendant deux heures dans une étuve permet de s'assurer d'une réticulation complète de la colle. Le test d'arrachement est ensuite effectué au minimum 30 min après la sortie de l'étuve.

2.7.2 Test de résistance au rayage

Le test de résistance au rayage permet d'étudier la réponse d'un matériau à une sollicitation mécanique de frottement appliquée à l'aide d'une pointe indéformable. En particulier, le comportement au rayage des revêtements déposés sur PEEK peut donner une information sur l'adhérence entre le revêtement et le PEEK mais aussi sur la tenacité du revêtement.

Les pointes utilisées pour ces essais sont généralement des pointes coniques en diamant de type Rockwell C. Le rayon de courbure en extrémité de pointe ainsi que l'angle d'ouverture du cône peuvent varier. Le test de rayage est généralement effectué à charge normale constante ou à charge normale croissante. La force tangentielle résultant du frottement de la pointe est mesurée afin de calculer le coefficient de frottement associé [97]. De plus, la profondeur de pénétration de la pointe est également mesurée.

La réponse du matériau est évaluée par observation des rayures effectuées à l'aide d'un microscope optique. En particulier, la microscopie optique a été utilisée afin d'évaluer l'endommagement des différents revêtements déposés sur PEEK et déterminer les différents types d'endommagement subi par le revêtement lors de l'essai.

Les tests de résistance au rayage en mode charge normale constante ont été effectués sur un banc d'essai développé par Manutech-USD (plateforme P2M). Les tests de résistance au rayage en mode charge normale croissante ont été effectués sur un banc CSM scratch tester (CSM Instruments). Pour les deux modes de chargement, les tests de résistance au rayage sont effectués en utilisant une pointe Rockwell C ayant un rayon de courbure de 200 µm et un angle d'ouverture de 120°.

2.7.3 Mesure de contraintes internes par la méthode de Stoney

La mesure de contraintes résiduelles par la méthode de Stoney consiste à revêtir une éprouvette en forme de poutre et à mesurer la déflexion de la poutre causée par les contraintes résiduelles du revêtement. En effet, la présence de contraintes de compression ou de tension dans le revêtement génère, respectivement, des contraintes de tension ou de compression dans le substrat à proximité de l'interface provoquant une flexion ou une déflexion de la poutre (voir Figure 2.21) [98].

Les contraintes internes s'expriment par la formule de Stoney 2.12 [98] donnée ci-dessous :

$$\sigma_{int} = -\frac{\Delta c}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{h_s^2}{h_r} \quad (2.12)$$

où Δc est la différence de courbure de la poutre avant et après dépôt du revêtement, E_s et ν_s sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du substrat et h_s et h_r sont respectivement les épaisseurs du substrat et du revêtement.

L'utilisation de cette formule suppose que :

- les déformations du substrat et du revêtement sont infinitésimales
- l'épaisseur du revêtement est très faible devant l'épaisseur du substrat, elle-même très faible devant la longueur de la poutre

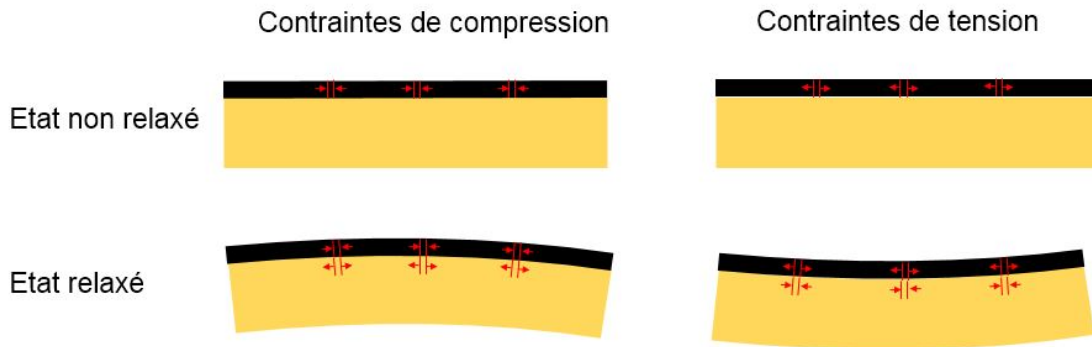


FIGURE 2.21 – Effet de contraintes internes de compression ou de traction sur la flexion ou la déflexion d’une poutre revêtue d’une couche mince

- le substrat et le revêtement sont homogènes et ont un comportement mécanique isotrope et élastique linéaire [99]

Dans la pratique, des éprouvettes de section carrée de 1 mm de côté et de longueur 20 mm ont été découpées à partir d’un échantillon de PEEK poli suivant le protocole décrit dans la section 2.2.1. La courbure de la poutre avant et après dépôt du revêtement est déterminée par la réalisation d’un relevé topographique effectué par interférométrie optique. La Figure 2.22 présente une poutre en PEEK revêtue d’un revêtement DLC sur les trois quarts de sa longueur.



FIGURE 2.22 – Éprouvette de section carrée de 1 mm de côté et de longueur 20 mm en PEEK et revêtue d’un revêtement diamond-like carbon

2.7.4 Mesures de dureté et module de Young par nanoindentation

La nanoindentation a été utilisée afin d’évaluer les propriétés mécaniques des revêtements déposés sur PEEK. Plus précisément, cette technique permet d’estimer la dureté ainsi que le module de Young d’un revêtement. La nanoindentation consiste à caractériser la réponse mécanique d’une surface lors de l’enfoncement d’une pointe en diamant dans cette celle-ci. Les pointes généralement utilisées pour ces expériences sont des pointes de type Vickers ou

Berkovich. La force normale L appliquée par la pointe sur la surface d'intérêt suit une courbe de chargement imposée pendant que l'enfoncement h de la pointe dans le matériau est mesuré.

La méthode de Oliver et Pharr [100, 101] est utilisée pour déterminer la dureté H et le module de Young E de la surface indentée. Cette méthode nécessite de connaître la fonction de forme de la pointe et la réalisation des courbes force-déplacement (L - h) et est décrite par les équations ci-après.

La dureté de la surface indentée est définie par la relation :

$$H = \frac{L}{A_p} \quad (2.13)$$

avec A_p l'aire projetée de la zone déformée plastiquement

Pour un indenteur pyramidal, on définit la profondeur de contact h_c par la relation suivante :

$$h_c = h - 0,75 \frac{L}{S} \quad (2.14)$$

Avec S la rigidité du contact au point de décharge sur la courbe force déplacement (voir Figure 2.23).

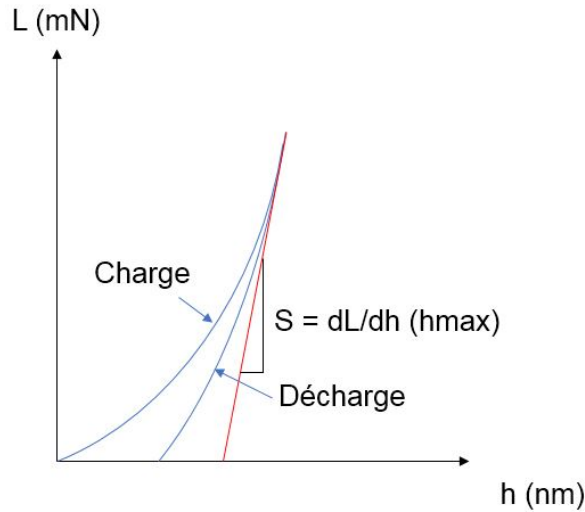


FIGURE 2.23 – Estimation de la rigidité du contact à partir d'un cycle de charge/décharge

Pour un contact plastique, le contact sous charge et la marque d'indentation après retrait de la charge ont la même aire projetée A_p . L'aire projetée A_p peut être exprimée comme une fonction de la profondeur de contact h_c car elle dépend de la forme de la pointe utilisée. Typiquement, A_p s'écrit sous la forme :

$$A_p = 24,5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2.15)$$

La réalisation de plusieurs indents sur une surface de silice fondue permet d'évaluer les coefficients C_1 à C_8 .

D'autre part, la rigidité du contact S peut être exprimée sous la forme suivante :

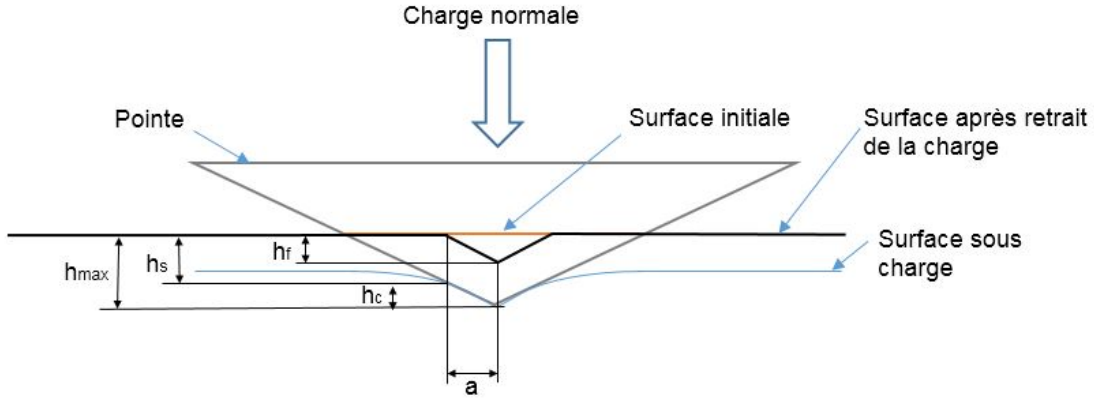


FIGURE 2.24 – Surface avant, pendant et après application d'une charge normale à l'aide d'un indenteur pyramidal [101]

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p} \quad (2.16)$$

avec E_r le module de Young réduit du contact pointe-échantillon et β un coefficient dépendant de la forme de la pointe choisie. Le module de Young réduit E_r s'exprime :

$$E_r = \left(\frac{1 - \nu_{\text{pointe}}^2}{E_{\text{pointe}}} + \frac{1 - \nu^2}{E} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

Ainsi, la réalisation d'un cycle de charge/décharge et la mesure du triplet (h , L , S) permettent de calculer successivement la profondeur du contact h_c , l'aire projetée A_p et le module de Young réduit E_r et enfin la dureté H et le module de Young E .

En faisant osciller la pointe à une faible amplitude lors de son enfoncement dans le matériau, il est possible d'évaluer la dureté et le module de Young pour différents enfoncements et ainsi déterminer si les propriétés mécaniques du matériau en surface diffèrent beaucoup des propriétés volumiques de ce dernier. Ce mode de mesure est appelé mesure continue de rigidité (CSM, continuous stiffness measurement) car, lors de son enfoncement dans le matériau, la pointe réalise une série de charge/décharge qui permet de calculer la rigidité pour différents enfoncements.

En particulier, ce mode est très utilisé pour estimer la dureté et le module de Young des couches minces [101]. La mesure de l'évolution de la dureté d'un matériau revêtu en fonction de la profondeur d'indentation permet d'estimer la dureté du revêtement. Cela est généralement réalisé en utilisant un modèle de comportement mécanique tel que le modèle de Bhattacharya [102, 103] qui décrit l'évolution de la dureté d'un matériau mou revêtu d'une couche dure en fonction de la profondeur de contact. De manière similaire, la mesure de l'évolution du module de Young en fonction de la profondeur d'indentation permet d'estimer le module de Young du revêtement en utilisant un modèle comportement mécanique tel que le modèle de Bhusan qui décrit l'évolution du module de Young d'un matériau revêtu en fonction de la profondeur de contact [103, 104]. L'optimisation des paramètres du modèle permet d'épouser au mieux les données expérimentales.

Les pointes utilisées en nanoindentation ont en réalité une extrémité arrondie. Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est de l'ordre de cinquante à plusieurs centaines de

nanomètres. De plus, la rugosité de la surface d'intérêt modifie les mesures effectuées pour des profondeurs de pénétration très faibles. Ainsi, les mesures effectuées pour des profondeurs de pénétration inférieures à 100 nm ne sont pas fiables et sont négligées pour l'estimation de la dureté et du module de Young [101, 105].

Le nanoindenteur utilisé est un indenteur instrumenté de Advanced Surface Mechanics modèle Universal Nanomechanical Tester équipé d'une pointe Vickers. Les modèles de Bhattacharya [102] et de Bhusan [104] ont été utilisés pour estimer respectivement la dureté et le module de Young des revêtements déposés sur PEEK. Cependant, les modèles de Bhattacharya et de Bhusan ne décrivent correctement l'évolution de la dureté et du module de Young que pour une partie des revêtements déposés. Il a donc été décidé de considérer que le module de Young et la dureté des revêtements sont égaux aux valeurs du module de Young et de la dureté mesurées pour un enfoncement égal à cent nanomètres.

2.8 Caractérisations tribologiques

2.8.1 Présentation du tribomètre

Les caractérisations tribologiques ont été réalisées à l'aide d'un tribomètre à mouvement rectiligne alternatif (voir Figure 2.25) en configuration bille/plan. L'échantillon plan est placé dans un porte-échantillon permettant d'immerger l'échantillon dans un liquide et ainsi réaliser l'essai tribologique dans le milieu lubrifié souhaité. La bille est montée dans un porte-bille lui-même fixé à un bras permettant d'appliquer la force normale. La force normale est appliquée sur la bille via l'utilisation d'un moteur électrique. Ce moteur est relié à une vis sans fin permettant de mettre en mouvement le bras sur lequel est monté le porte-bille. La force normale est mesurée grâce à un capteur à jauges de déformation situé sous la platine. Ce capteur mesure la force normale appliquée par la bille sur le plan et permet ainsi de générer une rétroaction sur le déplacement verticale de la bille dans le but de garder un effort normal constant.

Un actionneur linéaire permet de donner un mouvement horizontal à la bille. La position horizontale de la bille est asservie de manière à obtenir un déplacement alternatif de forme sinusoïdale d'amplitude et de fréquence souhaitées. La force tangentielle est mesurée à l'aide d'un capteur piézoélectrique situé sous la platine. Plus précisément, ce capteur piézoélectrique mesure la déformation d'un système à lames flexibles situées aux extrémités de la platine et ayant une raideur connue.

La présence de cartouches chauffantes insérées dans la platine, d'un thermocouple et d'un régulateur de température permet d'effectuer des essais tribologiques à une température fixée par l'utilisateur.

2.8.2 Acquisition et traitement des données

Le déplacement, la force normale ainsi que la force tangentielle sont enregistrés au cours du temps. Pour les essais tribologiques effectués, la fréquence d'acquisition a été fixée à 1 kHz et seul un cycle sur dix a été enregistré afin de limiter la taille des fichiers créés.

Les données des forces normale et tangentielle sont filtrées numériquement à l'aide d'un filtre passe bas Butterworth d'ordre 2 et de fréquence de coupure égale à 30 Hz afin d'éliminer le bruit de mesure (Figures 2.26(a) et (b)). Le capteur de force tangentielle étant de type piézoélectrique, celui-ci dérive au cours de temps. La correction de cette dérive est effectuée

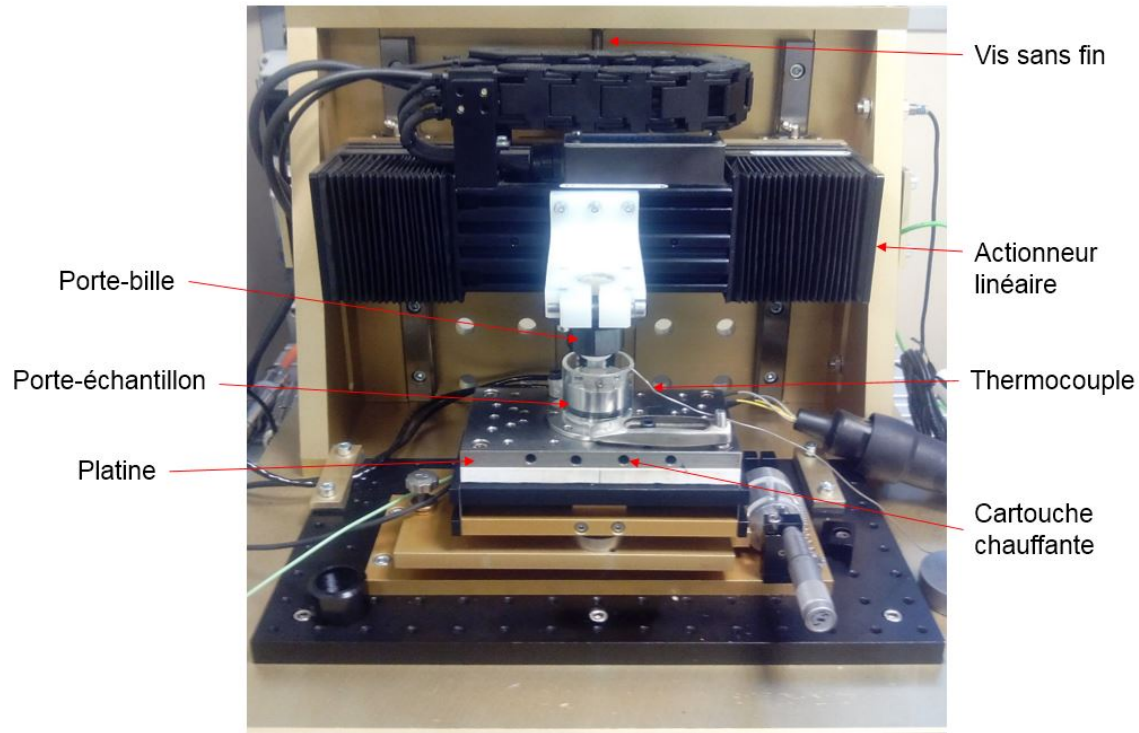


FIGURE 2.25 – Photographie du tribomètre à mouvement rectiligne alternatif

de la manière suivante : pour chaque cycle, la moyenne de la force tangentielle est calculée puis soustraite à chaque valeur de telle sorte à recentrer le signal (Figure 2.26(c)).

Après avoir effectué ces deux opérations :

- les cycles de frottement représentant la force tangentielle en fonction du déplacement de la bille sont tracés (Figure 2.26(d)),
- l'énergie dissipée par frottement par cycle, correspondant à l'aire des buches de frottement, est calculée,
- et le coefficient de frottement instantané est calculé.

Le coefficient de frottement instantané s'annule deux fois par cycle car la force tangentielle change de direction lors du mouvement alternatif imposé. Un coefficient de frottement instantané lissé est calculé à partir de la force tangentielle lissée grâce à une méthode de lissage robuste (Figure 2.26(e)). Ceci a pour but d'éliminer les pics où le coefficient de frottement s'annule. La moyenne du coefficient de frottement lissé est ensuite calculée sur un cycle et/ou sur la durée de l'essai.

2.8.3 Caractérisations après essai tribologique

Le relevé topographique et l'observation microscopique de la trace d'usure font partis des caractérisations classiques en tribologie. En particulier, le relevé topographique est réalisé par interférométrie optique (voir section 2.5.1) et traité à l'aide du logiciel Mountain Maps 7 de Digital Surf. Après avoir redressé la surface en supprimant une forme polynomiale de degré 2, le volume d'usure et la profondeur de la trace d'usure sont calculées. Dans le cas d'échantillons usés et texturés, un filtre gaussien robuste est appliqué à la surface avant d'effectuer le redressement de la surface. La longueur de coupure de ce filtre gaussien robuste est réglée de manière à découpler la forme (ou ondulation) de la trace d'usure et la rugosité liée à la texturation (voir Figure 2.27).

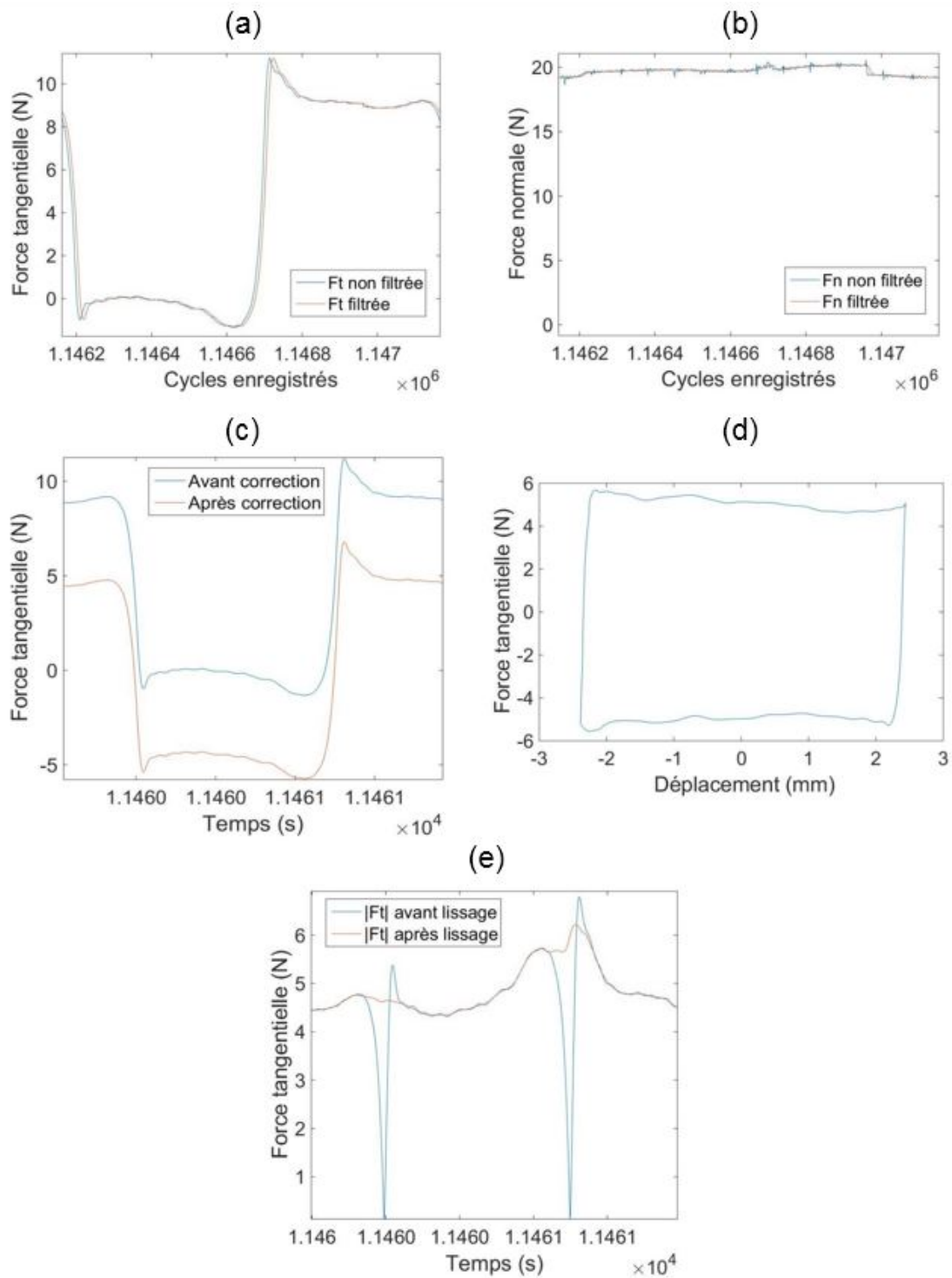


FIGURE 2.26 – Traitement des données mécaniques : (a) filtrage de la force tangentielle, (b) filtrage de la force normale, (c) correction de la dérive du capteur piézoélectrique, (d) représentation sous forme de cycles de frottement, (e) lissage de la force tangentielle par une méthode de lissage robuste

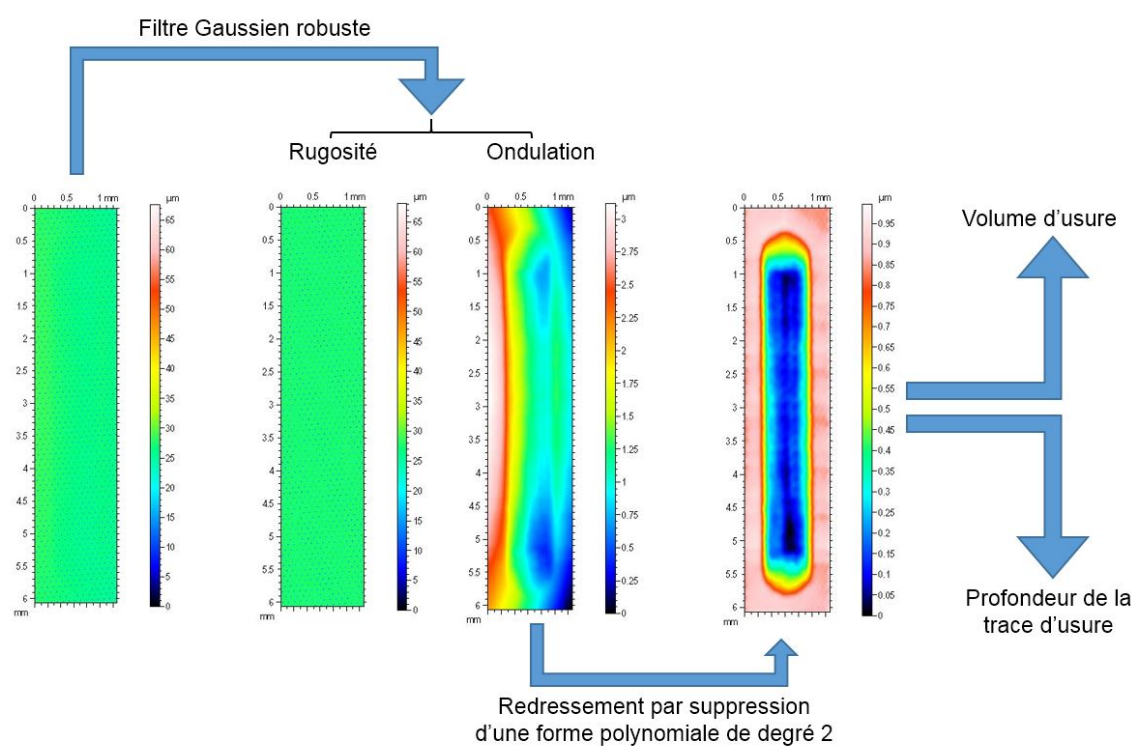


FIGURE 2.27 – Traitement des relevés topographiques des traces d'usure

Chapitre 3

Détermination d'un revêtement DLC performant sur PEEK lisse

Sommaire

2.1	Caractéristiques du PEEK utilisé	44
2.2	Polissage, nettoyage et préparation avant dépôt	44
2.2.1	Polissage du PEEK	44
2.2.2	Nettoyage après polissage	46
2.2.3	Préparation avant dépôt des revêtements	46
2.3	Réalisation des différents dépôts	46
2.3.1	Généralités sur les procédés utilisés	46
2.3.2	Activation par plasma	47
2.3.3	Dépôt d'une sous-couche métallique polarisante	47
2.3.4	Dépôt des différents revêtements DLC	48
2.4	Texturation par laser femtoseconde	49
2.5	Caractérisations morphologiques	51
2.5.1	Interférométrie optique	51
2.5.2	Microscopie électronique à balayage	55
2.5.3	Mesure d'épaisseur de couche	57
2.6	Caractérisations physico-chimiques	58
2.6.1	Mouillage	58
2.6.2	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	60
2.6.3	Spectrométrie par dispersion énergétique des rayons X	62
2.6.4	Spectrométrie Raman	64
2.7	Caractérisations mécaniques	66
2.7.1	Test d'arrachement par traction	66
2.7.2	Test de résistance au rayage	67
2.7.3	Mesure de contraintes internes par la méthode de Stoney	67
2.7.4	Mesures de dureté et module de Young par nanoindentation	68
2.8	Caractérisations tribologiques	71
2.8.1	Présentation du tribomètre	71
2.8.2	Acquisition et traitement des données	71
2.8.3	Caractérisations après essai tribologique	72

Dans ce chapitre, les différents revêtements DLC qui ont été déposés sur PEEK lisse sont détaillés. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ces revêtements DLC sont étudiées. En particulier, l'influence de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements est étudiée par des essais de mouillage, de rayage, de nanoindentation, contraintes résiduelles et d'adhérence. Toutes ces caractérisations ont été effectuées dans le but de sélectionner quatre revêtements afin que leurs performances tribologiques soient évaluées.

Les performances tribologiques des quatre revêtements DLC sélectionnés ont été évaluées dans deux milieux aqueux : le sérum bovin, simulant un environnement physiologique, et l'eau distillée. Enfin, l'évolution de l'adhérence de ces revêtements en fonction du temps a été caractérisée afin de sélectionner le revêtement DLC le plus performant en termes d'adhérence et de réduction de l'usure.

Une grande partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le journal scientifique à comité de lecture *Surface & Coatings Technology*. La référence complète de cette publication est : J. DUFILS, F. FAVERJON, C. HÉAU, C. DONNET, S. BENAYOUN et S. VALETTE. « Evaluation of a variety of a-C:H coatings on PEEK for biomedical implants ». *Surface & Coatings Technology* 313 (2017), p. 96-106.

3.1 Présentation et stabilité des différents revêtements réalisés sur PEEK

Les détails des procédés utilisés pour déposer les revêtements DLC sur PEEK sont donnés en section 2.3.

3.1.1 Description des revêtements

Le Tableau 3.1 résume la plupart des revêtements DLC déposés sur PEEK. Différents revêtements DLC ont été déposés sur PEEK revêtu ou non d'une couche de titane. Les revêtements DLC déposés sur PEEK revêtu au préalable d'une couche de titane ont été obtenus en appliquant une tension de polarisation comprise entre -50 et -400 V. L'influence de la tension de polarisation sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques est étudiée. Une tension de polarisation est appliquée au porte-substrat seulement dans le cas où le PEEK a été revêtu au préalable d'une couche de titane.

Deux revêtements ont été obtenus sans appliquer de tension de polarisation. L'un de ces deux revêtements présente une couche à gradient de composition SiCH et l'autre non.

3.1.2 Effet de la tension de polarisation sur la stabilité temporelle des revêtements

La tension de polarisation appliquée à la couche de Ti pendant le dépôt du revêtement a-C:H a une grande incidence sur la stabilité temporelle des revêtements réalisés. La Figure 3.1 présente des images des revêtements PLC avec ou sans SiCH et des revêtements a-C:H obtenus avec des tensions de polarisation variant entre -50 V et -400 V quelques jours après la sortie de l'enceinte. En effet, lorsque la tension de polarisation est inférieure à -100 V, le revêtement commence à délaminer spontanément. Plus la tension de polarisation est élevée, plus la zone délaminée est étendue.

TABLE 3.1 – Désignation et description des différents revêtements DLC déposés sur PEEK
(PLC : polymer-like carbon)

Nom	Sous-couche de titane	Couche à gradient de composition SiCH	Tension de polarisation (V)
PLC sans SiCH	Non	Non	0
PLC avec SiCH	Non	Oui	0
a-C:H – 50 V	Oui	Oui	– 50
a-C:H – 100 V	Oui	Oui	– 100
a-C:H – 150 V	Oui	Oui	– 150
a-C:H – 200 V	Oui	Oui	– 200
a-C:H – 300 V	Oui	Oui	– 300
a-C:H – 400 V	Oui	Oui	– 400

La figure 3.2 donne un aperçu de l'évolution temporelle de la stabilité des revêtements obtenus avec une tension de polarisation inférieure à -100 V. Le revêtement commence à délaminer quelques minutes après la sortie de l'enceinte au niveau des points de contact électrique avec le porte-substrat et la délamination progresse à partir de ces points. Le revêtement continue à progressivement délaminer jusqu'à quelques jours après la sortie de l'enceinte. Dans le cas du a-C:H – 200 V, la délamination ne progresse plus après 24h (Figure 3.2). Lorsque la tension de polarisation est égale à -400 V, le revêtement DLC a entièrement délaminé quelques jours après sa sortie de l'enceinte. La délamination a lieu à l'interface PEEK-titane comme on peut le constater sur les Figures 3.3 et 3.4. En effet, les Figures 3.3 et 3.4 montrent que le PEEK est mis à nu (signaux très faibles du titane et du silicium sur les cartographies EDX) après délamination et que la sous-couche de titane est toujours présente sur les morceaux de revêtement qui ont délaminé.

La délamination spontanée des revêtements obtenus avec une tension de polarisation inférieure à -100 V est probablement due aux grandes contraintes internes présentes dans ces revêtements. Lorsque la tension de polarisation est inférieure à -100 V, les contraintes internes du revêtement sont trop élevées et provoquent la délamination spontanée du revêtement. L'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la tension de polarisation est décrite et détaillée dans la section 3.3.3.

Certaines des caractérisations physico-chimiques et mécaniques décrites par la suite n'ont pu être menées sur tous les revêtements réalisés à cause des larges zones délaminées sur certains revêtements.

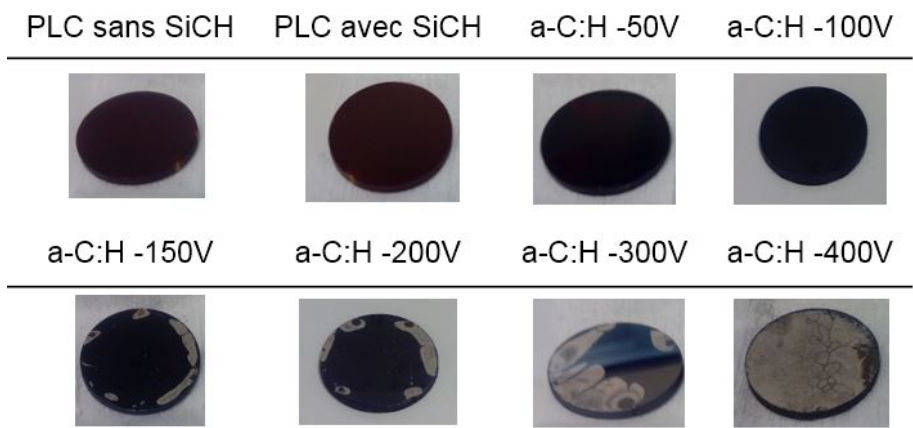


FIGURE 3.1 – Apparence des différents revêtements déposés sur des pastilles de PEEK de 25,4 mm de diamètre quelques jours après leur sortie de l'enceinte de dépôt (les parties blanches/beiges correspondent aux zones délaménées laissant le PEEK à nu)

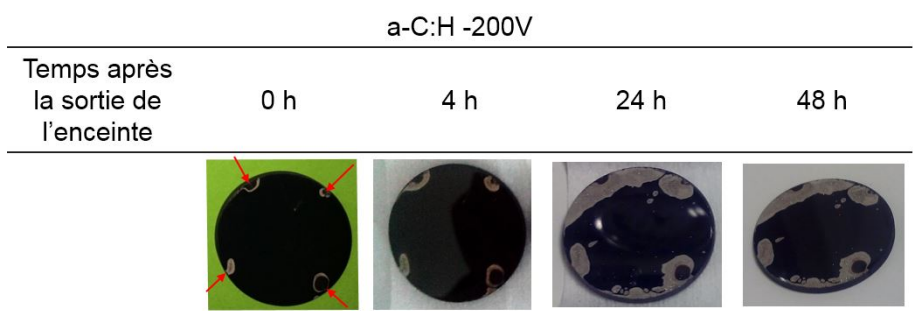


FIGURE 3.2 – Évolution temporelle de l'apparence du revêtement a-C:H – 200 V jusqu'à deux jours après sa sortie de l'enceinte de dépôt (les parties blanches/beiges correspondent aux zones délaménées laissant le PEEK à nu)

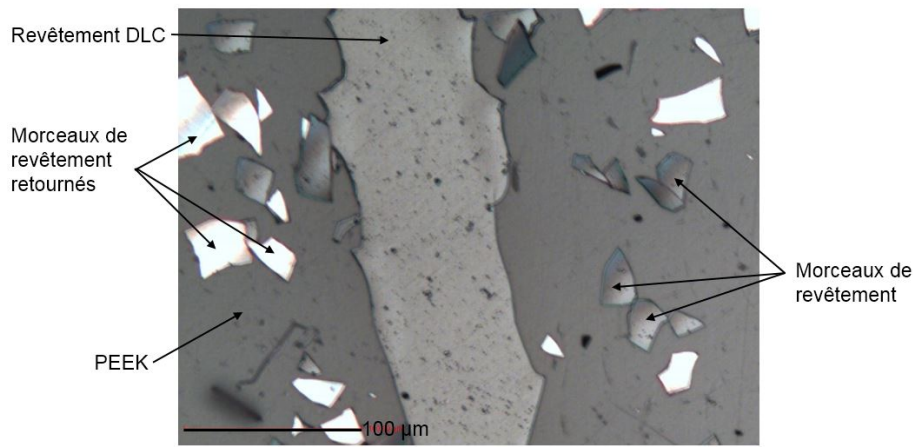


FIGURE 3.3 – Observation par microscopie optique de la surface du revêtement a-C:H – 400 V

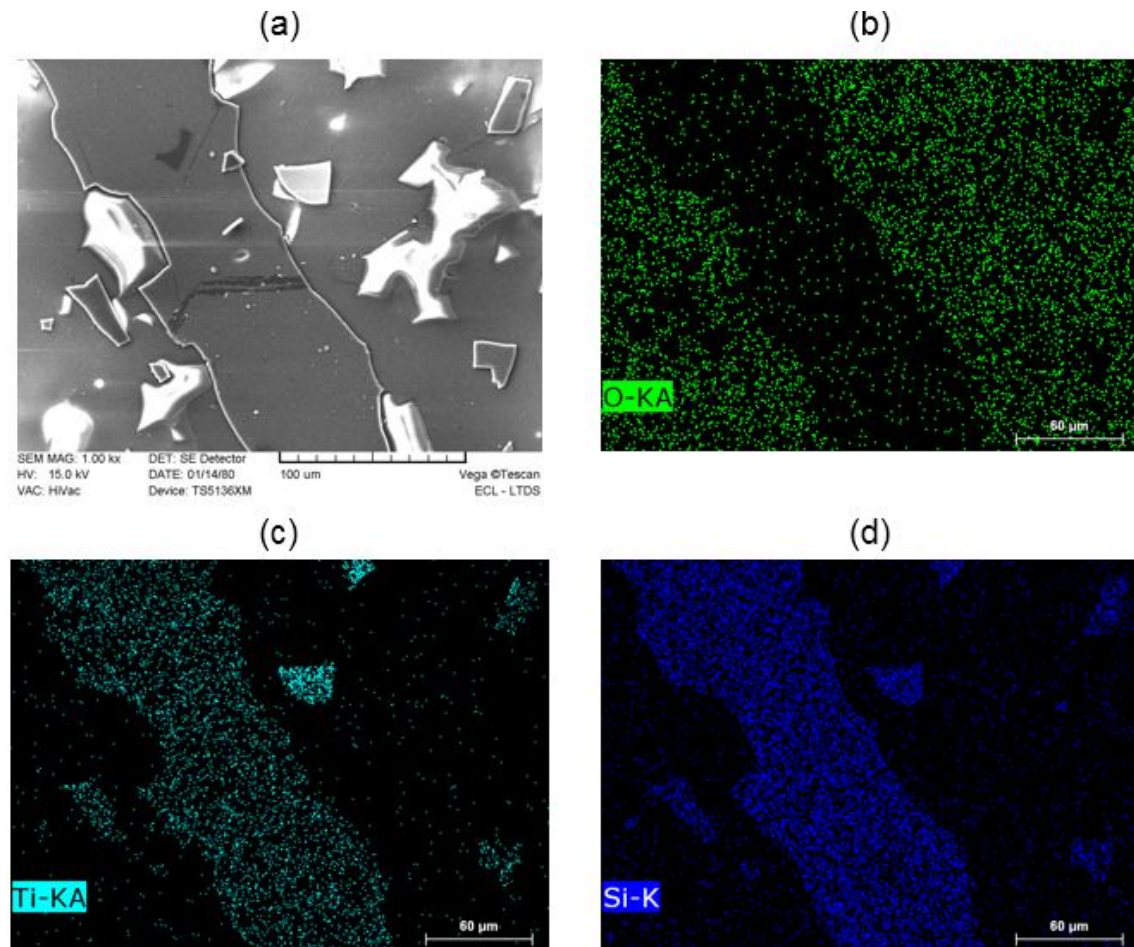


FIGURE 3.4 – (a) Observation au microscope électronique de la surface du revêtement a-C:H – 400 V (la surface présente de nombreuses zones de charge) et cartographies élémentaires (b) de l'oxygène, (c) du titane et (d) du silicium

3.2 Effet de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements

Certaines propriétés physico-chimiques des revêtements utilisés dans le but de réduire l'usure et/ou le frottement ont une incidence sur les performances tribologiques de ces derniers. En particulier, dans le contact d'un contact lubrifié, le comportement au mouillage des surfaces en contact peut donner des informations relatives aux interactions entre le lubrifiant et ces surfaces[86].

3.2.1 Effet de la tension de polarisation sur le comportement au mouillage des revêtements

La tension de polarisation appliquée à la couche de titane a une incidence directe sur le comportement au mouillage des revêtements obtenus. Le Tableau 3.2 présente les angles de contact de l'eau, du diiodométhane et de l'éthylène glycol sur sept des revêtements réalisés. L'angle de contact de l'eau augmente significativement lorsque la tension de polarisation augmente en valeur absolue : l'angle de contact passe d'environ 30° pour les revêtements PLC à environ 70° pour les revêtements a-C:H – 150 V, – 200 V et – 300 V. L'angle de contact du diiodométhane reste relativement inchangé lorsque la tension de polarisation augmente : celui-ci est d'environ 30° pour les revêtements a-C:H et celui des revêtements PLC est de l'ordre de 20° . L'angle de contact de l'éthylène glycol augmente lorsque la tension de polarisation passe de 0 à – 400 V : celui-ci passe d'environ 10° pour les revêtements PLC à environ 40° pour les revêtements a-C:H – 200 V et – 300 V.

Les tendances précédemment observées en termes de comportement au mouillage sont dues aux énergies de surface des différents revêtements étudiés et plus précisément, aux valeurs des composantes dispersives et polaires de ces revêtements. La Figure 3.5 présente les valeurs des composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des revêtements PLC et a-C:H. Comme précisé dans la section 2.6.1, ces résultats sont obtenus en appliquant la méthode de Owens-Wendt.

La composante dispersive de l'énergie de surface des revêtements PLC et a-C:H reste relativement inchangée (environ 40 mJ.m^{-2}) lorsque la tension de polarisation est modifiée. Cela est cohérent avec la littérature : la composante dispersive de l'énergie de surface des revêtements DLC n'est pas affectée ni par la tension de polarisation [106], ni par d'éventuels éléments de dopage excepté le fluor [107]. Cependant, la valeur de la composante dispersive estimée dans ce travail est relativement haute par rapport à ce qu'il peut être rapporté dans la littérature [106, 107].

La composante polaire est quant à elle significativement affectée : cette dernière passe d'environ 24 mJ.m^{-2} à 6 mJ.m^{-2} lorsque la tension de polarisation passe de 0 à – 300 V.

Étant un liquide apolaire, le diiodométhane est seulement affecté par la composante dispersive de l'énergie de surface du solide avec lequel il est en contact. Il est ainsi cohérent de n'avoir que très peu de variations de l'angle de contact du diiodométhane avec les différents revêtements réalisés. L'eau ayant une grande composante polaire, il est aussi cohérent que l'angle de contact de l'eau soit fortement affecté par la modification de la tension de polarisation car cette dernière modifie fortement la composante polaire de l'énergie de surface des revêtements obtenus.

La diminution de la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface des revêtements est probablement due à la diminution de la teneur en oxygène résiduel dans le revêtement

3.2. Effet de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements

TABLE 3.2 – Angle de contact de l’eau, du diiodométhane et de l’éthylène glycol sur les différents revêtements (les chiffres entre parenthèses sont les écart-types correspondants)

	Nom du revêtement	PLC sans SiCH	PLC avec SiCH	a-C:H – 50 V	a-C:H – 100 V	a-C:H – 150 V	a-C:H – 200 V	a-C:H – 300 V
	Eau	30,7 (0,9)	33,8 (1,6)	48,3 (1,4)	61,1 (3,6)	69,4 (3,4)	71,1 (1,8)	67,7 (2,5)
Angle de contact (°)	Diiodométhane	14,4 (0,8)	24,2 (2,0)	30,7 (2,9)	29,4 (3,3)	28,7 (2,7)	30,0 (0,5)	34,2 (1,0)
	Ethylène glycol	6,7 (2,3)	10,7 (2,1)	17,0 (1,6)	26,6 (2,1)	32,9 (2,5)	43,1 (0,6)	41,5 (1,5)

lorsque la tension de polarisation passe de 0 à – 400 V. En effet, les analyses XPS, détaillées dans la section suivante 3.2.2, montrent que le revêtement PLC sans SiCH contient une proportion d’oxygène relativement plus importante que celle du revêtement a-C:H – 100 V. Or, lorsque des atomes d’oxygène sont incorporés dans un revêtement DLC, il rend ce dernier plus hydrophile [44, 107], c’est-à-dire qu’il augmente la valeur de la composante polaire de l’énergie de surface.

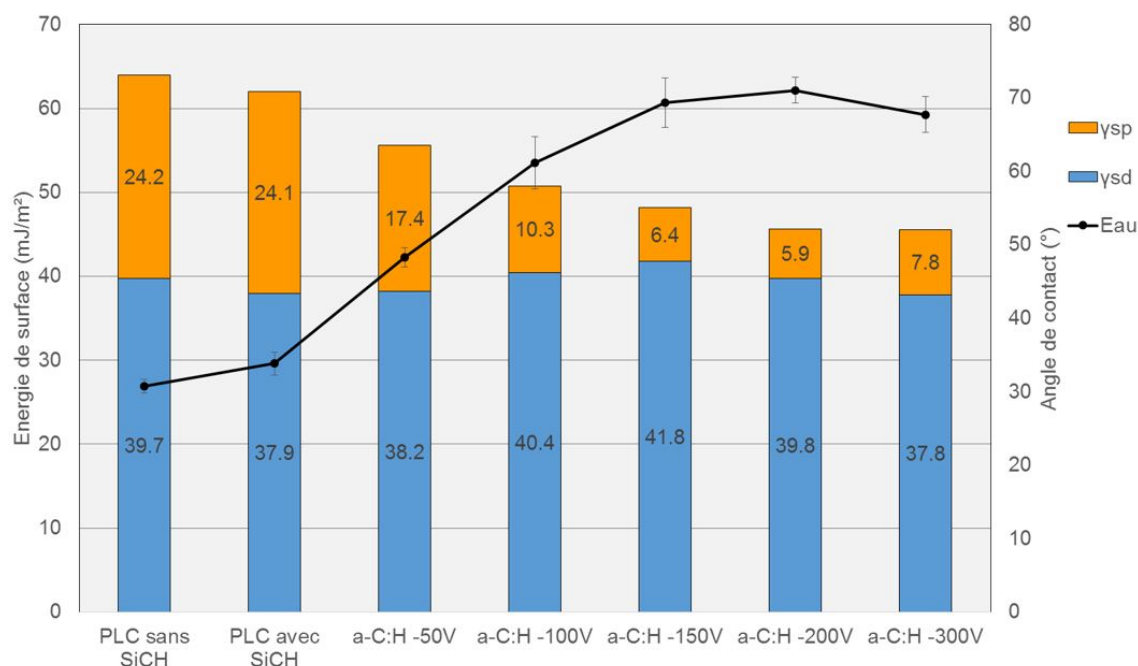


FIGURE 3.5 – Effet de la tension de polarisation sur les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface des différents revêtements et sur l'angle de contact de l'eau avec ces revêtements (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

3.2.2 Effet de la tension de polarisation sur la microstructure d'un revêtement PLC et d'un revêtement a-C:H

Des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ont été menées sur un revêtement PLC et un revêtement a-C:H afin d'étudier l'influence de la tension de polarisation sur la microstructure et la composition de ces derniers.

Le Tableau 3.3 donne les teneurs en carbone et en oxygène du PLC sans SiCH et du a-C:H – 100 V. En particulier, le revêtement PLC sans SiCH a une teneur en oxygène résiduel supérieure à celle du revêtement a-C:H – 100 V. Cette présence d'oxygène dans le revêtement peut être due à un dégazage d'eau et d'oxygène par le polymère lors du dépôt ou bien à des réactions chimiques entre les radicaux libres présents dans les revêtements [108] et l'eau ou d'oxygène de l'air ambiant à la sortie de l'enceinte de dépôt.

La Figure 3.6 présente le spectre du pic C1s du PLC sans SiCH ainsi que celui du a-C:H – 100 V. Les résultats de la déconvolution du pic C1s en trois contributions sont donnés dans le Tableau 3.3. En particulier, le rapport de la contribution des liaisons sp^3 C–C et sp^2 C=C est de 0,32 pour le PLC sans SiCH alors que celui-ci est de 0,39 pour le a-C:H – 100 V. L'application d'une tension de polarisation provoque ainsi la formation de davantage de carbone hybridé sp^3 .

D'autre part, on peut noter que la contribution des liaisons C–O au pic C1s est cohérente avec la teneur en oxygène résiduel du revêtement.

Le taux de carbone hybridé sp^2 , estimé en déterminant le paramètre D (Figure 3.7) et en utilisant la dépendance linéaire établie par Kaciulis et Mezzi [89, 90], est de 34,2 % pour le revêtement PLC sans SiCH alors que celui du revêtement a-C:H – 100 V est de 27,3 %. Le revêtement a-C:H – 100 V a donc une teneur relative en carbone hybridé sp^2 par rapport au carbone hybridé sp^3 inférieure à celle du revêtement PLC sans SiCH.

3.2. Effet de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements

TABLE 3.3 – Récapitulatif des analyses XPS menées sur le revêtement PLC sans SiCH et le revêtement a-C:H – 100 V : composition chimique élémentaire des revêtements, évaluation des taux de carbone hybridé sp^3 et sp^2 par déconvolution du pic C1s et du taux de carbone hybridé sp^2 à l'aide du paramètre D

		PLC sans SiCH	a-C:H – 100 V
Composition élémentaire (% at.)	C	86,4	91,4
à partir des pics 1s	O	13,6	8,4
Pourcentage de l'aire du pic C1s	sp^3 C–C (%)	20,4	25,5
	sp^2 C=C (%)	64,5	65,3
	C–O (%)	15,1	9,3
	Paramètre D (eV)	16,3	15,8
	sp^2 C=C (%) d'après [89, 90]	34,2	27,3

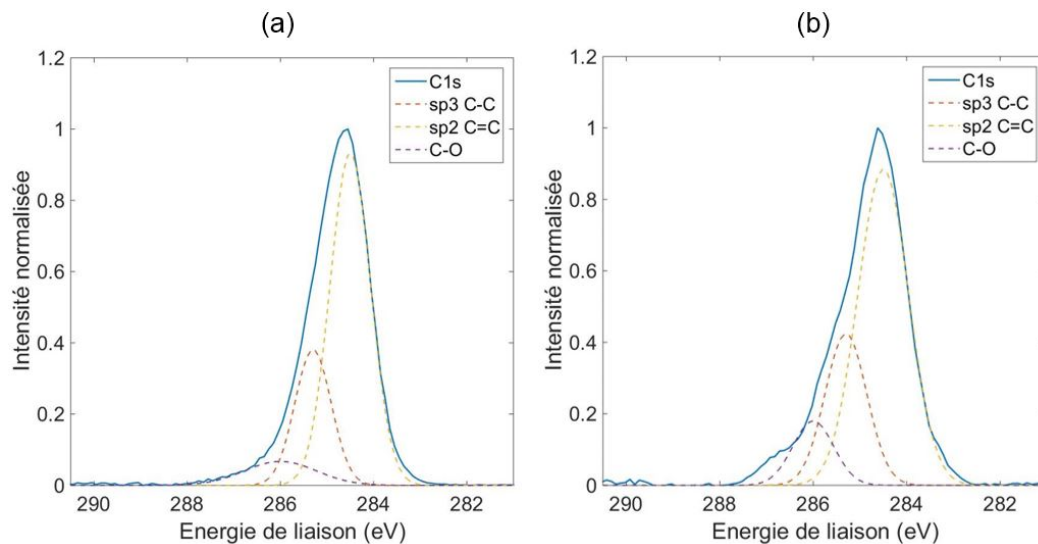


FIGURE 3.6 – Spectre du pic C1s (a) du revêtement PLC sans SiCH et (b) du revêtement a-C:H – 100 V et déconvolution de ce pic en trois contributions

Il convient de souligner que ces deux méthodes donnent des taux de carbone hybridé sp^2 très différents. De tels écarts ont déjà été observés dans la littérature [59, 109]. Néanmoins, les deux méthodes utilisées pour estimer les proportions de carbone hybridé sp^3 et de carbone hybridé sp^2 indiquent toutes les deux que l'application d'une tension de polarisation non nulle a pour effet de créer plus de carbone hybridé sp^3 .

Le taux supérieur de carbone hybridé sp^3 dans le revêtement a-C:H – 100 V s'explique par l'implantation d'atomes en sous-surface créant des distorsions locales dans le réseau formé par les atomes de carbone. Ces phénomènes sont décrits par le modèle d'implantation en sous-surface (*subplantation model* [110]) détaillé dans la section 3.3.3. Suite à l'implantation d'atomes en sous-surface, une partie du carbone hybridé sp^2 devient hybridé sp^3 . La tension de polarisation de – 100 V qui est appliquée pendant la croissance du revêtement a pour effet de créer plus de carbone hybridé sp^3 .

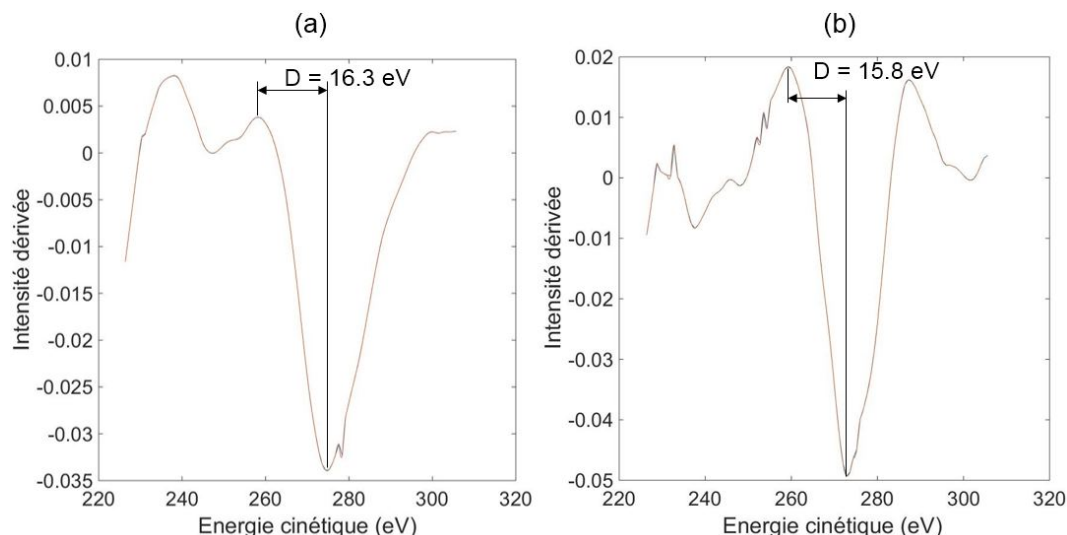


FIGURE 3.7 – Dérivée du spectre Auger KLL du carbone (a) du revêtement PLC sans SiCH et (b) du revêtement a-C:H – 100 V

3.3 Effet de la tension de polarisation sur les propriétés mécaniques

La performance des revêtements utilisés dans le but de réduire l'usure et/ou le frottement dépend fortement de leurs propriétés mécaniques. Plus précisément, la capacité d'un revêtement à protéger le substrat de l'usure dépend en partie de sa résistance au rayage, de l'adhérence entre le revêtement et le substrat, des éventuelles contraintes résiduelles présentes dans le revêtement et de la dureté de celui-ci.

3.3.1 Effet de la tension de polarisation sur la résistance au rayage

La capacité du revêtement à protéger le substrat d'une sollicitation par abrasion peut être déterminée à l'aide d'essais de rayage. Lors de la réalisation d'essais de rayage sur des surfaces revêtues, il est courant de définir une charge normale critique caractérisant la résistance au rayage et correspondant à un niveau d'endommagement du revêtement pour lequel l'intégrité fonctionnelle du revêtement n'est plus assurée.

Les Figures 3.8 et 3.9 présentent les essais de rayage à charge normale constante effectués sur les revêtements PLC avec et sans SiCH et sur les revêtements a-C:H obtenus avec des tensions de polarisation de -50 , -100 , -150 et -200 V (le comportement au rayage du revêtement a-C:H – 300 V n'a pu être étudié car celui-ci ne présentait pas une surface suffisamment grande pour réaliser ces essais).

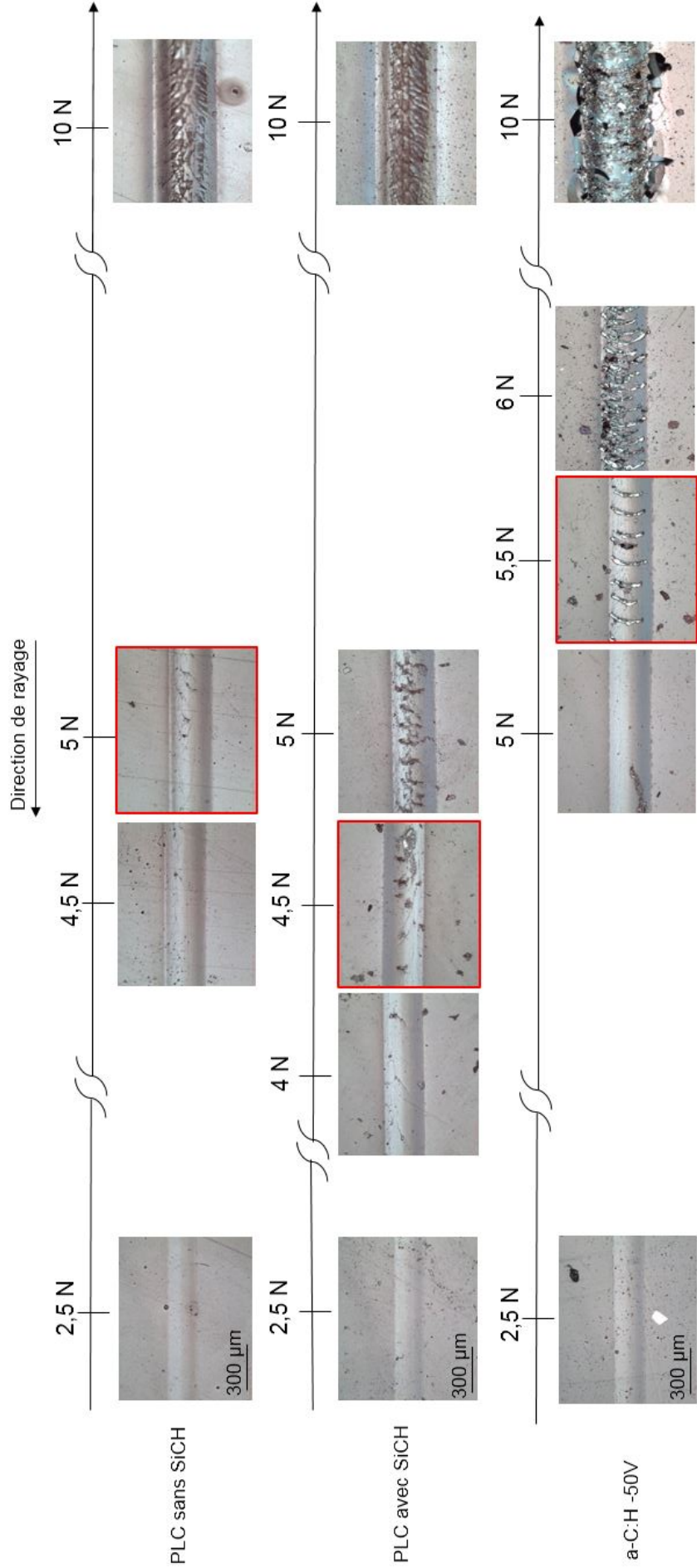


FIGURE 3.8 – Observation au microscope optique des rayures effectuées à différentes forces normales sur le revêtement PLC sans SiCH, le revêtement PLC avec SiCH et le revêtement a-C:H – 50 V (les encadrés rouges indiquent la charge critique)

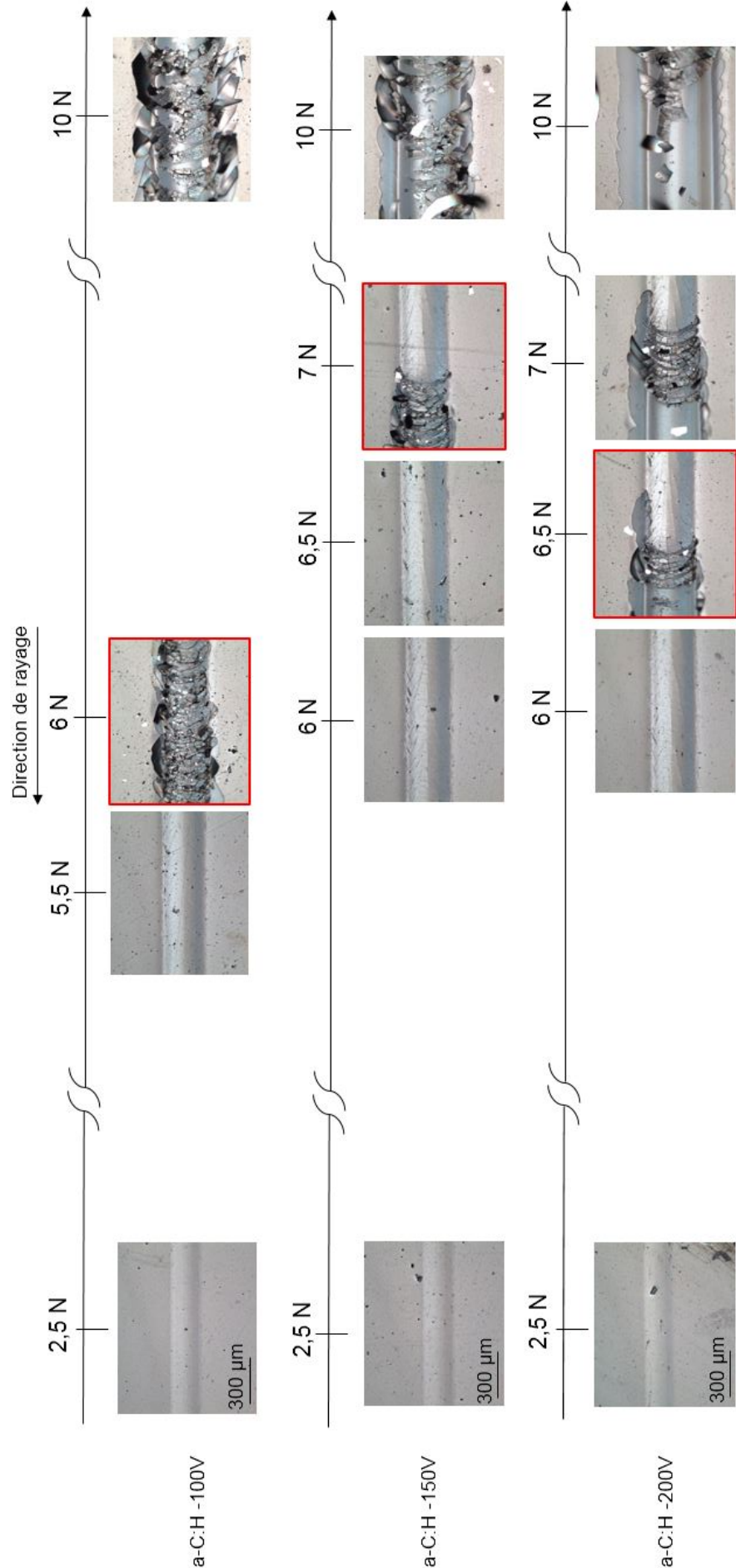


FIGURE 3.9 – Observation au microscope optique des rayures effectuées à différentes forces normales sur le revêtement a-C:H – 100 V, le revêtement a-C:H – 150 V et le revêtement a-C:H – 200 V (les encadrés rouges indiquent la charge critique)

Les essais effectués montrent que les revêtements PLC avec et sans SiCH ont un comportement au rayage similaire (pour rappel, seul le tiers inférieur de la couche diffère) et ont tendance à se fragmenter lorsque la force normale est supérieure ou égale à 4,5-5 N (Figure 3.10(a)). En deçà, le revêtement se conforme à la déformation importante du substrat et quelques fissures sont présentes dans le revêtement (*conformal cracking* [111]).

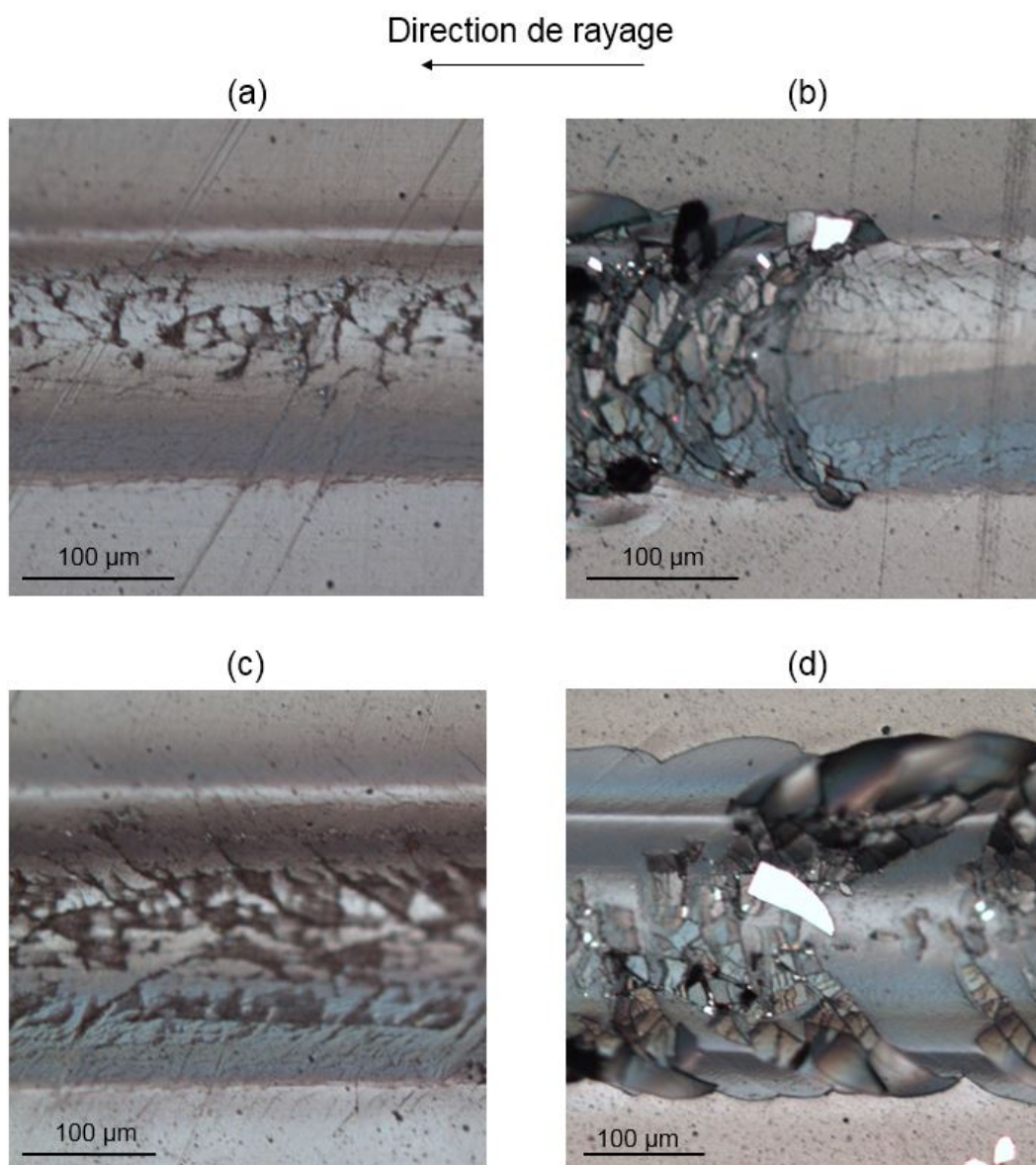


FIGURE 3.10 – Évolution de l'endommagement des revêtements lorsque la force normale augmente: observation au microscope optique des rayures effectuées sur (a) le revêtement PLC sans SiCH à $F_n = 6$ N, (b) le revêtement PLC sans SiCH à $F_n = 10$ N, (c) le revêtement a-C:H -150 V à $F_n = 7$ N et (d) le revêtement a-C:H -150 V à $F_n = 10$ N

La fragmentation des revêtements PLC résulte de l'apparition de nombreuses fissures dans le revêtement. Plus précisément, la ténacité relativement faible des revêtements déposés mène à une fissuration très importante de celui-ci lorsque la déformation du substrat dépasse 4,5-5 N. La multi-fissuration du revêtement se traduit par le détachement de morceaux de revêtement altérant son intégrité fonctionnelle. L'apparition de cette multi-fissuration du revêtement menant au détachement de morceaux de revêtement a donc été choisie comme charge normale critique.

Il convient de préciser que les morceaux de revêtement PLC ne résultent pas d'une délamination à l'interface PEEK/PLC mais d'une rupture cohésive dans le revêtement. En effet, même au-delà de la charge normale critique, le substrat n'est pas mis à nu et les revêtements PLC sont toujours présents dans la rayure même pour une force normale de 10 N (Figure 3.10(c)).

A faible charge normale ($F_n < 5$ N), les revêtements a-C:H obtenus avec des tensions de polarisation de -50 V, -100 V, -150 V et -200 V montrent un comportement similaire à celui des revêtements PLC avec ou sans SiCH : le revêtement suit la déformation du substrat et quelques fissures apparaissent dans le revêtement. A haute charge normale ($F_n > 8$ N), les revêtements a-C:H obtenus avec des tensions de polarisation de -50 V, -100 V, -150 V et -200 V montrent un comportement différent de celui des revêtements PLC avec ou sans SiCH : de larges morceaux de revêtements délaminent laissant le substrat à nu (*spallation* [111]). Ce phénomène est particulièrement visible sur la Figure 3.10(d). Sur la Figure 3.10(d) on peut constater que la délamination a lieu à l'interface PEEK/titane.

Pour les revêtements a-C:H obtenus avec une tension de polarisation comprise entre -50 et -200 V, la charge normale critique est définie par la première délamination par rupture adhésive de l'interface PEEK/titane (*chipping* ou *flaking*) du revêtement [111, 112]). Cette première rupture adhésive de l'interface PEEK/titane est une délamination (*flaking*) et a lieu entre 6 et 7 N pour les revêtements a-C:H -100 , -150 et -200 V. Pour le revêtement a-C:H -50 V, la première rupture adhésive du revêtement est un écaillage (*chipping*, le revêtement délamine puis est immédiatement plaqué dans la rayure par la pointe) qui a lieu pour une force de 5,5 N.

Telle que la charge normale critique est définie, les revêtements a-C:H semblent être plus résistants au rayage que les revêtements PLC (leur intégrité fonctionnelle reste assurée pour des charges normales plus élevées). Cependant, il convient de souligner le fait que les revêtements a-C:H sont sujets à la délamination, contrairement aux revêtements PLC pour la gamme de charge normale étudiée.

Pour les revêtements PLC avec ou sans SiCH, l'absence de délamination à l'interface PEEK/PLC montre que l'adhérence entre le revêtement PLC et le PEEK est bonne. Cette bonne adhérence est confirmée par des essais d'arrachement en traction présentés en section 3.3.4.

3.3.2 Effet de la tension de polarisation sur la dureté et le module de Young

Les essais de nanoindentation sont particulièrement pertinents pour caractériser les propriétés mécaniques des revêtements étudiés car ils permettent de sonder les matériaux sur de très faibles épaisseurs. Les Figures 3.11 et 3.12 présentent les duretés et modules de Young réduits des revêtements PLC avec ou sans SiCH et des revêtements a-C:H en fonction de la tension de polarisation appliquée (pour rappel, les revêtements PLC avec ou sans SiCH sont obtenus sans appliquer de tension de polarisation et correspondent à une tension de polarisation nulle sur les graphes).

Étant donné que seul le tiers inférieur des revêtements PLC diffère (le silicium remplace le carbone dans certaines liaisons dans le premier tiers du revêtement PLC avec SiCH), ces derniers ont des duretés et modules de Young similaires et d'environ 3,0 GPa et 23,4 GPa, respectivement.

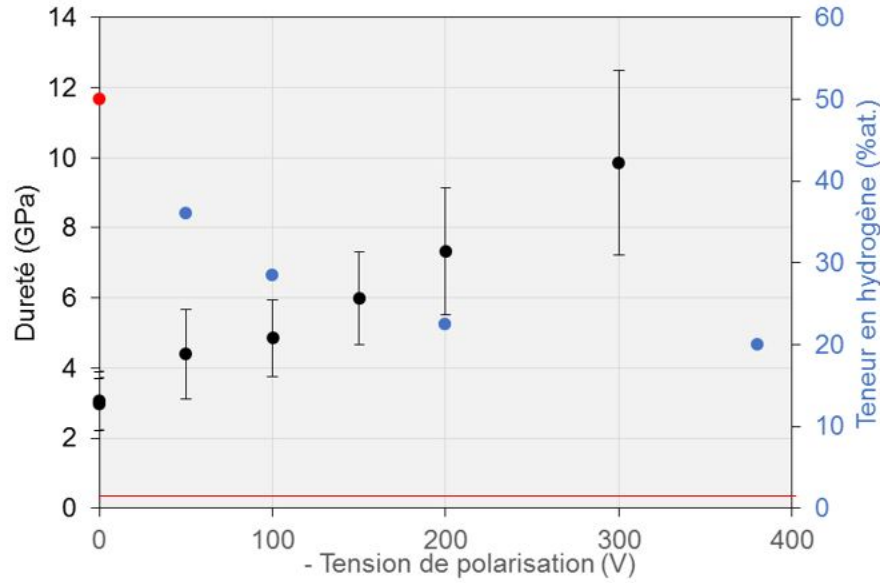


FIGURE 3.11 – Effet de la tension de polarisation sur la dureté et la teneur en hydrogène des revêtements obtenus (les points bleus sont les teneurs en hydrogène des revêtements obtenus par Ould *et al.* [80], le point rouge est une estimation de la teneur maximale en hydrogène des revêtements PLC) (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique la valeur de la dureté du PEEK soit 330 MPa)

Lorsque la tension de polarisation augmente (en valeur absolue), la dureté et le module de Young des revêtements obtenus augmentent. La couche de titane permet de polariser efficacement la surface des échantillons lors du dépôt du revêtement a-C:H et ainsi avoir, comme voulu, une augmentation de la dureté des revêtements (voir section 2.3.4). Lorsque la tension de polarisation passe de 0 à – 300 V, la dureté et le module de Young réduits passent respectivement de 3,0 et 23,4 GPa à 9,9 et 62,2 GPa. Ainsi, la dureté de surface est multipliée au minimum d'un facteur 10 par rapport au cas du PEEK non revêtu.

L'augmentation de la dureté et du module de Young des revêtements lorsque la tension de polarisation augmente est liée au bombardement des espèces condensables du plasma lors de la croissance du revêtement. Plus précisément, plus la tension de polarisation est élevée, plus l'énergie des espèces ionisées provenant du plasma et bombardant la surface du revêtement est élevée. Le bombardement de la surface du revêtement DLC par des espèces de grande énergie cinétique provoque la déshydrogénation du revêtement [43, 79]. En d'autres termes, plus l'énergie des espèces bombardant la surface est élevée, plus la teneur en hydrogène de la couche est faible et plus la dureté et le module de Young du revêtement obtenu sont élevés.

Les Figures 3.11 et 3.12 donnent aussi des estimations des teneurs en hydrogène des revêtements. Ces estimations sont basées sur des travaux menés par Ould *et al.* [80]. Ces auteurs ont réalisé des revêtements a-C:H en appliquant des tensions de polarisations de – 50 V, – 100 V, – 200 V et – 380 V et ont déterminé la teneur en hydrogène de ces revêtements à l'aide de la technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Les revêtements a-C:H réalisés dans le cadre de notre étude ont été obtenus grâce au même procédé de dépôt que celui utilisé par Ould *et al.* Ainsi, les revêtements a-C:H – 50 V, – 100 V et – 200 V étudiés ont des teneurs en hydrogène d'environ 36, 28,5 et 22,5 %, respectivement. Les Figures 3.11 et 3.12 montrent ainsi comment la teneur en hydrogène du revêtement affecte la dureté et le module de Young des revêtements étudiés.

Lorsque la tension de polarisation augmente, le revêtement a-C:H se déshydrogène. Ainsi,

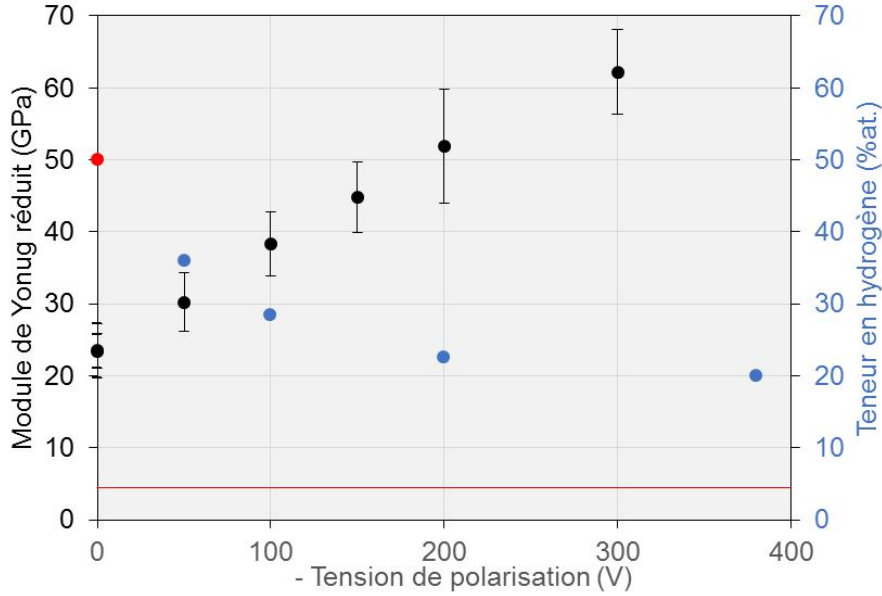


FIGURE 3.12 – Effet de la tension de polarisation sur le module de Young et la teneur en hydrogène des revêtements obtenus (les points bleus sont les teneurs en hydrogène des revêtements obtenus par Ould *et al.* [80], le point rouge est une estimation de la teneur maximale en hydrogène des revêtements PLC) (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique la valeur du module de Young réduit du PEEK soit 5 GPa)

plus d'atomes de carbone sont liés entre eux. En particulier, plus d'atomes de carbone hybridés sp^3 sont liés à d'autres atomes de carbone sp^3 augmentant la dureté et le module de Young du revêtement obtenu.

Pour les revêtements PLC, il convient de préciser que la teneur réelle en hydrogène est probablement inférieure à la teneur estimée et donnée dans les Figures 3.11 et 3.12. En effet, la teneur réelle en hydrogène des revêtements PLC avec ou sans SiCH est d'au moins 36 % (valeur de la teneur en hydrogène du revêtement a-C:H – 50 V). La teneur maximale en hydrogène pour ces revêtements est égale à celle au pourcentage d'atomes d'hydrogène présents dans le précurseur gazeux, c'est-à-dire 50 % pour l'acétylène (C_2H_2). La teneur réelle en hydrogène des revêtements PLC avec ou sans SiCH est probablement très proche de 50 %.

Par ailleurs, la teneur très élevée en hydrogène des revêtements polymer-like carbon les rend particulièrement mous et souples [101].

La Figure 3.13 présente l'évolution du rapport de la dureté du revêtement H_f et du module de Young du revêtement E_f en fonction de la tension de polarisation appliquée. Pour les revêtements DLC, le rapport H_f/E_f est considéré comme un indicateur de résistance à l'usure. C'est aussi un indicateur de performance en termes de déformation élastique à la rupture. Les revêtements étudiés ont un rapport H_f/E_f compris entre 0,13 et 0,16. Ces valeurs sont dans les limites communément acceptées des revêtements DLC [43, 82].

3.3.3 Effet de la tension de polarisation sur les contraintes résiduelles

La méthode de Stoney est utilisée afin d'estimer les contraintes résiduelles présentes dans les revêtements étudiés. L'état de contrainte du revêtement peut donner des informations

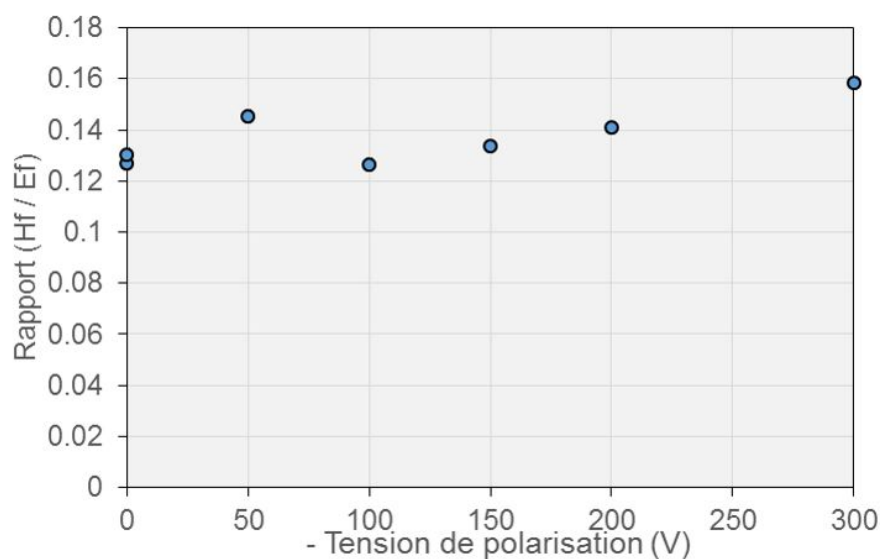


FIGURE 3.13 – Effet de la tension de polarisation sur la valeur du rapport dureté/module de Young des revêtements

relatives à son adhérence et ses propriétés mécaniques. La Figure 3.14 présente l'estimation des contraintes résiduelles des revêtements en fonction de la tension de polarisation appliquée.

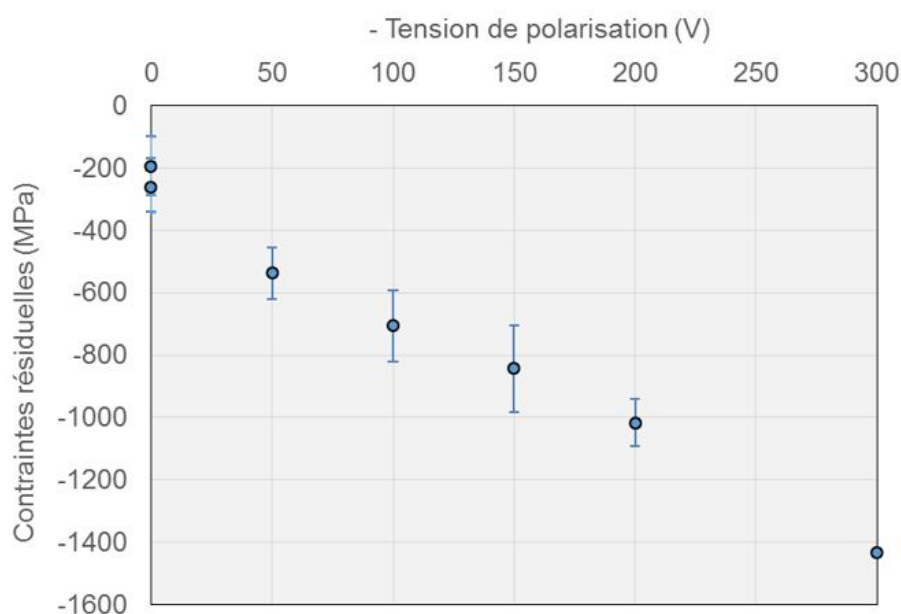


FIGURE 3.14 – Effet de la tension de polarisation sur l'intensité des contraintes résiduelles présentes dans les revêtements PLC et a-C:H

Les contraintes résiduelles des revêtements étudiés sont des contraintes de compression dont l'intensité augmente lorsque la tension de polarisation augmente. En effet, les contraintes résiduelles passent d'environ - 200 MPa à - 1,4 GPa lorsque la tension de polarisation passe de 0 à - 300 V.

Les grandes contraintes résiduelles présentes dans les revêtements sont responsables de la délamination spontanée des revêtements (section 3.1.2) lorsque la tension de polarisation est inférieure à - 100 V.

Il est généralement accepté que les contraintes de compression présentes dans les revêtements DLC non hydrogénés sont créées par le bombardement de la surface du revêtement par des particules d'énergie cinétique élevée pendant le dépôt du revêtement. Un des modèles souvent cité pour expliquer la génération des contraintes internes dans les revêtements DLC est le modèle d'implantation en sous-surface (*subplantation model*) développé par Davis [110]. Dans ce modèle, lorsque les cations du plasma bombardent la surface du revêtement avec une énergie cinétique suffisamment élevée, certains de ces ions ont une énergie cinétique suffisante pour s'implanter dans le revêtement, créant ainsi des distorsions locales dans le réseau formé par les atomes de carbone. Ces distorsions augmentent la densité du revêtement et génèrent des contraintes internes [43, 82, 110].

Pour les revêtements DLC a-C:H, l'intensité des contraintes résiduelles des revêtements ne dépend pas seulement des distorsions générées par le bombardement des espèces chargées et de la densité du revêtement mais également de la teneur en hydrogène du revêtement. Plus précisément, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone hybridés sp^3 créent une relaxation locale des contraintes [82, 113].

Lorsque la tension de polarisation augmente, le revêtement a-C:H se déshydrogénise. Ainsi, plus d'atomes de carbone sont liés entre eux empêchant la relaxation des contraintes due à la terminaison des liaisons par les atomes d'hydrogène. De plus, lorsque la tension de polarisation est élevée, de nombreuses espèces ont une énergie suffisante pour s'implanter en sous-surface et créer de nombreuses distorsions dans le réseau.

Dans les revêtements PLC avec ou sans SiCH, les espèces condensables arrivent avec une énergie cinétique faible au niveau de la surface du revêtement et ne créent que peu de distorsions dans le réseau. De plus, la présence de nombreuses liaisons C–H empêche la création de contraintes résiduelles élevées.

3.3.4 Évaluation de l'adhérence des revêtements

La performance tribologique d'un revêtement dépend fortement de sa capacité à rester adhérent au substrat sur lequel il a été déposé. L'adhérence des quatre revêtements non sujets à la délamination spontanée a été évaluée par des essais d'arrachement en traction. La Figure 3.15 présente les résultats des essais d'arrachement par traction des revêtements PLC avec ou sans SiCH et des revêtements a-C:H – 50 V et a-C:H – 100 V.

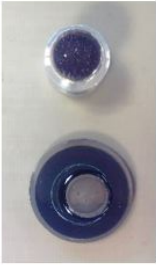
	PLC sans SiCH	PLC avec SiCH	a-C:H -50V	a-C:H -100V
Force d'arrachement (N)	1480 (96)	1390 (130)	980 (410)	1390 (74)
Contrainte d'arrachement (MPa)	--	--	12,5 (5,2)	17,7 (0,9)
Faciès de rupture	Cohésive dans le PEEK	Cohésive dans le PEEK	Adhésive à l'interface Ti/SiCH	Adhésive à l'interface Ti/SiCH
				

FIGURE 3.15 – Force et contrainte d'arrachement et faciès de rupture des quatre revêtements ayant subi les essais d'arrachement en traction

Les revêtements PLC avec ou SiCH ont une adhérence particulièrement bonne avec le substrat. En effet, une rupture cohésive dans le PEEK se produit lors des essais d'arrachement. Sur les images de plots de la Figure 3.15, on peut distinguer qu'un morceau de PEEK de quelques millimètres d'épaisseur est arraché avec le revêtement. Cette rupture cohésive dans le substrat se produit pour une force d'arrachement d'environ 1400 N.

Les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V sont sujets à une rupture adhésive à l'interface titane/SiCH. En effet, sur la Figure 3.15, on distingue que la sous-couche de titane est toujours présente sur l'échantillon de PEEK et que le revêtement a-C:H a été arraché. Cette rupture adhésive se produit pour une force d'arrachement de 980 N en moyenne pour le revêtement a-C:H – 50 V. Cela correspond à une contrainte maximale à la rupture de 12,5 MPa. Pour le revêtement a-C:H – 100 V, la rupture adhésive se produit pour une force d'arrachement d'environ 1400 N correspondant à une contrainte maximale à la rupture de 17,7 MPa.

La rupture adhésive de l'interface titane/SiCH peut être due à la présence d'oxydes de titane à l'interface. Plus précisément, avant de procéder au dépôt du revêtement a-C:H, l'enceinte est ouverte afin de s'assurer de la présence d'un contact électrique entre le porte-substrat et la couche de titane déposée sur PEEK, cela provoque la formation d'une couche d'oxydes de titane. Un décapage par plasma d'argon est effectué afin d'éliminer la couche d'oxydes de titane qui s'est formée au contact de l'air. Il est alors possible que le décapage effectué n'ait pas été suffisant pour éliminer la couche d'oxydes de titane et que cela soit la raison pour laquelle il y a une rupture adhésive à l'interface titane/SiCH pour les revêtements a-C:H – 50 et – 100 V. Une autre raison possible pouvant expliquer la rupture adhésive de l'interface titane/SiCH lors des tests d'arrachement est la présence de relativement grandes contraintes résiduelles dans revêtements a-C:H – 50 et – 100 V qui sollicitent l'interface titane/SiCH rendant cette dernière susceptible à une rupture adhésive.

Importance de l'activation par plasma d'oxygène

L'étape d'activation par plasma d'oxygène qui est effectuée sur le PEEK avant de procéder au dépôt des différentes couches est essentielle pour obtenir une bonne adhérence de ces dernières. La Figure 3.16 présente deux essais d'arrachement effectués sur des revêtements PLC avec SiCH avec et sans activation de la surface par plasma d'oxygène. Le revêtement PLC avec SiCH déposé après avoir effectué l'étape d'activation par plasma d'oxygène a une excellente adhérence au substrat comme cela a été décrit précédemment. Cependant, le revêtement PLC avec SiCH déposé sans avoir réalisé l'activation de la surface montre une rupture adhésive à l'interface PEEK/SiCH (Figure 3.16(b)). De plus, la force d'arrachement est beaucoup plus faible : elle n'est que de 560 N.

L'activation de la surface du PEEK par un plasma d'oxygène est donc essentielle pour s'assurer d'une bonne adhérence des couches déposées. Le plasma d'oxygène a pour but de greffer de l'oxygène et d'ouvrir des liaisons à la surface du PEEK [52, 54, 55] et ainsi de créer des liaisons covalentes C–O–Ti dans le cadre du dépôt d'une couche de titane, des liaisons C–O–Si ou C–O–C dans le cadre du dépôt d'un PLC avec SiCH ou bien des liaisons C–O–C dans le cadre du dépôt d'un PLC sans SiCH.

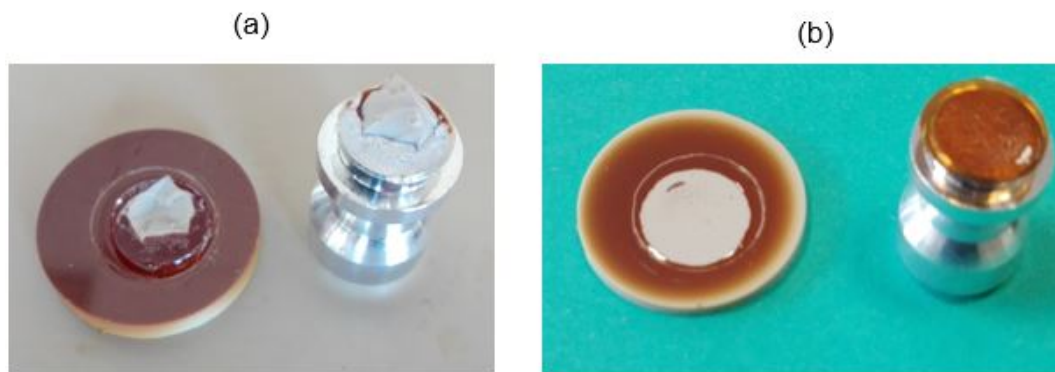


FIGURE 3.16 – Effet de l'activation par plasma d'oxygène sur l'adhérence des revêtements PLC : il y a (a) rupture cohésive dans le PEEK lorsque l'étape d'activation par plasma d'oxygène a été réalisée et (b) rupture adhésive à l'interface PEEK/PLC lorsque l'étape d'activation n'a pas été réalisée

3.3.5 Synthèse de l'influence de la tension de polarisation sur les différentes caractérisations mécaniques effectuées et mise en relation avec la microstructure des revêtements

Les propriétés mécaniques de nombreux revêtements DLC déposés sur PEEK ont été évaluées. Plus précisément, des revêtements DLC de type a-C:H ont été déposés à différentes tensions de polarisation comprises entre 0 et -300 V. La tension de polarisation appliquée affecte de manière significative les propriétés mécaniques des revêtements. En effet, lorsque la tension de polarisation passe de 0 à -300 V, les revêtements obtenus deviennent plus durs, plus rigides et plus contraints. Cela est dû à la déshydrogénisation du revêtement et à la plus haute teneur en carbone hybridé sp^3 des revêtements [43, 79]. Ces phénomènes s'expliquent à partir du modèle de *subplantation* [43, 110]. La surface du revêtement est soumise au bombardement d'ions d'énergie cinétique élevée pendant le dépôt. Lorsque la tension de polarisation augmente (en valeur absolue), les ions acquièrent une énergie plus élevée et provoquent une déshydrogénisation accentuée du revêtement et, éventuellement la création de carbone hybridé sp^3 (si l'énergie de ces ions est adaptée).

Les contraintes résiduelles créées par le bombardement des ions ont un effet néfaste sur l'adhérence du revêtement obtenu : une rupture adhésive du revêtement à l'interface titane/SiCH est observée lors des essais d'arrachement en traction et une rupture adhésive du revêtement à l'interface titane/PEEK est observée lors des essais de rayage.

Grâce à la réalisation de l'étape d'activation par plasma d'oxygène avant de procéder à leur dépôt, les revêtements PLC avec ou sans SiCH, qui sont obtenus sans application d'une tension de polarisation, sont relativement mous et souples mais remarquablement adhérents au PEEK. Ces derniers présentent une rupture cohésive dans le substrat lors des essais d'arrachement en traction et aucune rupture adhésive de l'interface PEEK/PLC n'est observée lors des essais de rayage.

3.4 Évaluation et comparaison des performances tribologiques de quatre revêtements

Seuls les quatre revêtements qui n'étaient pas sujets à la délamination spontanée ont vu leur performance tribologique évaluée. Ces quatre revêtements sont :

- le revêtement PLC sans SiCH,
- le revêtement PLC avec SiCH,
- le revêtement a-C:H – 50 V,
- le revêtement a-C:H – 100 V.

Paramètres des essais tribologiques

Les performances tribologiques de ces quatre revêtements ont été évaluées en configuration bille/plan en milieu sérum bovin et en eau distillée. Le sérum bovin est utilisé afin de simuler un environnement physiologique semblable à celui dans lequel évoluent les prothèses articulaires décrites dans la section 1.1.4. Dans cette optique, la solution de sérum bovin est maintenue à 37°C pendant toute la durée de l'essai. La concentration en protéines de cette solution est ajustée par ajout d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 30 g.L⁻¹. Les essais en eau distillée ont été réalisés à température ambiante soit environ 23°C.

Le tribomètre utilisé pour réaliser ces essais est décrit en section 2.8.1. Une bille en alumine de diamètre 25,4 mm est utilisée comme antagoniste au plan revêtu. Cette dernière a un mouvement rectiligne alternatif dont l'amplitude est de 5 mm et la fréquence de 1 Hz. La vitesse moyenne de la bille est de 10 mm.s⁻¹. La durée des essais effectués en milieu sérum bovin et eau distillée est de 30 000 s (30 000 cycles) soit 8 h 20 min. La distance totale parcourue par la bille est alors de 300 m.

Les essais tribologiques ont été effectués en appliquant une force normale de 20 N sur la bille en alumine. Le rayon de contact entre la bille en alumine et le PEEK non revêtu, calculé grâce à la théorie de Hertz, est de 350 µm. La pression moyenne de contact obtenue est alors de 52,5 MPa et l'enfoncement maximal de la bille en alumine dans le PEEK de 9,5 µm.

Des essais en conditions de frottement sec ont aussi été menés. Cependant, ces essais n'ont pas permis de différencier les revêtements en termes de performance tribologique.

3.4.1 Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu sérum bovin

Évaluation du coefficient de frottement des quatre revêtements en milieu sérum bovin

L'évolution du coefficient de frottement des quatre revêtements étudiés ainsi que celle du PEEK non revêtu au cours du temps est présentée en Figure 3.17(a). Le coefficient de frottement du PEEK non revêtu est de 0,18 en début d'essai puis augmente progressivement avant de se stabiliser à 0,3-0,35 après 7 500 cycles. Les évolutions du coefficient de frottement du revêtement PLC avec SiCH et du coefficient de frottement du revêtement PLC sans SiCH en fonction du temps sont semblables : le coefficient de frottement est d'environ 0,2 en début d'essai puis passe par un minimum d'environ 0,18 avant d'atteindre 0,23 en fin d'essai. De plus, l'évolution du coefficient de frottement des deux revêtements PLC est beaucoup plus lisse que celle du PEEK non revêtu.

Bien qu'en fin d'essai le coefficient de frottement des deux revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ait une valeur comparable à celle des revêtements PLC, celui-ci présente de fortes oscillations au cours de l'essai. Le coefficient de frottement des deux revêtements a-C:H est particulièrement instable en début d'essai comme on peut le constater sur la Figure 3.17(b). Plus précisément, le coefficient de frottement des deux revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V

augmente en tout début d'essai avant de subitement décroître après environ 300 cycles, générant ainsi une discontinuité claire dans l'évolution du coefficient de frottement (Figure 3.17(a)).

Cette première discontinuité apparaît la plupart du temps avant d'atteindre les 1 000 cycles pour tous les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V testés. Elle est provoquée par une usure précoce du revêtement par délamination. En effet, certains essais réalisés sur les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ont été stoppés juste après l'apparition de cette première discontinuité et ont montré que le revêtement était partiellement délaminé comme présenté en Figures 3.18(a) et (b).

Les analyses EDX menées sur le revêtement a-C:H – 50 V et présentées en Figures 3.18 montrent que la délamination peut avoir lieu à l'interface PEEK/titane mais aussi à l'interface titane/SiCH. En effet, les cartographies du titane et de l'oxygène montrent qu'il existe des zones où seul le revêtement a-C:H a délaminé laissant la couche de titane à nu et d'autres où le revêtement DLC et la couche de titane ont délaminé laissant le PEEK à nu.

Les nombreuses instabilités du coefficient de frottement observées avec les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V sont ainsi dues à la présence de morceaux de revêtement délaminé dans le contact.

Évaluation de l'usure des quatre revêtements en milieu sérum bovin

Étant sujets à une usure précoce par délamination, les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ne protègent pas longtemps le PEEK de l'usure et mènent à une usure comparable à celle du PEEK non revêtu. En effet, sur les Figures 3.19 et 3.20 présentant respectivement le volume d'usure et la profondeur des traces d'usure des différents revêtements et du PEEK, on constate que l'usure du PEEK et l'usure des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V sont respectivement de $5,1.10^8 \mu\text{m}^3$, de $1,4.10^8$ et de $0,9.10^8 \mu\text{m}^3$.

En fin d'essai tribologique, les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ont été entièrement usés (Figure 3.20 et Figures 3.21(c) et (d)) et le PEEK sous-jacent a été sévèrement usé par abrasion.

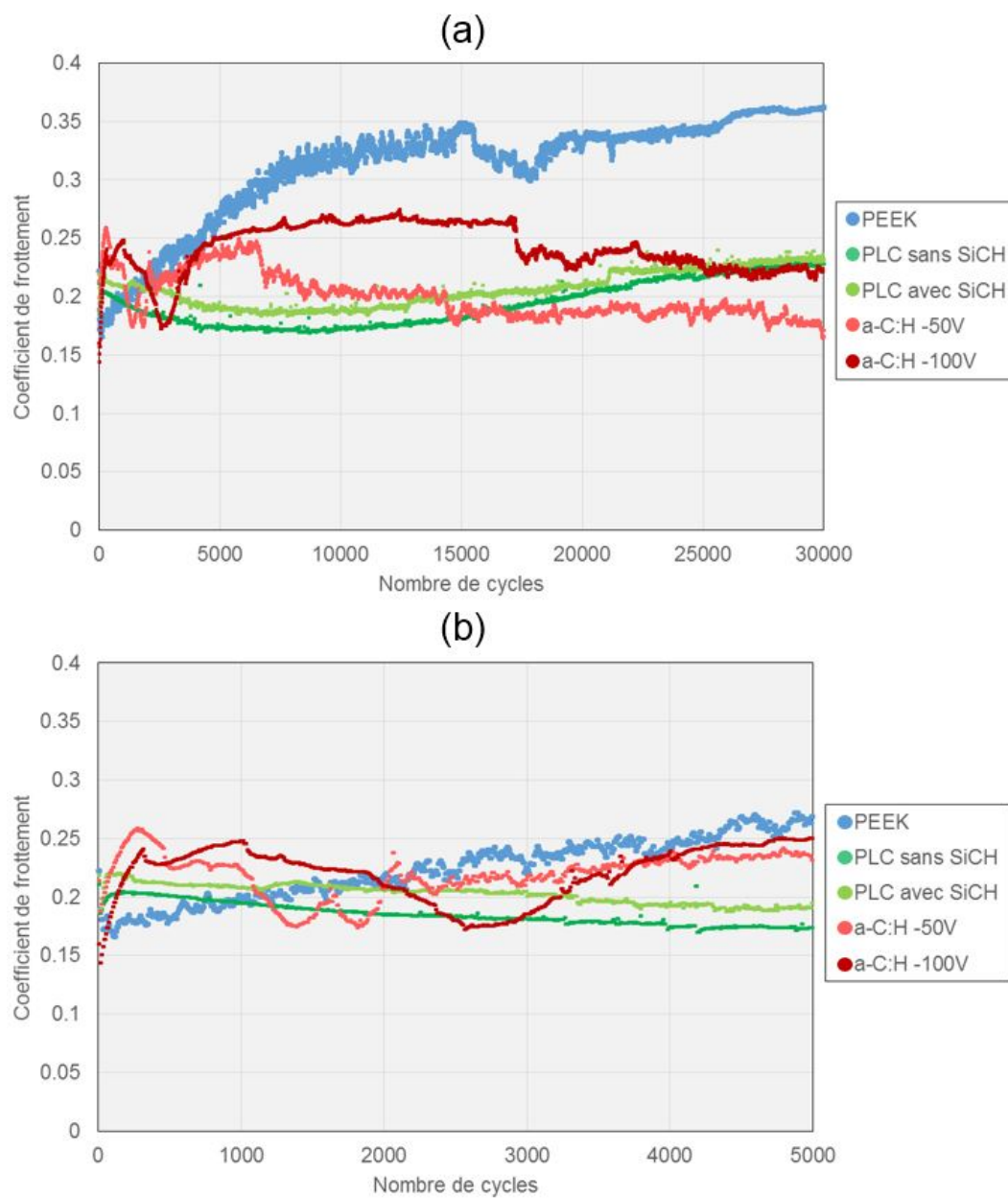


FIGURE 3.17 – Évolution du coefficient de frottement du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtement a-C:H – 50 V et – 100 V en milieu sérum bovin au cours (a) des 30 000 cycles et (b) des 5 000 premiers cycles

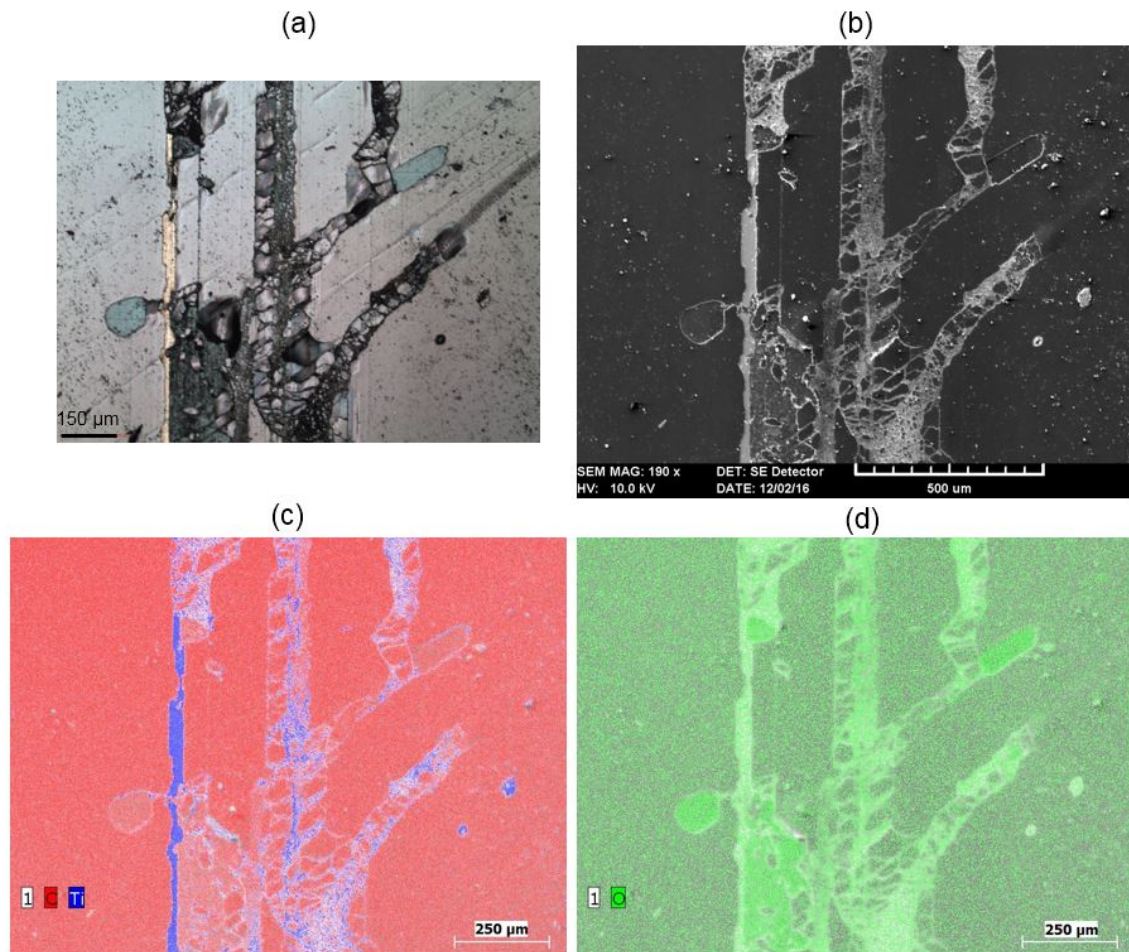


FIGURE 3.18 – Observation par (a) microscopie optique et (b) microscopie électronique de la surface du revêtement a-C:H – 50 V après apparition de la discontinuité du coefficient de frottement. Les cartographies du titane et du carbone (c) montrent les zones où le seul revêtement a-C:H a délaminé et la cartographie de l'oxygène (d) montre les zones où le revêtement a-C:H et la couche de titane ont délaminé

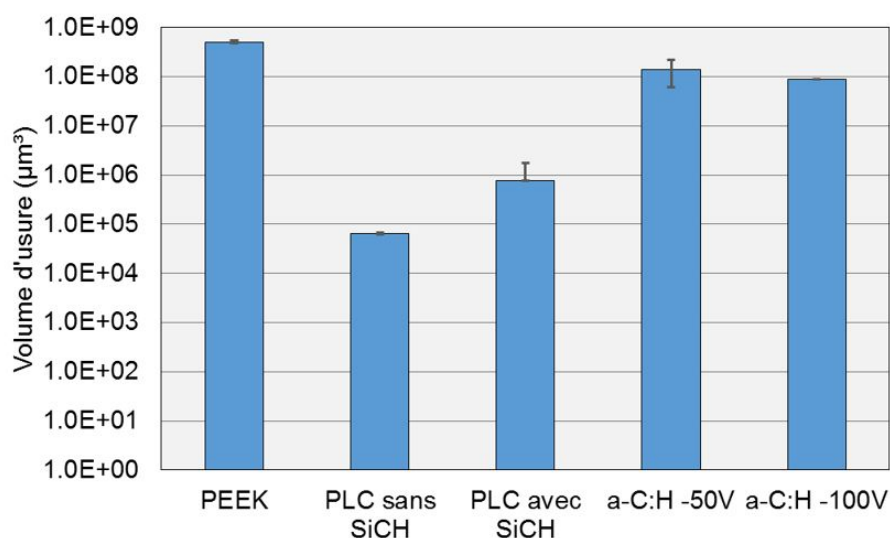


FIGURE 3.19 – Volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

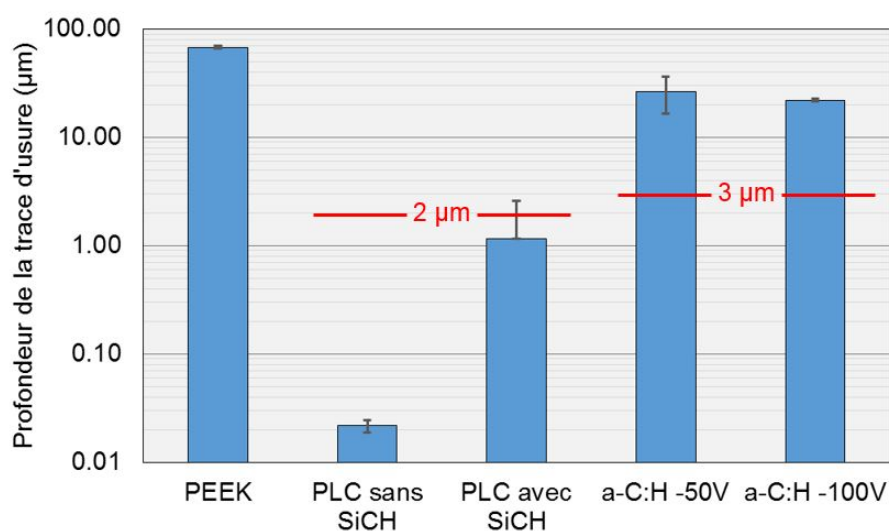


FIGURE 3.20 – Profondeur des traces d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l'épaisseur des revêtements)

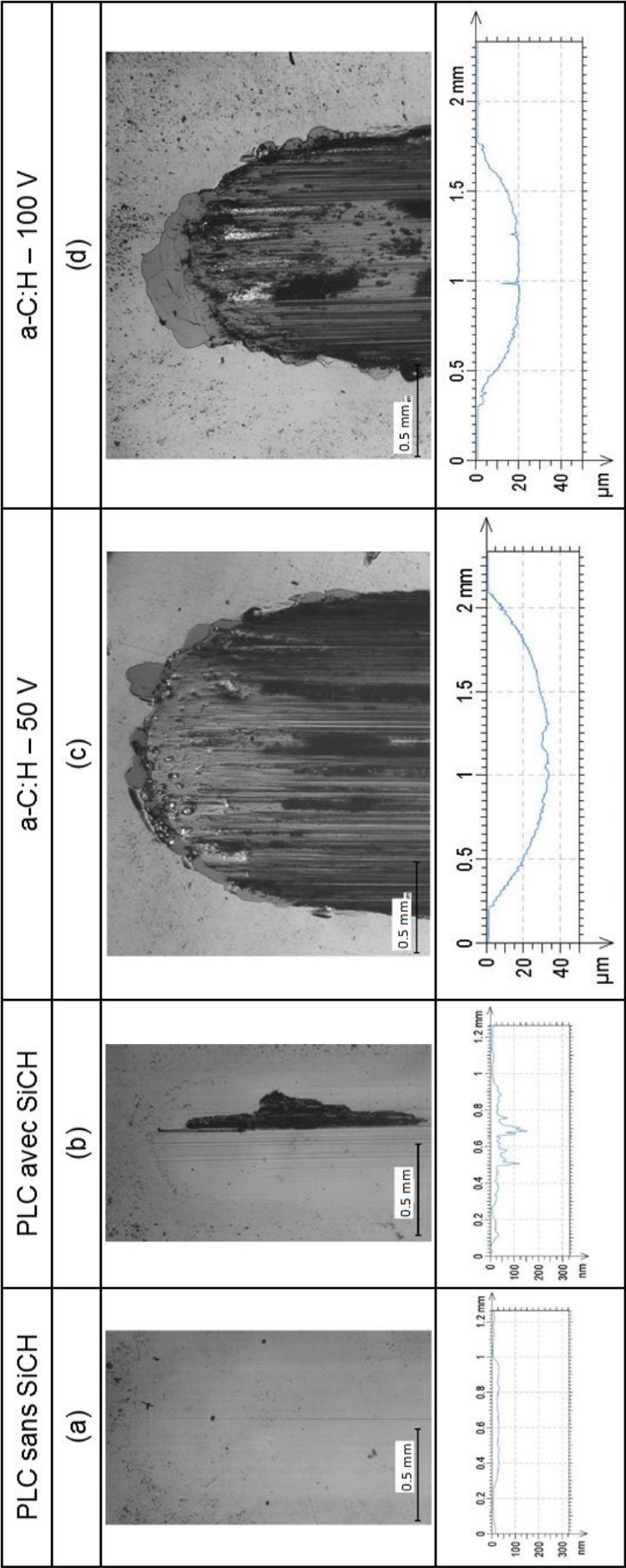


FIGURE 3.21 – Observation par microscopie optique des traces d'usure présentes sur les revêtements (a) PLC sans SiCH, (b) PLC avec SiCH, (c) a-C:H – 50 V et (d) a-C:H – 100 V après 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin. Un profil transversal de la trace d'usure est aussi présenté pour chacun des revêtements

Plusieurs phénomènes sont à envisager pour expliquer la tendance à la délamination des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V lors des essais tribologiques. Il se peut que la relativement faible adhésion entre la couche de titane et le SiCH contribue, au moins en partie, à la délamination de l'interface titane/SiCH. En effet, dans la section 3.3.4, il a été suggéré que les contraintes résiduelles relativement élevées qui sont présentes dans les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ainsi que la présence d'une couche résiduelle d'oxydes de titane à l'interface titane/SiCH étaient responsables de la rupture adhésive de cette interface lors des essais d'arrachement en traction. Ainsi, lorsque la bille en alumine frotte contre les revêtements a-C:H, la somme des contraintes de cisaillement à l'interface titane/SiCH et des contraintes résiduelles de compression présentes dans les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V serait excessive et provoquerait une délamination à l'interface titane/SiCH.

La relativement grande déformation du revêtement qui est due au faible module de Young du substrat est aussi à prendre en compte. Le revêtement a-C:H et la sous-couche de titane suivent la déformation du substrat. La déformation moyenne du substrat ϵ_r peut être estimée à l'aide de la formule 3.1 qui a été proposée par Gauthier *et al.* pour un contact élastoplastique entre un indenteur sphérique et une surface plane [114]:

$$\epsilon_r = \frac{0,2a}{\alpha R} \quad (3.1)$$

où a est le rayon de contact, R le rayon de l'indenteur sphérique et α un coefficient compris entre 0,5 et 1. Ce dernier coefficient est égal à 0,5 pour un contact parfaitement plastique et à 1 pour un contact parfaitement élastique. Dans notre cas, le contact est élastique (la contrainte à l'écoulement du PEEK est d'environ 90 MPa alors que la pression maximale de contact est d'environ 77 MPa) ce qui donne une déformation moyenne du PEEK égale à 0,5 %.

Les revêtements PLC avec ou sans SiCH se révèlent beaucoup plus efficaces pour protéger le PEEK de l'usure. En effet, le volume d'usure passe de $5,1.10^8 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK non revêtu à $8,6.10^5 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK revêtu de la couche de PLC avec SiCH (soit une réduction du volume d'usure d'un facteur de presque 1 000) et à $6,5.10^4 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK revêtu de la couche de PLC sans SiCH (soit une réduction du volume d'usure d'un facteur de presque 10 000) (Figure 3.19).

Par ailleurs, le revêtement PLC sans SiCH n'est pas sujet à la délamination lors de l'essai et ne montre que très peu de signes d'usure comme on le constate sur la Figure 3.21 (quelques rayures d'abrasion sont visibles). De plus, à peine un pourcent de l'épaisseur du revêtement a été usée (Figure 3.20).

Le revêtement PLC avec SiCH permet aussi de protéger efficacement le PEEK sous-jacent. Cependant, certains des revêtements PLC avec SiCH testés ont montré une légère délamination en fin d'essai comme cela est présenté en Figure 3.21(b). Cette légère délamination est généralement localisée et le reste du revêtement ne montre que très peu de signes d'usure.

Bien que l'adhérence du revêtement PLC avec SiCH ne soit pas affectée par la présence de silicium à l'interface formée avec le PEEK lors des essais d'arrachement en traction 3.3.4, le revêtement PLC avec SiCH tend à délaminer en fin d'essai tribologique. Cela n'étant pas observé pour le revêtement PLC sans SiCH, il se peut que la présence de silicium à l'interface PLC/PEEK soit défavorable à sa capacité à rester adhérent au PEEK lors d'essais tribologiques en milieu aqueux.

La tendance à la délamination observée en fin d'essai pour le revêtement PLC avec SiCH pourrait être causée par une hydrolyse à l'interface entre le PEEK et le revêtement. Plus

précisément, les liaisons covalentes Si–O, formées grâce à l’activation de la surface du PEEK par un plasma d’oxygène avant l’introduction du tétraméthylsilane (TMS) dans l’enceinte, ont tendance à s’hydrolyser en milieu aqueux contenant des protéines [115]. Ainsi, après plusieurs heures d’immersion en milieu sérum bovin, il se peut que l’hydrolyse de ces liaisons fragilise l’interface et se traduise par des délaminations locales sous l’effet des sollicitations de frottement.

Les billes en alumine ont été examinées par microscopie optique et par interférométrie optique. Cependant, aucune trace d’usure et aucun tribofilms n’étaient perceptibles sur les billes.

3.4.2 Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu eau distillée

Afin de pouvoir déterminer l’influence des protéines contenues dans le sérum bovin sur le comportement tribologique des quatre revêtements étudiés, des essais tribologiques en milieu eau distillée ont été menés. Ces essais ont été réalisés sur les revêtements PLC avec et sans SiCH, sur le revêtement a-C:H – 50 V et sur le PEEK non revêtu (le revêtement a-C:H – 100 V n’a pas été testé car celui-ci a un comportement similaire à celui du revêtement a-C:H – 50 V pour toutes les caractérisations précédemment effectuées).

Évaluation du coefficient de frottement des quatre revêtements en milieu eau distillée

La Figure 3.22 présente l’évolution du coefficient de frottement des revêtements PLC avec et sans SiCH, du revêtement a-C:H – 50 V et du PEEK non revêtu en milieu eau distillée. Le coefficient de frottement du PEEK est de 0,15 en début d’essai et augmente progressivement jusqu’à atteindre 0,35-0,4 en fin d’essai.

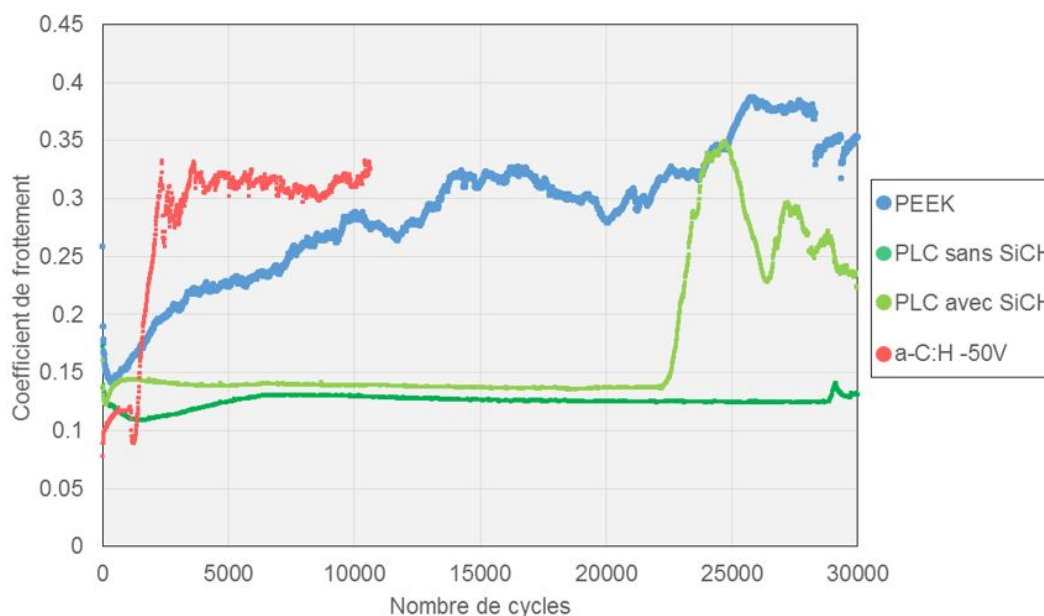


FIGURE 3.22 – Évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V en milieu eau distillée

L'évolution du coefficient de frottement des revêtements PLC avec ou sans SiCH en fonction du nombre de cycles sont similaires pendant les 22 000 premiers cycles : le coefficient de frottement est de 0,12-0,14 tout au long de l'essai. Le coefficient de frottement du PLC sans SiCH reste quasiment constant jusqu'à la fin de l'essai alors que celui du PLC avec SiCH augmente fortement à partir de 20 000-25 000 cycles puis devient instable. Comme montré dans la section suivante, l'augmentation et l'instabilité du coefficient de frottement qui sont observées à partir de 20 000-25 000 cycles pour le PLC avec SiCH s'expliquent par une usure complète de l'épaisseur du revêtement.

D'autre part, l'évolution du coefficient de frottement des deux revêtements PLC est beaucoup plus lisse que celle du PEEK non revêtu tant que les revêtements ne sont pas entièrement usés.

Comme on le constate sur la Figure 3.22, l'évolution du coefficient de frottement du revêtement a-C:H – 50 V présente une discontinuité nette à environ 1 000 cycles. En effet, en début d'essai le coefficient est d'environ 0,12 avant d'augmenter rapidement pour atteindre 0,3-0,35 après 2 500 cycles. Comme exposé dans la section 3.4.1, cette discontinuité dans l'évolution du coefficient de frottement du revêtement a-C:H – 50 V est provoquée par une usure précoce du revêtement par délamination et l'essai a donc été stoppé après 11 000 cycles.

Évaluation de l'usure des quatre revêtements en milieu eau distillée

Étant sujet à une usure précoce par délamination, le revêtement a-C:H – 50 V ne protège pas longtemps le PEEK de l'usure. En effet, sur les Figures 3.23 et 3.24 présentant respectivement le volume d'usure et la profondeur des traces d'usure des différents revêtements et du PEEK, on constate que l'usure du PEEK non revêtu et l'usure du PEEK revêtu de la couche a-C:H – 50 V sont respectivement de $1,8.10^8 \mu\text{m}^3$ après 30 000 cycles et de $1,1.10^8 \mu\text{m}^3$ après 11 000 cycles.

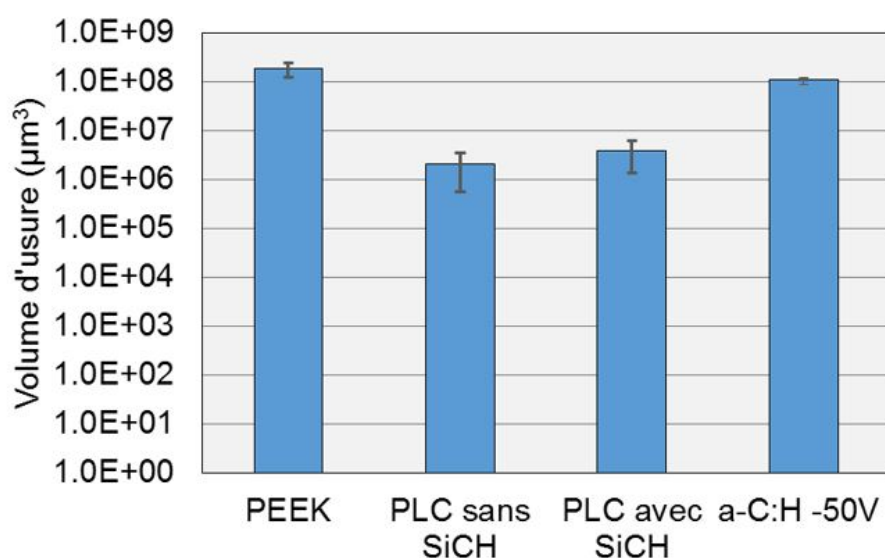


FIGURE 3.23 – Volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

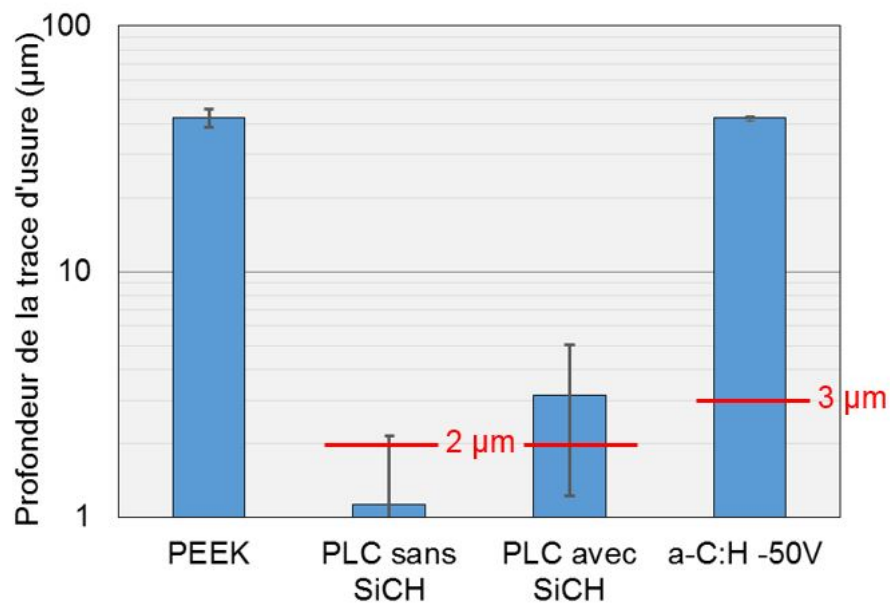


FIGURE 3.24 – Profondeur des traces d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l'épaisseur des revêtements)

Après 11 000 cycles, le PEEK revêtu de la couche a-C:H – 50 V a été sévèrement usé par abrasion (Figure 3.25(c)) et le revêtement a-C:H – 50 V montre des signes de délamination à l'interface PEEK/titane en bords de trace.

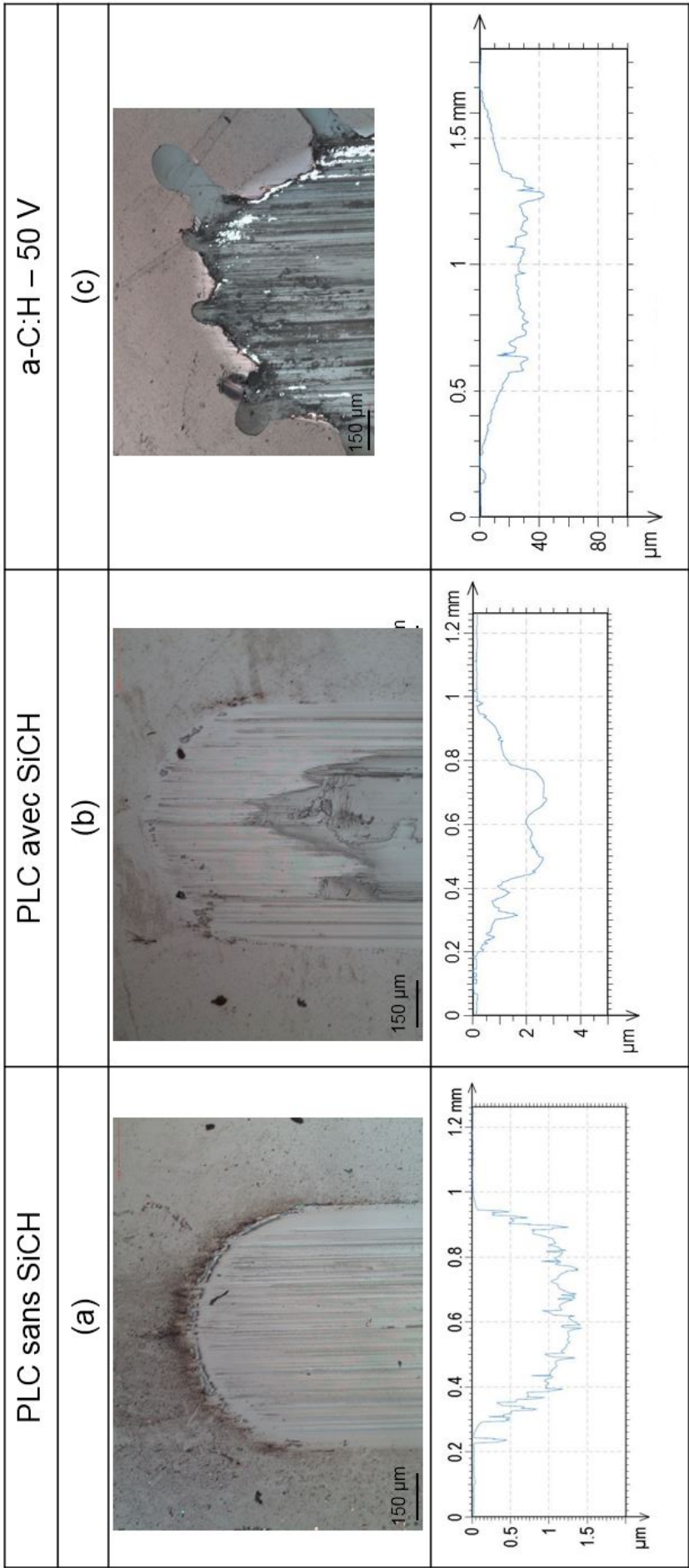


FIGURE 3.25 – Observation par microscopie optique des traces d’usure présentes sur les revêtements (a) PLC sans SiCH, (b) PLC avec SiCH et (c) a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée. Un profil transversal de la trace d’usure est aussi présenté pour chacun des revêtements

Les phénomènes évoqués dans la section 3.4.1 sont encore à considérer pour expliquer la tendance à la délamination du revêtement a-C:H – 50 V lors des essais tribologiques en milieu eau distillée.

Les revêtements PLC avec ou sans SiCH se révèlent beaucoup plus efficaces pour protéger le PEEK de l'usure. En effet, le volume d'usure passe de $1,8.10^8 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK non revêtu à $3,7.10^6 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK revêtu de la couche de PLC avec SiCH (soit une réduction du volume d'usure d'un facteur de presque 50) et à $2,0.10^6 \mu\text{m}^3$ pour le PEEK revêtu de la couche de PLC sans SiCH (soit une réduction du volume d'usure d'un facteur de presque 100) (Figure 3.23).

Contrairement au revêtement a-C:H – 50 V, les revêtements PLC avec ou sans SiCH ne sont pas sujets à la délamination lors des essais. Ces derniers s'usent par abrasion comme on le constate sur la Figure 3.25. Sur les trois essais effectués sur les revêtements PLC, le revêtement a été entièrement usé deux fois sur trois pour le PLC avec SiCH et une fois sur trois pour le PLC sans SiCH (Figure 3.24).

Pour les essais tribologiques effectués en eau distillée, un tribofilm est perceptible à la surface de la bille en alumine lorsque cette dernière a frotté contre les revêtements PLC avec ou sans SiCH.

3.4.3 Influence de la présence de protéines dans le milieu aqueux sur les performances tribologiques des quatre revêtements

Les performances tribologiques des revêtements déposés ont été évaluées en milieu sérum bovin ainsi qu'en milieu eau distillée. Des différences non négligeables en termes de coefficient de frottement et d'usure sont observées et détaillées ci-après.

Influence de la présence de protéines sur le frottement des revêtements et du PEEK

La Figure 3.26 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements PLC, du revêtement a-C:H – 50 V et du PEEK non revêtu au cours du temps pour les deux milieux aqueux testés : l'eau distillée et le sérum bovin.

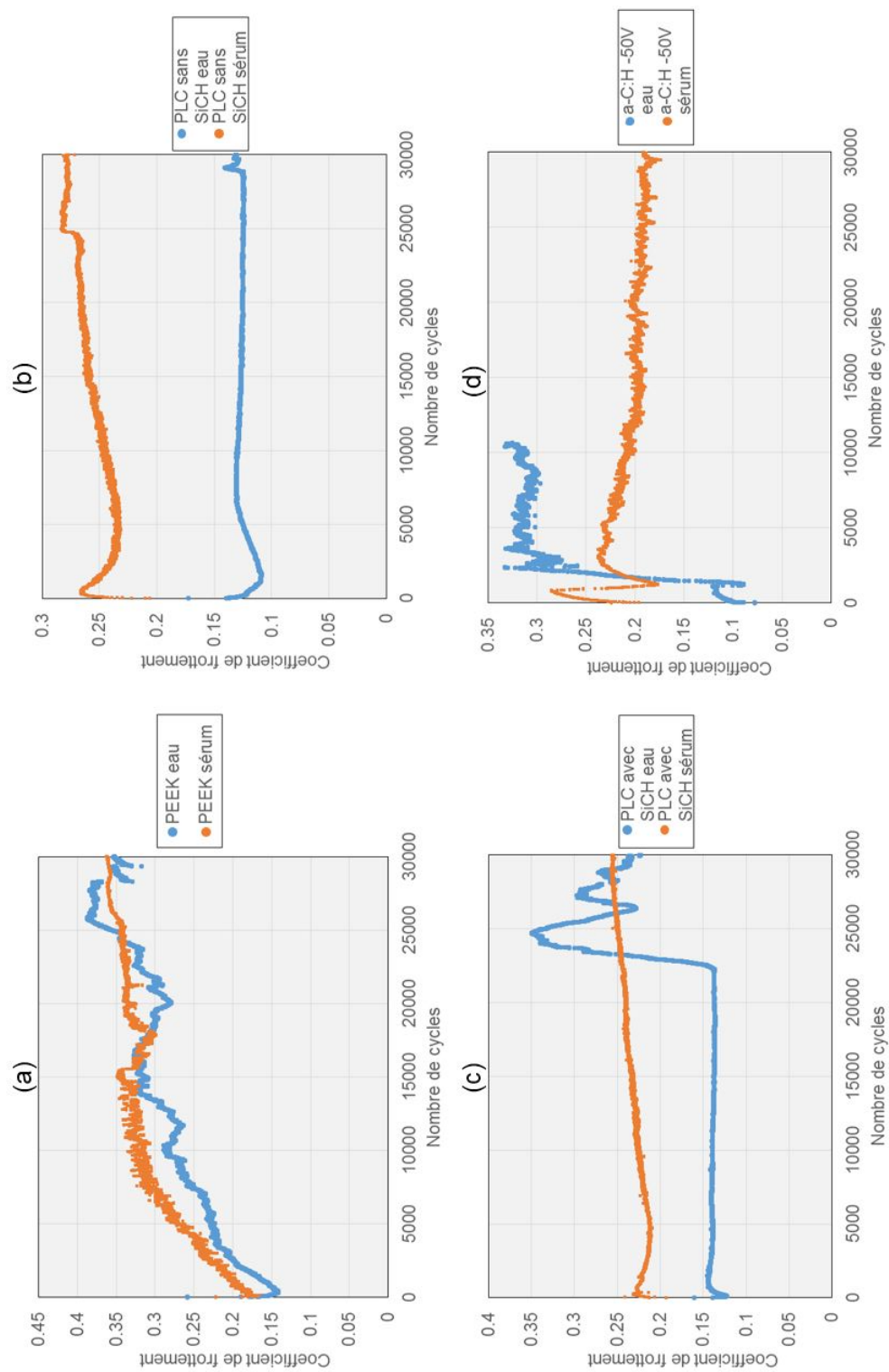


FIGURE 3.26 – Comparaison de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps (a) du PEEK non revêtu, (b) du revêtement PLC sans SiCH, (c) du revêtement PLC avec SiCH et (d) du revêtement a-C:H – 50 V en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin

Le coefficient de frottement du PEEK non revêtu présente une évolution similaire en eau distillée et en sérum bovin (Figure 3.26(a)) : le coefficient de frottement est de 0,15-0,2 en début d'essai puis augmente progressivement pour atteindre 0,3-0,4 en fin d'essai, présentant de fortes instabilités.

Le coefficient de frottement du revêtement PLC sans SiCH a une évolution lisse pour les deux milieux étudiés en comparaison à celui du PEEK non revêtu (Figure 3.26(b)). Le coefficient de frottement du revêtement PLC sans SiCH est d'environ 0,13 en eau distillée alors qu'en milieu sérum bovin celui-ci est compris entre 0,23 et 0,27. On constate qu'une différence de coefficient de frottement similaire est observée pour le revêtement PLC avec SiCH : le coefficient de frottement de ce revêtement est d'environ 0,14 en eau distillée avant l'usure complète du revêtement alors que celui-ci est de 0,21-0,25 en sérum bovin. La valeur du coefficient de frottement des revêtements PLC avec ou sans SiCH dépend donc fortement du milieu dans lequel ces derniers sont immergés.

Il convient de rappeler qu'un tribofilm se forme sur la bille en alumine lorsque celle-ci est frottée contre les revêtements PLC avec ou sans SiCH en milieu eau distillée. Dans la littérature, la formation d'un tribofilm sur un corps ayant frotté contre un revêtement de type DLC est généralement associée à une baisse du coefficient de frottement [44, 116, 117]. La valeur plus élevée du coefficient de frottement des revêtements PLC en milieu sérum bovin peut donc s'expliquer par l'absence de tribofilm formé sur la bille en alumine. Les protéines présentes dans le sérum bovin (albumine et globulines) ont tendance à s'adsorber fortement et durablement sur les surfaces en contact [118, 119] et empêcher la formation d'un tribofilm permettant de diminuer le frottement [120].

Concernant le revêtement a-C:H – 50 V, l'évolution du coefficient de frottement montre une discontinuité nette dans les 1 000 premiers cycles lors des essais effectués en eau distillée et en sérum bovin. Dans les deux cas, cette discontinuité correspond à une délamination du revêtement. A la suite de cette délamination, le coefficient de frottement est instable et d'environ 0,3 en eau distillée et d'environ 0,2 en sérum bovin.

Influence de la présence de protéines sur l'usure des revêtements et du PEEK

Les Figures 3.27 et 3.28 présentent les volumes et les profondeurs des traces d'usure des revêtements PLC, du revêtement a-C:H – 50 V et du PEEK non revêtu dans les deux milieux aqueux étudiés.

L'usure du PEEK est très importante pour les deux milieux étudiés : le volume d'usure est de l'ordre de $10^8 \mu\text{m}^3$. En milieu sérum bovin, l'usure du PEEK non revêtu est 2,5 fois plus importante. La présence de protéines dans le milieu est ainsi néfaste pour le PEEK en termes d'usure.

Contrairement au PEEK, la présence de protéines dans le milieu aqueux semble être bénéfique aux revêtements PLC. Cela est particulièrement notable pour le revêtement PLC sans SiCH : le volume d'usure est réduit d'un facteur 30 en présence de protéines et la profondeur de la trace d'usure est divisée par 50.

La détermination du rôle des protéines sur les mécanismes d'usure des biomatériaux fait l'objet de recherches actuelles. L'effet bénéfique ou néfaste des protéines sur l'usure et le frottement des biomatériaux et, en particulier sur l'usure et le frottement des revêtements DLC [118, 121], n'est pas établi. Dans le cas des revêtements étudiés dans le cadre de cette thèse, le revêtement PLC sans SiCH est particulièrement résistant à l'usure en présence de protéines dans le milieu aqueux. Les protéines semblent protéger la surface du revêtement

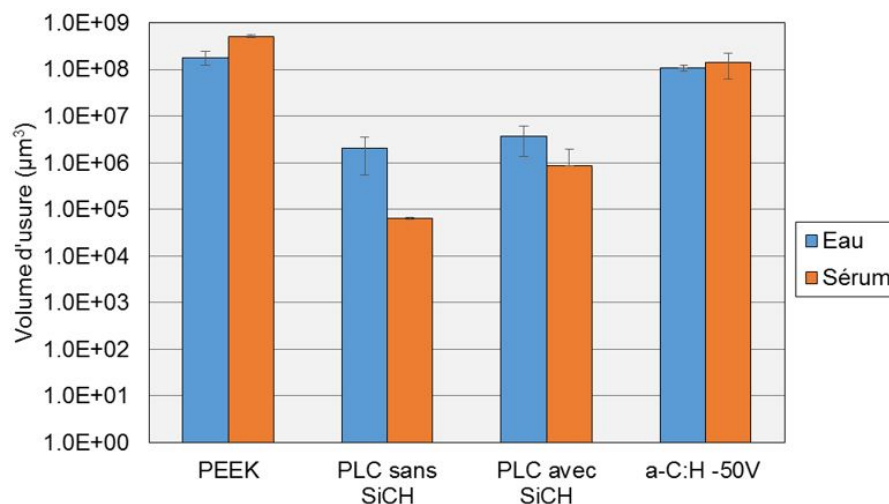


FIGURE 3.27 – Comparaison du volume d'usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

PLC sans SiCH en s'adsorbant à sa surface et agiraient ainsi comme une couche sacrificielle se renouvelant après le passage de la bille en alumine. Cela a pour contrepartie de ne pas former de tribofilm sur la bille antagoniste et de générer des forces de frottement plus élevées.

Étant sujet à une légère délamination en fin d'essai tribologique, la diminution de l'usure du revêtement PLC avec SiCH en présence de protéines n'est pas aussi importante que celle du revêtement PLC sans SiCH. En effet, le volume d'usure n'est divisé que d'un facteur 4 en présence de protéines car, même si le revêtement n'est que très peu usé sur la plupart de la surface de la trace d'usure, l'usure du substrat est importante aux niveaux des zones délaminées. Il convient de préciser qu'en eau distillée le revêtement, PLC avec SiCH ne présente pas de délamination en fin d'essai. Seule une usure abrasive de ce revêtement est observée.

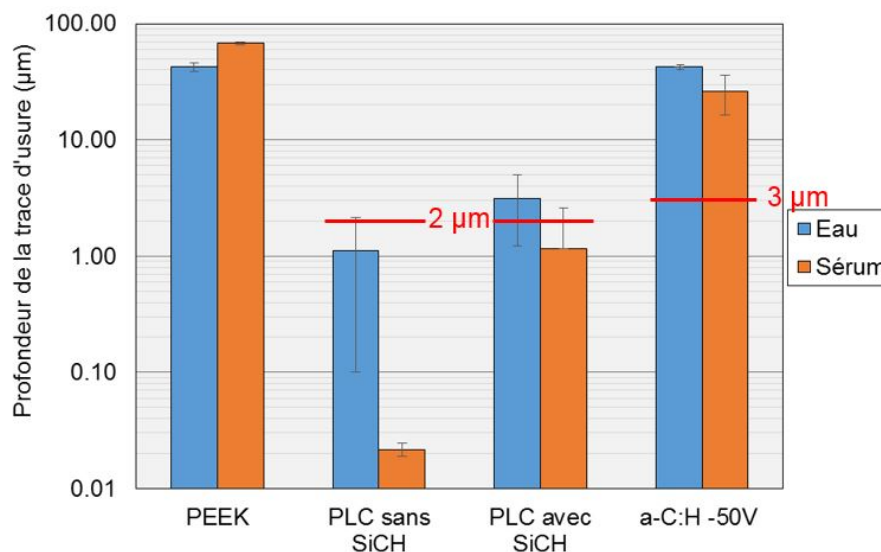


FIGURE 3.28 – Comparaison de la profondeur des traces d’usure du PEEK non revêtu, des revêtements PLC et du revêtement a-C:H – 50 V après 30 000 cycles de frottement en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin (les barres d’erreur sont les écart-types correspondants et les lignes rouges horizontales indiquent l’épaisseur des revêtements)

3.5 Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique

Les quatre revêtements qui ont été évalués par test tribologique ont montré que le milieu dans lesquels ils sont immergés peut affecter significativement leurs performances tribologiques. Notamment, les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V et le revêtement PLC avec SiCH tendent à délaminer en milieu aqueux. Il est donc intéressant d’évaluer l’évolution du comportement au rayage de ces revêtements après immersion dans un milieu aqueux.

3.5.1 Évolution de la résistance au rayage après immersion

Les revêtements PLC avec ou sans SiCH ainsi que les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V ont été immergés dans du sérum bovin pendant 1, 2, 3, 4 et 6 semaines. Leur comportement au rayage a été évalué en mode charge croissante avant immersion et après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d’immersion. L’évolution de la résistance au rayage des revêtements a été réalisée en déterminant les charges critiques avant et après immersion.

Évolution de la résistance au rayage des revêtements PLC après immersion

De manière similaire à ce qui a pu être effectué dans la section 3.3.1, la charge critique des revêtements PLC avec ou sans SiCH est définie par la multi-fissuration du revêtement menant à une fragmentation et un écaillage partiel du revêtement et traduisant l’incapacité du revêtement à se conformer à la grande déformation du substrat.

Avant immersion, cette charge critique est d’environ 10 N pour le revêtement PLC sans SiCH (Figure 3.29(a)) et d’environ 8 N pour le revêtement PLC avec SiCH (Figure 3.29(b)). Après une semaine d’immersion, la charge critique baisse nettement pour les deux revêtements PLC. En effet, après une semaine d’immersion, la charge critique du revêtement PLC sans

SiCH n'est plus que d'environ 5,5 N et celle du PLC avec SiCH d'environ 4,5 N. Après deux semaines d'immersion, la charge critique est d'environ 4 N pour les deux revêtements PLC et ne change plus significativement par la suite.

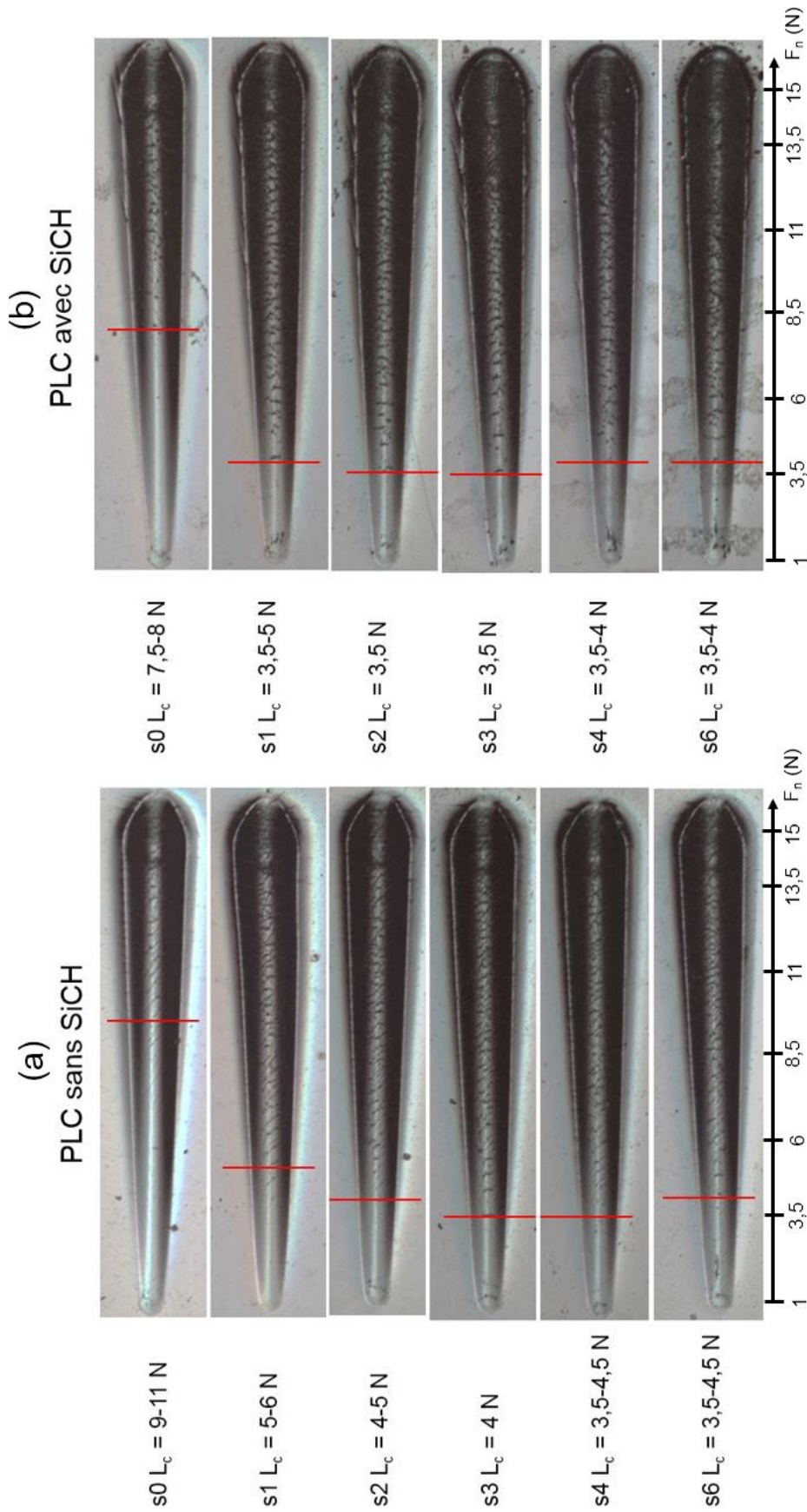


FIGURE 3.29 – Observation au microscope optique de rayures de 2,8 mm réalisées sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et (b) le revêtement PLC avec SiCH avant immersion (s0) et après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d’immersion en sérum bovin (les lignes rouges verticales indiquent la valeur de la charge critique L_c pour la rayure présentée)

Après six semaines d'immersion, le revêtement PLC sans SiCH reste adhérent au substrat même pour une force normale de 15 N (Figure 3.30(a)). Le revêtement PLC avec SiCH se comporte différemment après quatre semaines d'immersion : comme on peut le constater sur la Figure 3.30(b), le revêtement PLC avec SiCH a tendance à délaminer en fin de rayure lorsque la force normale dépasse 10 N.

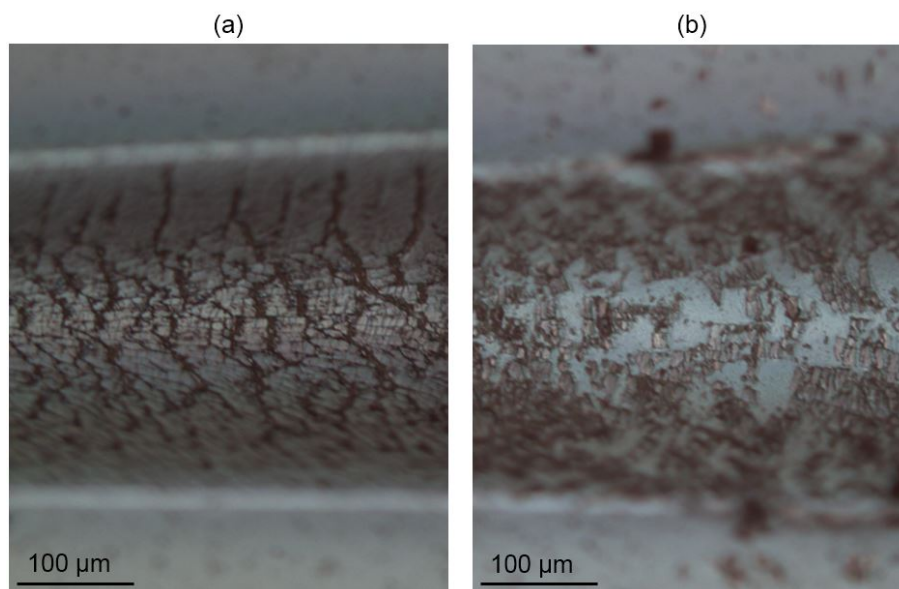


FIGURE 3.30 – Observation au microscope optique du fond d'une rayure effectuée sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et (b) le revêtement PLC avec SiCH après quatre semaines d'immersion en sérum bovin

Cette délamination à l'interface PEEK/PLC peut être due à l'hydrolyse des liaisons Si–O évoquée en section 3.4.1. De plus, il a été montré que l'hydrolyse des liaisons Si–O est favorisée par la présence de protéines dans le milieu aqueux [115].

Deux hypothèses sont à considérer pour expliquer la baisse de la charge critique des revêtements PLC après immersion :

- Les propriétés mécaniques du substrat ont été altérées par l'immersion dans le sérum bovin et ce dernier se déforme plus pour une force normale donnée. Cela entraînerait une fragmentation/multifissuration du revêtement pour une force normale plus faible qu'avant immersion.
- Les propriétés mécaniques du revêtement ont été altérées (baisse de la ténacité du revêtement) par l'immersion dans le sérum bovin et celui-ci est davantage susceptible à la fissuration.

La première hypothèse avancée est peu probable : le PEEK est un polymère connu pour sa grande stabilité chimique et sa résistance à l'hydrolyse même à haute température (voir section 1.1.1). Pour infirmer cette hypothèse, des essais de microindentation ont été menés sur le PEEK non revêtu avant et après immersion (Figure 3.31). Ces essais ont montré que la dureté du PEEK n'est pas affectée par l'immersion en sérum bovin. Ainsi, la baisse de la charge critique qui est observée pour les revêtements PLC avec ou sans SiCH est probablement due à une altération des propriétés mécaniques du revêtement et non du substrat.

3.5. Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique

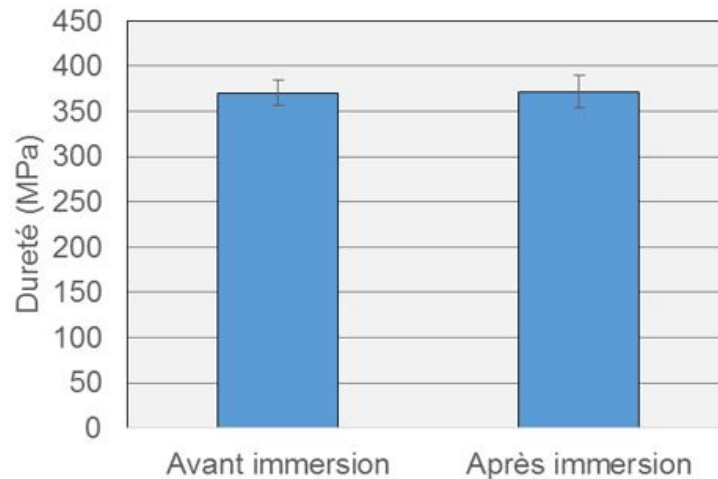


FIGURE 3.31 – Evaluation de la dureté du PEEK par microindentation avant immersion et après une semaine d’immersion en sérum bovin (les barres d’erreur sont les écart-types correspondants)

Évolution de la résistance au rayage des revêtements a-C:H après immersion

De manière similaire à ce qui a pu être effectué dans la section 3.3.1, la charge critique des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V est définie par la première délamination du revêtement par rupture à l’interface PEEK/titane. Pour tous les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V testés en rayage, la délamination du revêtement a eu lieu à l’interface PEEK/titane.

Avant immersion, cette charge critique est d’environ 7 N pour le revêtement a-C:H – 50 V (Figure 3.32 (a)) et d’environ 7,5 N pour le revêtement a-C:H – 100 V (Figure 3.32 (b)). La charge critique des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V baisse ensuite progressivement au cours des semaines d’immersion pour atteindre 4 et 6,5 N, respectivement.

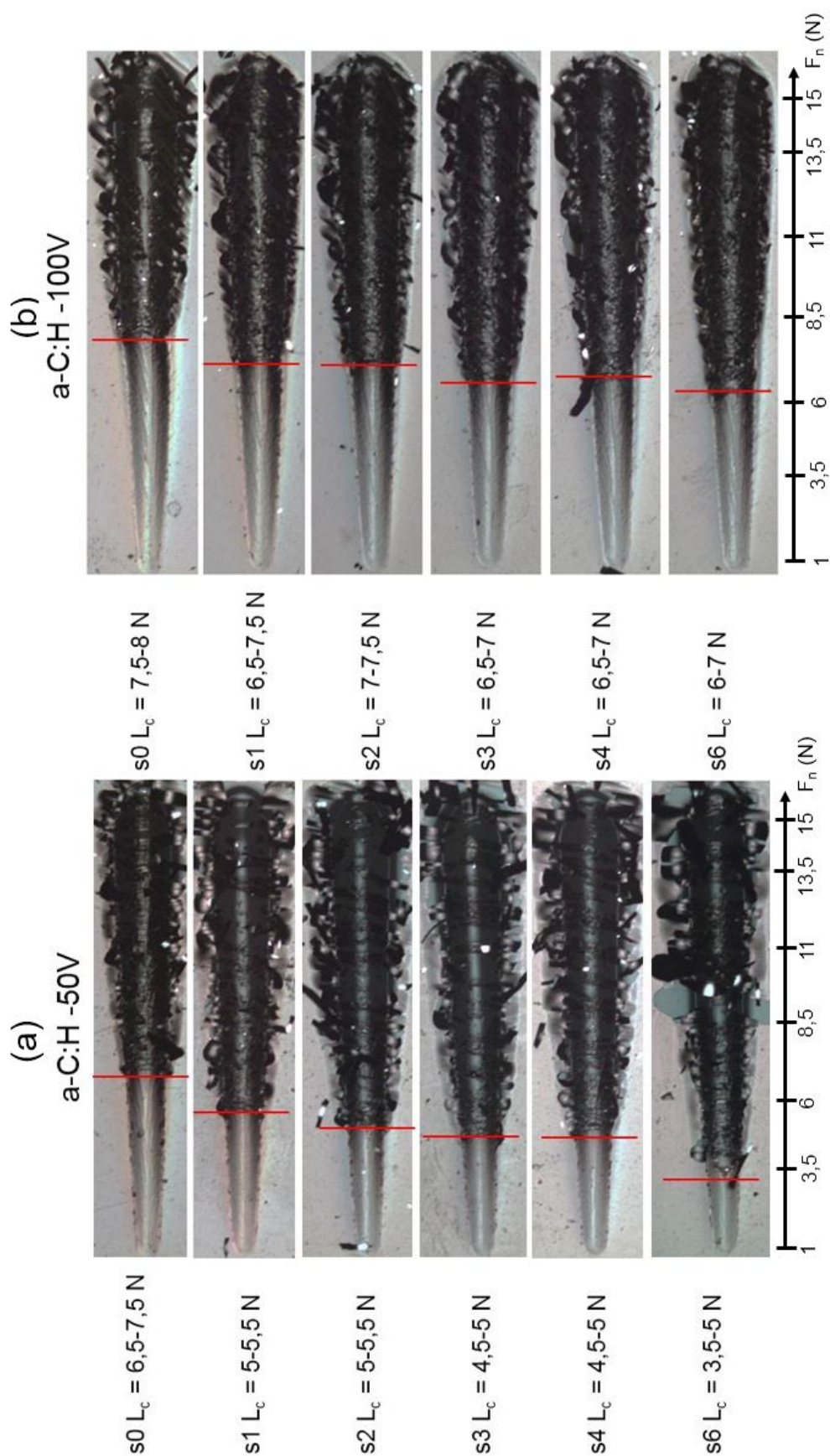


FIGURE 3.32 – Observation au microscope optique de rayures de 2,8 mm réalisées sur (a) le revêtement a-C:H - 50 V et (b) le revêtement a-C:H - 100 V avant immersion (s0) et après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin (les lignes rouges verticales indiquent la valeur de la charge critique L_c pour la rayure présentée)

La baisse progressive de la charge critique des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V peut être due à l'altération de l'interface PEEK/titane par hydrolyse des liaisons Ti–O. Sous l'effet des contraintes résiduelles relativement élevées présentes dans ces revêtements, ces derniers sont plus susceptibles à la délamination. Pour les mêmes raisons que celles évoquées en section 3.5.1, une altération des propriétés mécaniques du PEEK ne peut être la cause de la baisse progressive de la charge critique des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V.

3.5.2 Évolution temporelle des rayures effectuées avant immersion

En plus de suivre l'évolution du comportement au rayage des quatre revêtements étudiés après plusieurs semaines d'immersion, il a été décidé de comparer l'aspect des rayures effectuées avant immersion à l'aspect de ces mêmes rayures après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion dans le sérum bovin.

Les Figures 3.33 (a) et (b) présentent deux rayures réalisées avant immersion (semaine 0). L'une a été effectuée sur le revêtement PLC sans SiCH et l'autre sur le revêtement PLC avec SiCH. Ces deux rayures sont ensuite observées après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. Les rayures effectuées avant immersion sur les revêtements PLC avec ou sans SiCH ne montrent aucun changement perceptible en microscopie optique.

Les rayures effectuées avant immersion sur les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V changent de manière significative après immersion. Deux rayures réalisées avant immersion sur les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V sont présentées en Figures 3.34(a) et (b). L'évolution de leur aspect est donnée après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. On constate qu'après une semaine d'immersion, le revêtement en bord de rayure commence à délaminer par cloquage pour laisser le substrat à nu. Cette délamination par cloquage progresse à partir du bord des rayures au cours du temps d'immersion. Après six semaines d'immersion, une grande partie du revêtement se situant de part et d'autre des rayures a délaminé laissant le PEEK à nu.

La délamination progressive du revêtement en bord de rayure peut s'expliquer de la manière suivante. Le fluide dans lequel est immergé le revêtement a un accès direct à l'interface PEEK/titane car la rayure comporte une rupture adhésive de l'interface PEEK/titane. En ayant un accès direct à l'interface PEEK/titane, le fluide provoque l'hydrolyse des liaisons Ti–O réduisant significativement l'adhérence de l'interface PEEK/titane. Sous l'effet des contraintes internes de compression présentes dans les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V, il y a formation de cloques aux niveaux des zones où l'interface PEEK/titane a été altérée par le fluide. Cela peut s'apparenter à de la corrosion sous contrainte causée par l'accès du fluide à l'interface et par les contraintes présentes dans le revêtement [122].

Les observations effectuées au cours du temps sur les rayures réalisées avant immersion sur les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V supportent l'hypothèse de l'hydrolyse de l'interface PEEK/titane émise dans la section 3.5.1 et proposant une explication quant à la baisse de la charge critique des revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V après immersion. En effet, en ayant un accès direct à cette interface, le fluide provoque une délamination progressive et relativement rapide du revêtement à partir du bord de la rayure alors qu'en ayant un accès restreint à l'interface PEEK/titane (seulement par diffusion à travers le PEEK), le fluide hydrolyse plus lentement l'interface PEEK/titane et fragilise seulement l'interface.

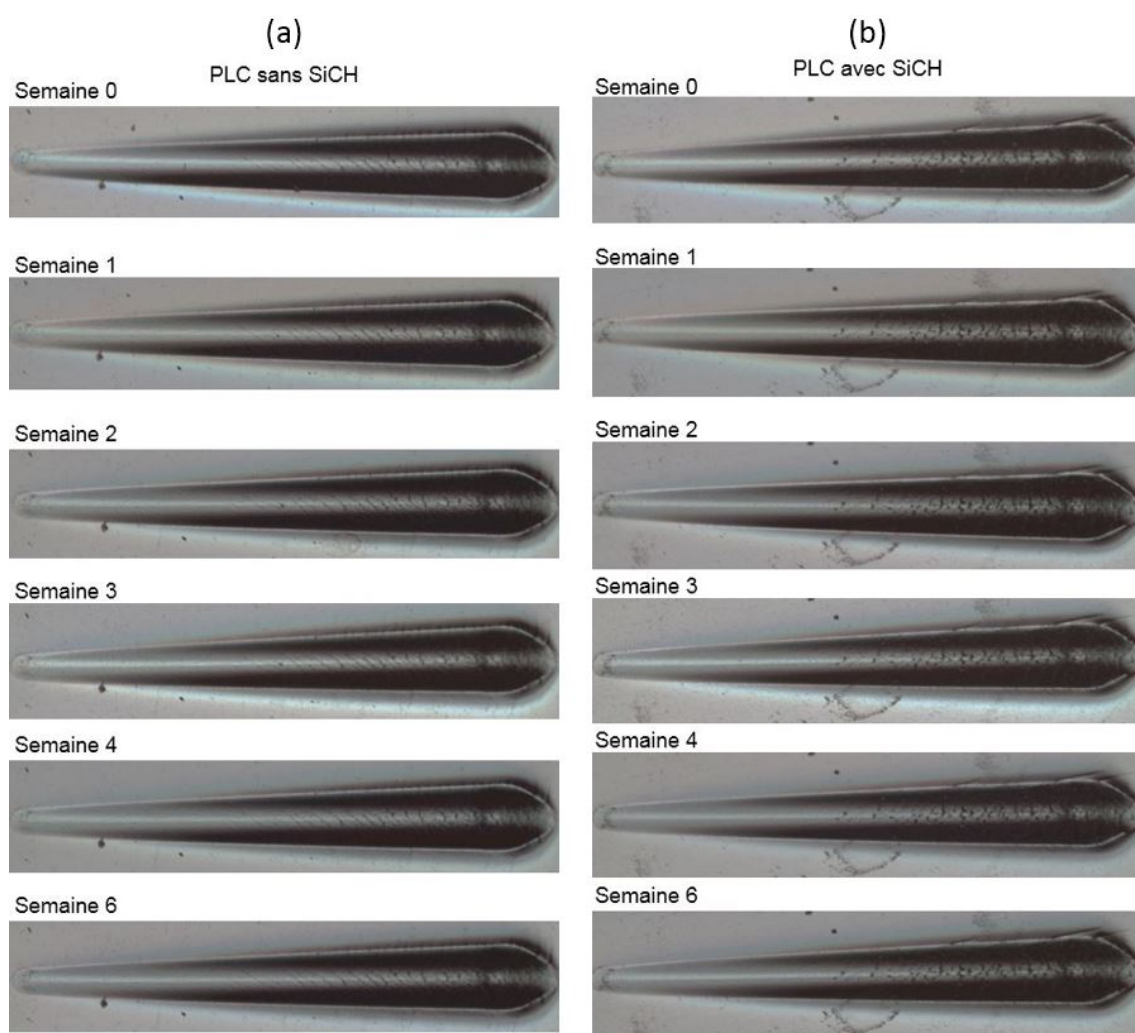


FIGURE 3.33 – Évolution de deux rayures réalisées avant immersion et observées au microscope optique après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. L'une a été effectuée sur (a) le revêtement PLC sans SiCH et l'autre sur (b) le revêtement PLC avec SiCH

3.5. Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique

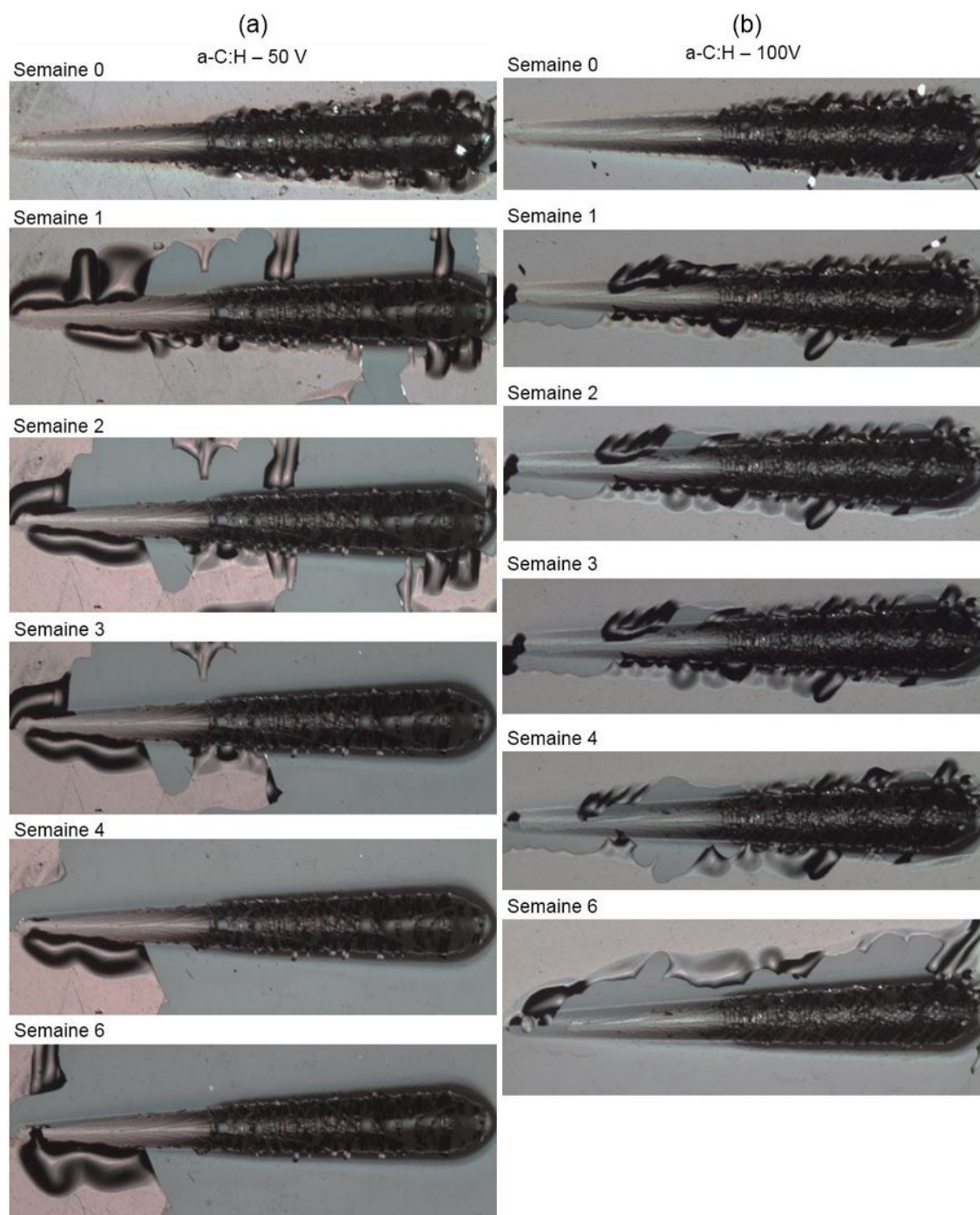


FIGURE 3.34 – Évolution de deux rayures réalisées avant immersion et observées au microscope optique après 1, 2, 3, 4 et 6 semaines d'immersion en sérum bovin. L'une a été effectuée sur (a) le revêtement a-C:H – 50 V et l'autre sur (b) le revêtement a-C:H – 100 V

Conclusion

Dans ce chapitre 3, les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques de nombreux revêtements DLC déposés sur PEEK ont été évaluées. Plus précisément, des revêtements DLC de type a-C:H ont été déposés à différentes tensions de polarisation comprises entre 0 et - 400 V. Les revêtements a-C:H obtenus avec une tension de polarisation inférieure à - 100 V ont montré une tendance à la délamination spontanée après leur sortie de l'enceinte de dépôt. Cela s'explique par la présence de contraintes internes de compression relativement élevées dans ces revêtements lorsque la tension de polarisation est inférieure à - 100 V.

Le comportement au mouillage de ces revêtements a été étudié et a montré que la composante polaire de l'énergie de surface des revêtements baisse lorsque la tension de polarisation passe de 0 à - 300 V. Comme précisé dans la section 2.6.1, cela est probablement dû au taux d'oxygène résiduel contenu dans le revêtement obtenu. Les analyses XPS ont montré que l'application d'une tension de polarisation a tendance à augmenter le taux de carbone hybridé sp^3 du revêtement.

Les propriétés mécaniques de nombreux revêtements DLC déposés sur PEEK ont été évaluées. La tension de polarisation appliquée affecte de manière significative les propriétés mécaniques des revêtements. En effet, lorsque la tension de polarisation passe de 0 à - 300 V, les revêtements obtenus deviennent plus durs, plus rigides et plus contraints. Cela est dû à la déshydrogénisation du revêtement et à la plus haute teneur en carbone hybridé sp^3 des revêtements. Ces phénomènes s'expliquent à partir du modèle de *subplantation*. La surface du revêtement est soumise au bombardement d'ions d'énergie cinétique élevée pendant le dépôt. Lorsque la tension de polarisation augmente (en valeur absolue), les ions acquièrent une énergie plus élevée et provoquent une déshydrogénisation plus prononcée du revêtement et, éventuellement la création de carbone hybridé sp^3 .

Les contraintes résiduelles créées par l'application d'une tension de polarisation se traduisent par une rupture adhésive du revêtement à l'interface titane/SiCH lors des essais d'arrachement en traction et une rupture adhésive du revêtement à l'interface titane/PEEK lors des essais de rayage. Grâce à la réalisation de l'étape d'activation par plasma d'oxygène avant de procéder à leur dépôt, les revêtements PLC avec ou sans SiCH, obtenus sans l'application d'une tension de polarisation, sont remarquablement adhérents au PEEK. Il y a une rupture cohésive dans le substrat lors des essais d'arrachement en traction et aucune rupture adhésive de l'interface PEEK/PLC n'est observée lors des essais de rayage.

Les revêtements n'ayant pas montré de délamination spontanée après leur sortie de l'enceinte de dépôt ont été évalués et comparés par des essais tribologiques en milieux eau distillée et sérum bovin. Les revêtements a-C:H - 50 V et - 100 V sont sujets à une usure rapide par délamination lors des essais tribologiques ce qui mène à une usure comparable à celle du PEEK non revêtu dans les deux milieux aqueux testés. Cette tendance à la délamination peut être expliquée par la relativement faible adhérence de l'interface titane/SiCH ou une déformation excessive de ces revêtements due à la grande souplesse du substrat.

Bien qu'ils soient significativement plus mous et souples que les revêtements obtenus avec une tension de polarisation non nulle, les revêtements PLC avec ou sans SiCH se sont montrés beaucoup plus efficaces pour protéger le PEEK de l'usure en milieu eau distillée et, en particulier, en milieu sérum bovin. De plus, ces deux revêtements permettent de réduire et de stabiliser le coefficient de frottement. Plus précisément, le revêtement PLC avec SiCH permet de réduire l'usure d'un facteur de presque 50 en eau distillée et le revêtement PLC sans SiCH permet une réduction de l'usure d'un facteur de presque 100 dans ce même milieu. En milieu eau distillée, ces réductions d'usure s'accompagnent d'une réduction du coefficient de

3.5. Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique

TABLE 3.4 – Taux d'usure spécifiques du PEEK et du PLC sans SiCH dans les milieux eau distillée et sérum bovin. Les taux d'usure spécifiques ont été calculés à partir de l'approche de Archard et de l'approche énergétique

	Taux d'usure spécifique			
	En sérum bovin		En eau distillée	
	Approche de Archard (mm ³ .(Nm) ⁻¹)	Approche énergétique (mm ³ .(J) ⁻¹)	Approche de Archard (mm ³ .(Nm) ⁻¹)	Approche énergétique (mm ³ .(J) ⁻¹)
PEEK	8,5.10 ⁻⁵	2,9.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴
PLC sans SiCH	1,1.10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻⁸	4,7.10 ⁻⁷	3,0.10 ⁻⁶

frottement qui passe de 0,3-0,4 pour le PEEK non revêtu à 0,12-0,14 pour le PEEK revêtu. La réduction du coefficient de frottement en eau distillée s'explique par la formation d'un tribofilm sur la bille antagoniste en alumine.

Ce genre de tribofilm ne semble pas se former lorsque les essais tribologiques ont lieu en milieu sérum bovin. Cela se traduit par une baisse de coefficient de frottement moindre : celui-ci passe de 0,3-0,35 à 0,20-0,23. Les protéines présentes dans le sérum bovin ont tendance à fortement et durablement s'adsorber sur les surfaces en contact et empêcher la formation d'un tribofilm. Cependant, les protéines adsorbées protègent les revêtements PLC avec ou sans SiCH de l'usure abrasive. En effet, les revêtements PLC avec ou sans SiCH ne sont que très peu usés par abrasion lors des essais tribologiques effectués en milieu sérum bovin. Le revêtement PLC avec SiCH a cependant tendance à localement délaminer à la fin des essais réalisés à cause d'une possible hydrolyse des liaisons Si–O.

L'évolution de l'adhérence des revêtements à l'immersion dans le sérum bovin a aussi été étudiée par des essais de rayage. Les revêtements a-C:H – 50 V et – 100 V voient leur charge critique progressivement baisser au cours des semaines d'immersion à cause d'une possible hydrolyse de l'interface PEEK/titane. Les revêtements PLC avec et sans SiCH voient aussi leur charge critique baisser après immersion dans le sérum bovin. D'autre part, le revêtement PLC avec SiCH est sujet à une rupture adhésive après quatre semaines d'immersion contrairement au revêtement PLC sans SiCH.

Grâce aux nombreuses caractérisations effectuées, le revêtement PLC sans SiCH apparaît comme étant le meilleur des différents revêtements déposés sur PEEK : même si celui-ci est mou et souple, il montre une excellente adhérence au PEEK et permet ainsi de protéger efficacement le PEEK de l'usure tout en réduisant le frottement. L'importante réduction de l'usure obtenue grâce au dépôt de ce revêtement est soulignée dans le Tableau 3.4 regroupant les taux d'usure spécifiques du PEEK et du revêtement PLC sans SiCH en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin.

Chapitre 4

Effets de la texturation de surface sur les propriétés mécaniques et tribologiques du PEEK revêtu de DLC

Sommaire

3.1	Présentation et stabilité des différents revêtements réalisés sur PEEK	76
3.1.1	Description des revêtements	76
3.1.2	Effet de la tension de polarisation sur la stabilité temporelle des revêtements	76
3.2	Effet de la tension de polarisation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements	80
3.2.1	Effet de la tension de polarisation sur le comportement au mouillage des revêtements	80
3.2.2	Effet de la tension de polarisation sur la microstructure d'un revêtement PLC et d'un revêtement a-C:H	82
3.3	Effet de la tension de polarisation sur les propriétés mécaniques	84
3.3.1	Effet de la tension de polarisation sur la résistance au rayage	84
3.3.2	Effet de la tension de polarisation sur la dureté et le module de Young	88
3.3.3	Effet de la tension de polarisation sur les contraintes résiduelles	90
3.3.4	Évaluation de l'adhérence des revêtements	92
3.3.5	Synthèse de l'influence de la tension de polarisation sur les différentes caractérisations mécaniques effectuées et mise en relation avec la microstructure des revêtements	95
3.4	Évaluation et comparaison des performances tribologiques de quatre revêtements	95
3.4.1	Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu sérum bovin	96
3.4.2	Évaluation tribologique des quatre revêtements en milieu eau distillée	103
3.4.3	Influence de la présence de protéines dans le milieu aqueux sur les performances tribologiques des quatre revêtements	107
3.5	Évolution du comportement au rayage des quatre revêtements après immersion dans un milieu sérologique	111
3.5.1	Évolution de la résistance au rayage après immersion	111
3.5.2	Évolution temporelle des rayures effectuées avant immersion	117
	Conclusion	120

Dans ce chapitre, les effets d'une texturation de surface effectuée avant dépôt d'un revêtement de type DLC sur les propriétés mécaniques et tribologiques du PEEK sont détaillés. Une première partie traite des différentes texturations effectuées sur PEEK avant revêtement. Avant de procéder au dépôt du revêtement DLC qui a été sélectionné dans le chapitre précédent, un léger polissage *post*-texturation est réalisé. Les effets de ce léger polissage et la géométrie de la texturation finale obtenue sont exposés dans cette première partie.

Une seconde partie est consacrée aux effets de la texturation sur les propriétés mécaniques du PEEK revêtu de DLC. Plus précisément, l'influence de la texturation du PEEK sur l'adhérence du revêtement PLC sans SiCH et l'influence de la texturation sur la résistance au rayage du PEEK revêtu sont étudiées.

Une dernière partie est dédiée à l'influence de la texturation du substrat sur les performances tribologiques du PEEK revêtu dans différents milieux. Plus précisément, les performances tribologiques du PEEK texturé et revêtu du PLC sans SiCH sont évaluées en conditions de frottement sec, en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin.

Une grande partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le journal scientifique à comité de lecture *Surface & Coatings Technology*. La référence complète de cette publication est : J. DUFILS, F. FAVERJON, C. HÉAU, C. DONNET, S. BENAYOUN et S. VALETTE. « Combination of laser surface texturing and DLC coating on PEEK for enhanced tribological properties ». *Surface & Coatings Technology* 329 (2017), p. 29-41.

4.1 Combinaison d'une texturation de surface et du dépôt d'un revêtement DLC sur PEEK

L'ablation par laser femtoseconde a été retenue comme moyen de texturation car cette technique permet d'obtenir rapidement des motifs dont la géométrie est finement contrôlée (voir section 1.3.5). Les détails relatifs aux paramètres laser utilisés pour réaliser ces texturations sont donnés en section 2.4.

4.1.1 Choix et description des texturations réalisées sur PEEK à l'aide du laser femtoseconde

Une approche de texturation indirecte a été choisie pour réaliser les surfaces de PEEK texturé et revêtu de DLC : le PEEK est texturé par laser femtoseconde avant d'être revêtu d'une couche de PLC sans SiCH. L'approche de texturation directe du revêtement n'a pas été retenue pour être certain de ne pas provoquer de fissures ni de délaminations dans le revêtement et de ne pas avoir de questionnements quant à une éventuelle modification de la structure du revêtement DLC suite à l'irradiation laser (voir section 1.3.6).

La Figure 4.1 présente les différents réseaux hexagonaux de cavités réalisés à la surface du PEEK. Le diamètre moyen des cavités est de 30,3 μm pour un diamètre désiré égal à 30 μm . La profondeur des cavités et la densité de cavités sont variables. Les valeurs mesurées par interférométrie optique sont données en Figure 4.1. Les profondeurs visées étaient 3, 10 et 20 μm et les densités visées étaient 10, 25 et 40 %. La méthode de texturation choisie permet d'obtenir des géométries assez proches de celles qui étaient visées.

Ces texturations ont été choisies pour les raisons suivantes :

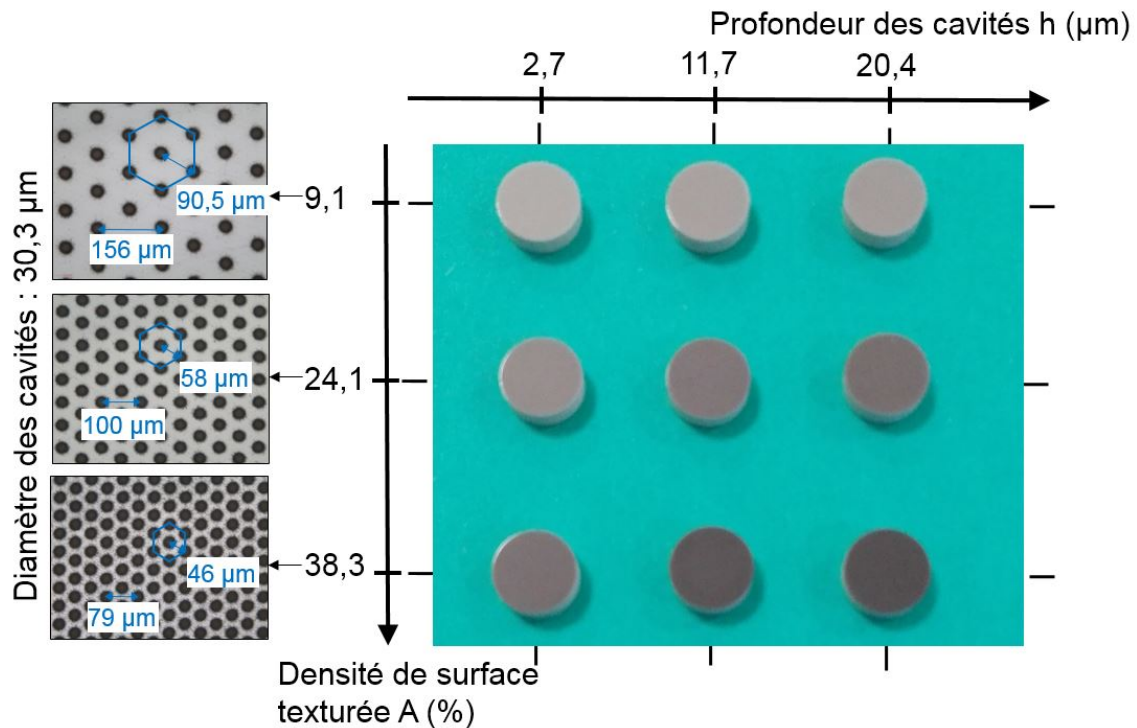


FIGURE 4.1 – Texturations réalisées sur PEEK par laser femtoseconde et paramètres décrivant la géométrie des texturations

- Étant donnés leur facilité de fabrication et leur coût de production relativement faible, les réseaux de cavités circulaires sont parmi les texturations les plus réalisées.
- Un arrangement hexagonal des cavités est moins sensible à la direction de la sollicitation de frottement appliquée qu'un arrangement de cavités en carrés.
- Étant donnés les paramètres utilisés lors des essais tribologiques effectués en milieu aqueux (voir section 4.3), le régime de lubrification est limite. Des cavités de diamètre 30 μm et de profondeur comprise entre 3 et 20 μm ont pour objectif de piéger les débris d'usure dans le but de réduire l'abrasion provoquée par ces débris (voir section 1.3.5).
- Un diamètre de cavité de 30 μm est censé être suffisamment petit par rapport à la taille du contact (le rayon de contact du contact alumine/PEEK lisse est de 350 μm) pour éviter une délamination. En effet, les travaux de Petterson et Jacobson [64] qui sont détaillés en section 1.3.6 mettent en évidence que le revêtement déposé sur substrat texturé a tendance à délaminer lorsque la taille des motifs n'est pas assez petite devant celle du contact.
- Les densités de surface texturée ont été choisies à partir de la littérature : 10% et 40 % sont des valeurs minimales et maximales souvent rencontrées [68, 71, 72, 123] et 25% a été choisie comme valeur intermédiaire.

4.1.2 Effets du polissage *post-texturation*

Des observations par microscopie optique ont été menées sur les surfaces texturées. Ces observations ont révélé la présence de remontées de matière au niveau du bord des cavités et de matière redéposée autour des cavités suite à l'ablation laser. Étant donné que la matière redéposée autour des cavités peut altérer l'adhérence du revêtement et que la présence de remontées de matière en bords de cavités peut constituer une protubérance abrasive après dépôt du revêtement, il a été décidé de procéder à un polissage de la surface durant quelques

secondes afin d'éliminer la matière redéposée autour des cavités et les remontées de matière en bords de cavités (voir section 1.3.6).

La Figure 4.2 présente la surface d'un échantillon de PEEK texturé avant et après réalisation de l'étape de polissage *post-texturation*. Ce léger polissage permet d'éliminer efficacement la matière redéposée autour des cavités. Les remontées de matière en bords de cavités faisant quelques centaines de nanomètres sont aussi efficacement éliminées (Figure 4.3).

Cependant, cette étape de polissage *post-texturation* modifie sensiblement la géométrie des cavités. Le diamètre des cavités est significativement augmenté : celui-ci passe de $30,3\text{ }\mu\text{m}$ à $33,2\text{ }\mu\text{m}$ (Figures 4.3 et 4.4). Cette augmentation du diamètre des cavités a pour conséquence d'augmenter la densité de surface texturée (voir la relation donnant la densité de surface texturée en fonction du diamètre des cavités en section 2.4). L'augmentation de la densité de surface texturée après polissage *post-texturation* est rapportée en Figure 4.5.

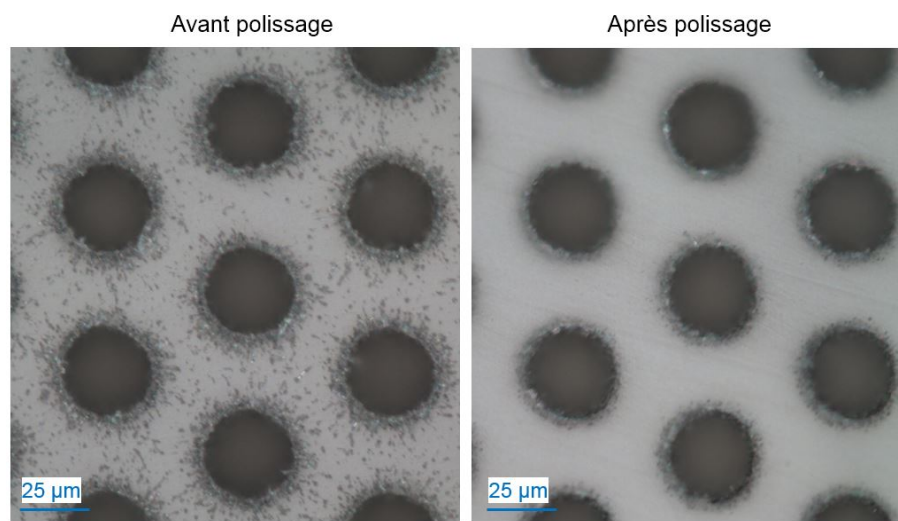


FIGURE 4.2 – Observation d'une surface de PEEK texturée avant et après polissage *post-texturation* par microscopie optique

Le polissage *post-texturation* a aussi pour effet d'user une épaisseur de PEEK de l'ordre de quelques centaines de nanomètre ce qui se traduit par une légère diminution de la profondeur des cavités comme cela est présenté en Figure 4.6.

4.1.3 Topographie finale des surfaces de PEEK texturé et revêtu

Le dépôt du revêtement PLC sans SiCH de $2\text{ }\mu\text{m}$ ne modifie que très peu le diamètre des cavités et la densité de surface texturée (Figures 4.4 et 4.5). Les cavités dont la profondeur est supérieure ou égale à $11,4\text{ }\mu\text{m}$ après polissage voient leur profondeur significativement augmenter suite au dépôt du revêtement. La profondeur de ces cavités passe de $11,4$ à $11,9\text{ }\mu\text{m}$ et de $20,2$ à $21,3\text{ }\mu\text{m}$ après dépôt du revêtement (Figure 4.6). Cette augmentation de la profondeur des cavités peut être attribuée à une épaisseur de revêtement moindre dans les cavités à cause des effets d'ombrage lors du dépôt.

La Figure 4.7 présente une coupe FIB effectuée sur un demi-diamètre de cavité. L'épaisseur du revêtement en fond de cavité n'est que de $1,3\text{-}1,4\text{ }\mu\text{m}$ alors qu'en dehors de la cavité l'épaisseur est bien d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Cette différence d'épaisseur d'environ $0,6\text{ }\mu\text{m}$ mesurée sur les images MEB pour les cavités de $11,9\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur explique l'augmentation de la profondeur des cavités mesurée par interférométrie optique.

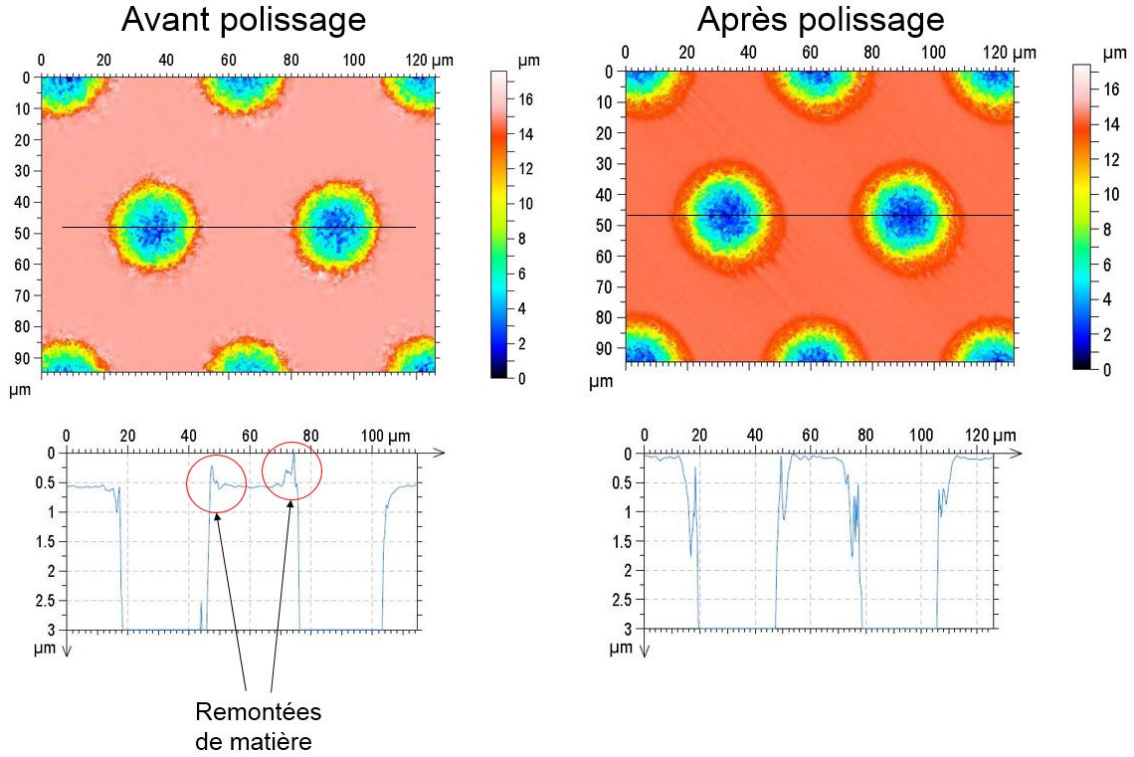


FIGURE 4.3 – Observation d'une surface de PEEK texturée avant et après polissage *post*-texturation par interférométrie optique (les lignes noires horizontales indiquent la localisation des profils transversaux présentés). Afin de mettre en évidence l'élimination des remontées de matière en bords de cavités par le polissage, les profils transversaux sont limités aux trois micromètres supérieurs

D'autre part, la présence de vides sous la zone irradiée par le laser (dans le PEEK située sous la cavité) sur la Figure 4.7 met en évidence une zone modifiée thermiquement par l'interaction lumière/matière. Le fond de la cavité créée par l'irradiation laser est assez rugueux. Le revêtement déposé dans les cavités a alors une structure en chou-fleur (*cauliflower-like* [124]) à cause des effets d'ombrage créés par les rugosités présentes dans les cavités.

Par la suite, les échantillons texturés et revêtus de la couche de DLC seront désignés par leurs paramètres géométriques mesurés après dépôt du revêtement. La figure 4.8 présente la dénomination des différentes surfaces texturées en fonction de leurs paramètres géométriques mesurés après dépôt du revêtement (les valeurs des profondeurs et des densités ont été arrondies afin de simplifier la dénomination des échantillons).

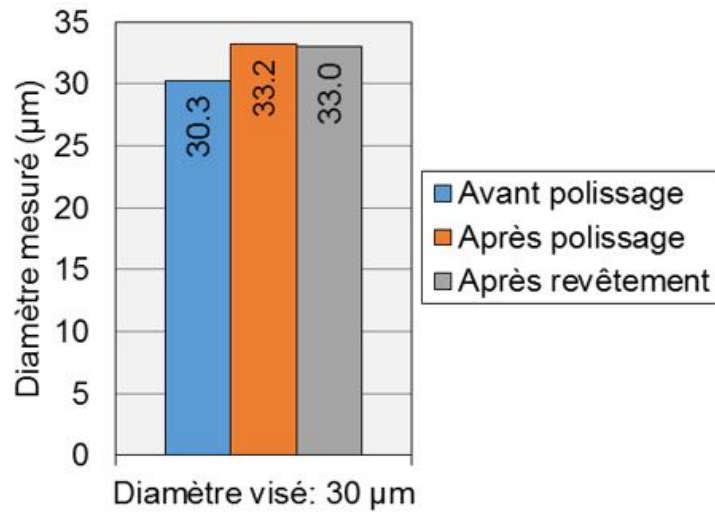


FIGURE 4.4 – Diamètre des cavités avant polissage, après polissage et après revêtement

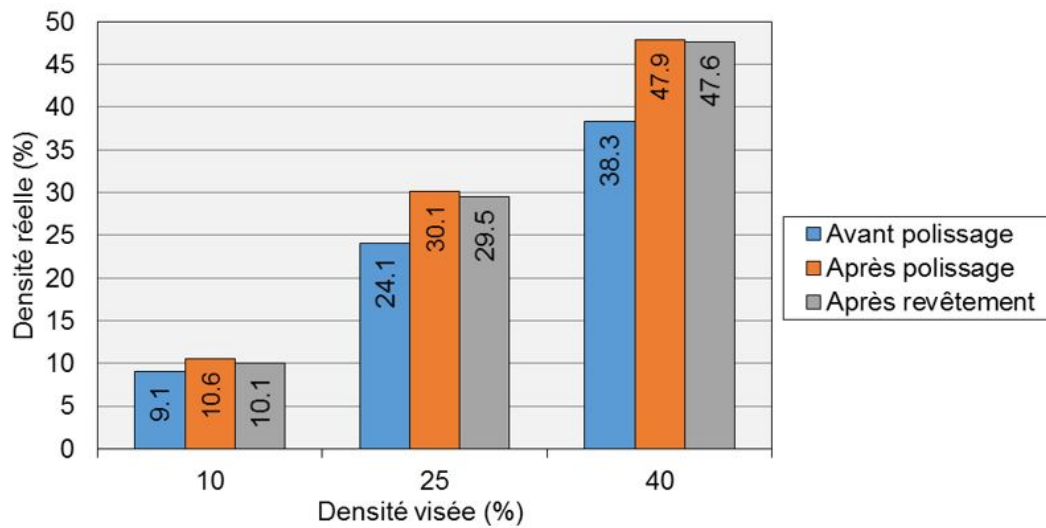


FIGURE 4.5 – Densités de surface texturée avant polissage, après polissage et après revêtement

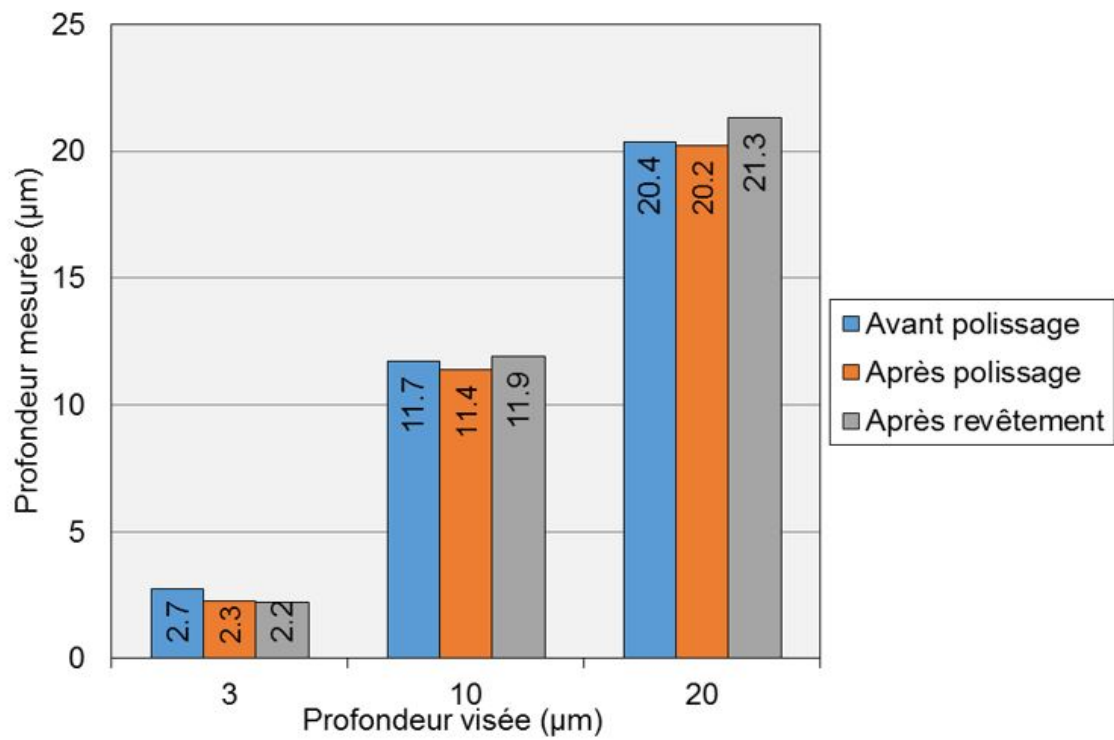


FIGURE 4.6 – Profondeurs des cavités avant polissage, après polissage et après revêtement

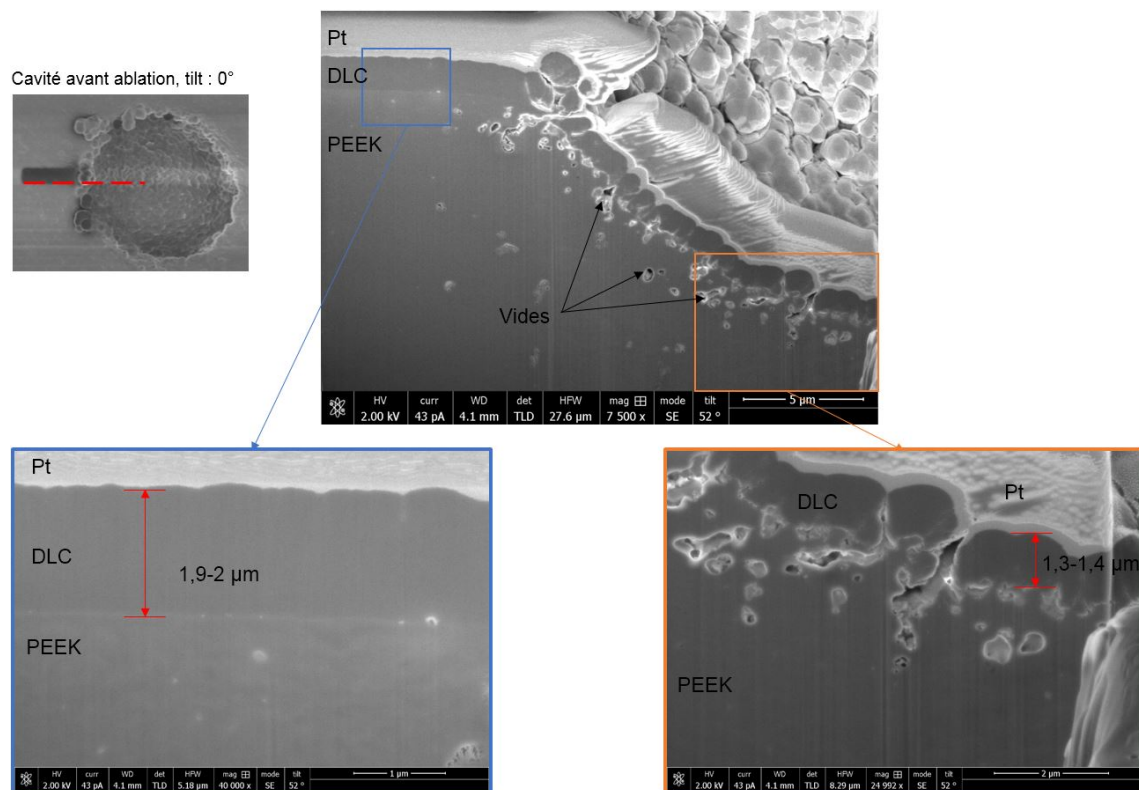


FIGURE 4.7 – Observation par microscopie électronique d'une coupe FIB effectuée sur un demi-diamètre de cavité par microscopie électronique. Mise en évidence de la présence de vides sous la zone irradiée par le laser et d'une épaisseur réduite de revêtement en fond de cavité (les pointillés rouges indiquent la localisation de la coupe FIB effectuée)

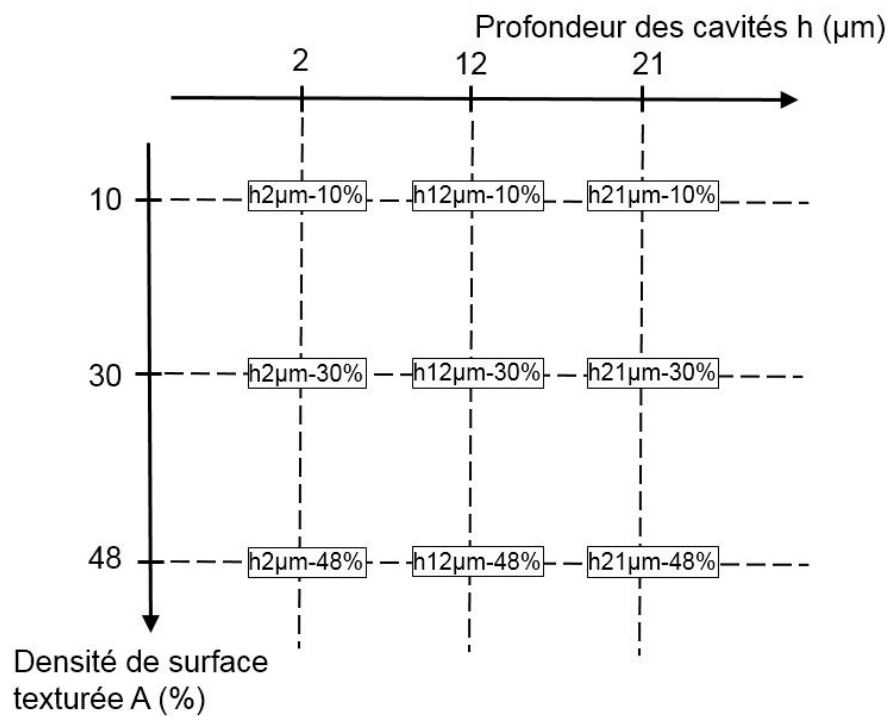


FIGURE 4.8 – Dénomination des différentes surfaces texturées en fonction de leurs paramètres géométriques mesurés après dépôt du revêtement

4.2 Influence de la texturation de surface sur les propriétés mécaniques du PEEK revêtu de DLC

La performance tribologique d'un revêtement dépend de manière significative de l'adhérence de ce dernier avec le substrat et de sa capacité à protéger le substrat du rayage. L'influence de la texturation sur l'adhérence du revêtement DLC au PEEK a donc été étudiée à l'aide d'essais d'arrachement en traction et l'influence de la texturation sur la résistance au rayage du revêtement PLC sans SiCH a été déterminée par essai de rayage à charge croissante.

4.2.1 Influence de la texturation du PEEK sur l'adhérence du revêtement DLC

La Figure 4.9 présente les résultats macroscopiques des essais d'arrachement en traction. Plus précisément, la valeur de la force d'arrachement et le faciès de rupture macroscopique sont donnés en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de surface texturée A . En particulier, on retrouve une rupture cohésive dans le substrat et un large morceau de PEEK arraché sur le plot dans le cas du revêtement PLC sans SiCH déposé sur PEEK lisse ce qui est conforme à ce qui a été observé précédemment dans la section 3.3.4.

La rupture est aussi cohésive dans le substrat pour toutes les texturations à l'exception de $h12\mu\text{m}-30\%$ et $h12\mu\text{m}-48\%$. Pour ces deux surfaces, la rupture paraît être macroscopiquement adhésive : seul le revêtement DLC est présent sur le plot laissant une partie du substrat à nu.

Les deux échantillons montrant une rupture adhésive macroscopiquement ($h12\mu\text{m}-30\%$ et $h12\mu\text{m}-48\%$) ont été examinés par microscopie optique et électronique. Les Figures 4.10(a) et (c) présentent des observations microscopiques de la surface $h12\mu\text{m}-30\%$ ayant subi un essai d'arrachement. Sur ces figures, on constate que les zones où le PEEK a été mis à nu ont une rugosité relativement élevée. Des mesures par interférométrie optique ont montré que la rugosité moyenne arithmétique du PEEK dans ces zones était d'environ 50 nm ce qui est significativement supérieur à la rugosité moyenne arithmétique du PEEK poli (10 nm).

Les Figures 4.10(b) et (d) présentent des observations microscopiques effectuées, après essai d'arrachement, sur un échantillon de PEEK lisse revêtu d'une couche de PLC avec SiCH et n'ayant pas subi l'étape d'activation par plasma d'oxygène avant le dépôt du revêtement (échantillon présenté en section 3.3.4). Pour cet échantillon, les zones où le PEEK a été mis à nu restent lisses et ont une rugosité comparable à celle du PEEK non poli. Le faciès de rupture pour cette surface est adhésif comme cela est présenté en Figure 3.16 et la force d'arrachement correspondante de 560 N.

La force d'arrachement relativement élevée qui a été enregistrée pour les surfaces revêtues $h12\mu\text{m}-30\%$ et $h12\mu\text{m}-48\%$ et la rugosité importante de ces dernières dans les zones mises à nu suggèrent que la rupture est plutôt cohésive même si macroscopiquement le faciès de rupture est celui correspondant à une rupture adhésive. Afin de déterminer le mode de rupture de l'interface DLC/PEEK lors des essais d'arrachement effectués sur les surfaces $h12\mu\text{m}-30\%$ et $h12\mu\text{m}-48\%$, une coupe FIB d'un morceau de DLC partiellement arraché a été réalisée. Cette coupe FIB est présentée en Figure 4.11 et a été réalisée au niveau de la ligne verticale rouge indiquée sur la Figure 4.10(a).

La présence de vides à l'interface PEEK/DLC dans la zone non arrachée et de « piliers » dans la zone partiellement arrachée sur la coupe FIB réalisée sur l'échantillon $h12\mu\text{m}-30\%$ montre qu'il y a une déformation plastique du PEEK à l'interface DLC/PEEK. De plus, des mesures d'épaisseur réalisées sur le morceau de revêtement partiellement arraché et sur le revêtement

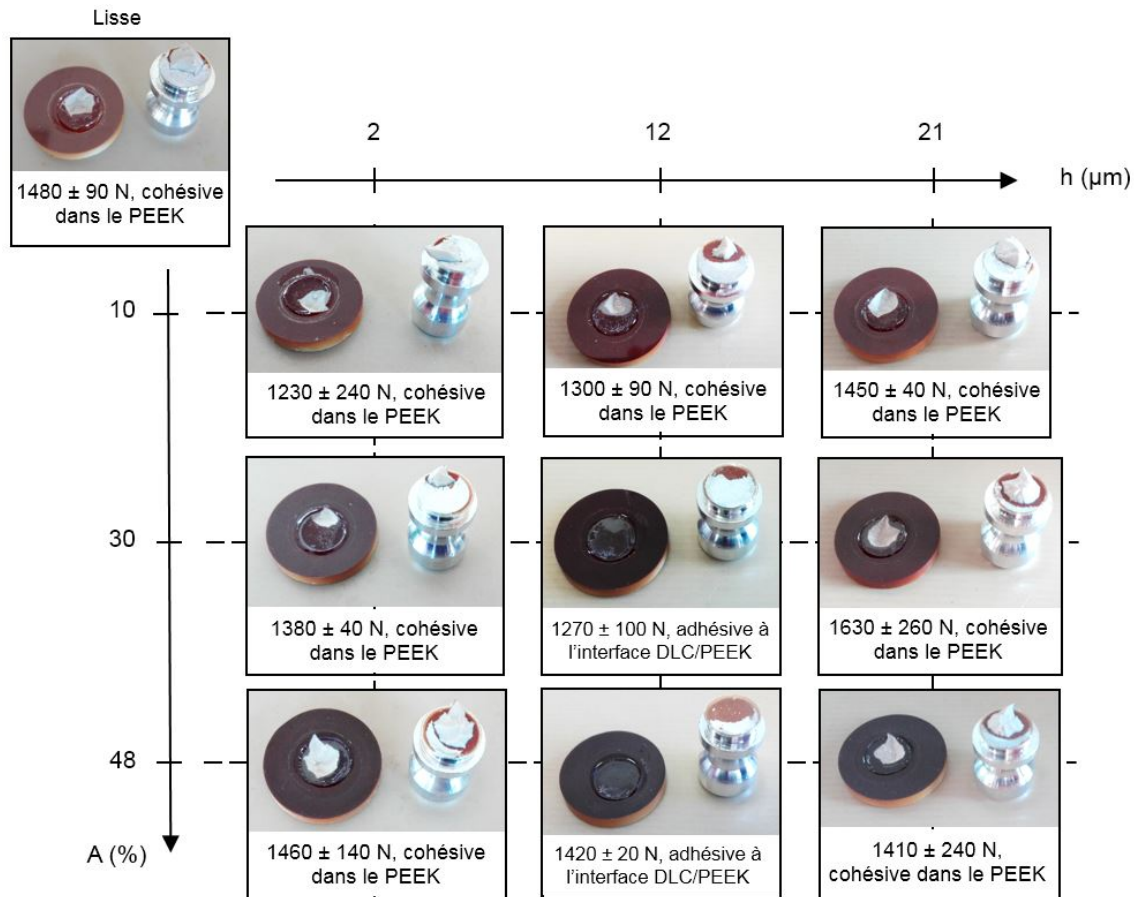


FIGURE 4.9 – Faciès de rupture macroscopiques et forces normales d'arrachement des revêtements déposés sur PEEK texturé et sur PEEK lisse en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de texturation A (le premier nombre est la force d'arrachement moyenne et le second nombre est l'écart-type correspondant)

non arraché montrent qu'une épaisseur de PEEK d'environ 40-50 nm est arrachée avec le revêtement DLC lors de l'essai.

Les observations électroniques de la coupe FIB du morceau de revêtement DLC partiellement arraché montrent qu'il y a une rupture cohésive dans le PEEK. Celles-ci expliquent aussi pourquoi le PEEK qui a été mis à nu a une rugosité moyenne arithmétique significativement supérieure à celle du PEEK poli : le PEEK est déformé plastiquement à l'interface avec le revêtement et une très fine épaisseur de celui-ci est arrachée avec le revêtement DLC.

Les échantillons $h12\mu\text{m}-30\%$ et $h12\mu\text{m}-48\%$ ont en réalité une rupture cohésive lors des essais d'arrachement en traction, même si macroscopiquement la rupture peut paraître adhésive. La rupture a en réalité lieu dans le PEEK mais à une très faible profondeur (40-50 nm) en comparaison aux autres surfaces texturées et revêtues.

Étant donné que la rupture est toujours cohésive dans le PEEK et que la force d'arrachement reste proche de celle du DLC déposé sur PEEK lisse, la réalisation d'une texturation laser ne semble pas affecter l'adhérence entre le revêtement DLC et le PEEK lors des tests d'arrachement.

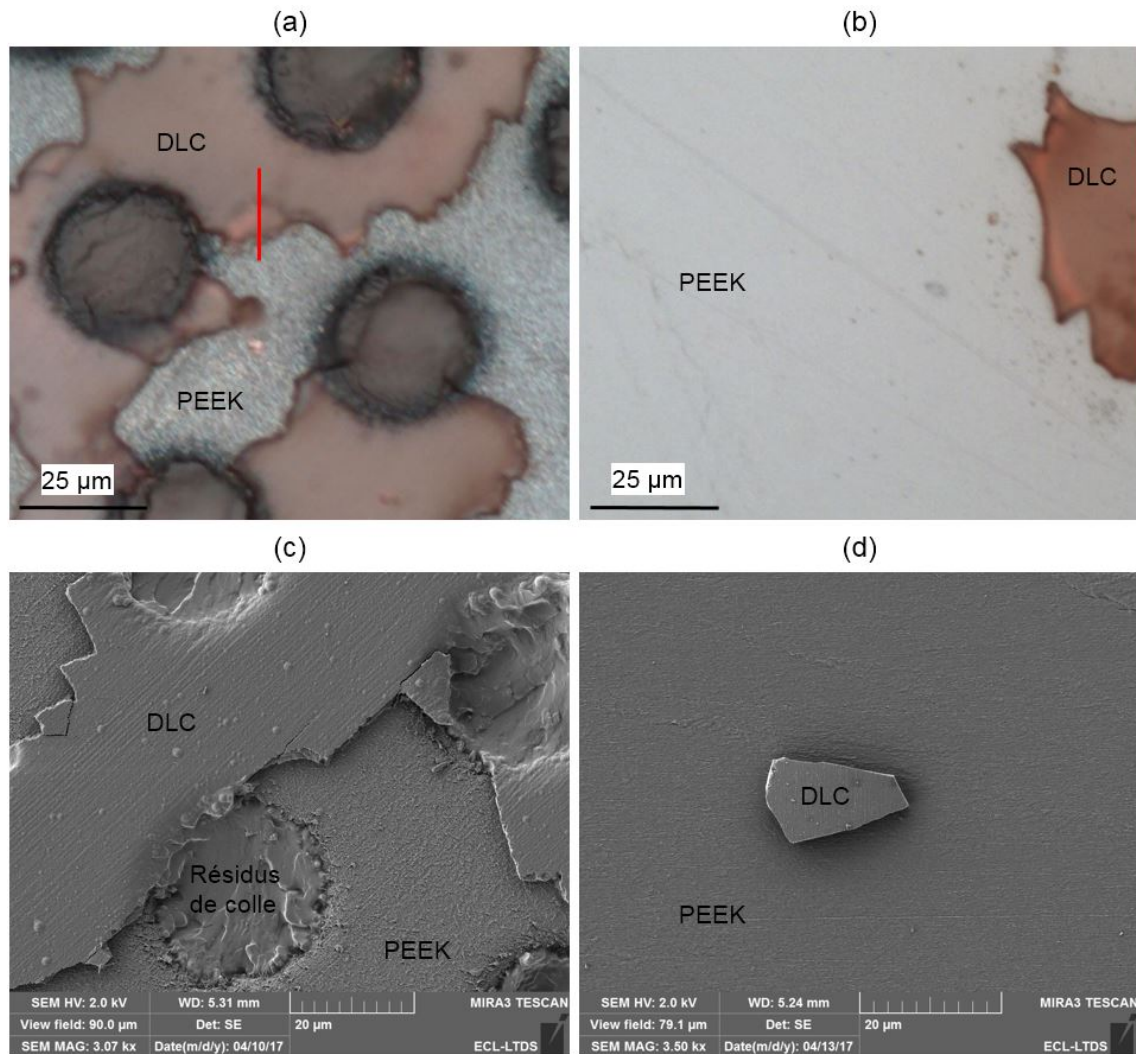


FIGURE 4.10 – Observation par microscopie optique de (a) la surface du revêtement DLC h12μm-30% après essai d’arrachement (la ligne rouge verticale indique la localisation de la coupe FIB présentée en Figure 4.11) et (b) la surface du revêtement PLC avec SiCH n’ayant pas subi d’activation par plasma d’oxygène. Observation par microscopie électronique de (c) la surface du revêtement DLC h12μm-30% après essai d’arrachement et (d) la surface du revêtement PLC avec SiCH n’ayant pas subi d’activation par plasma d’oxygène.

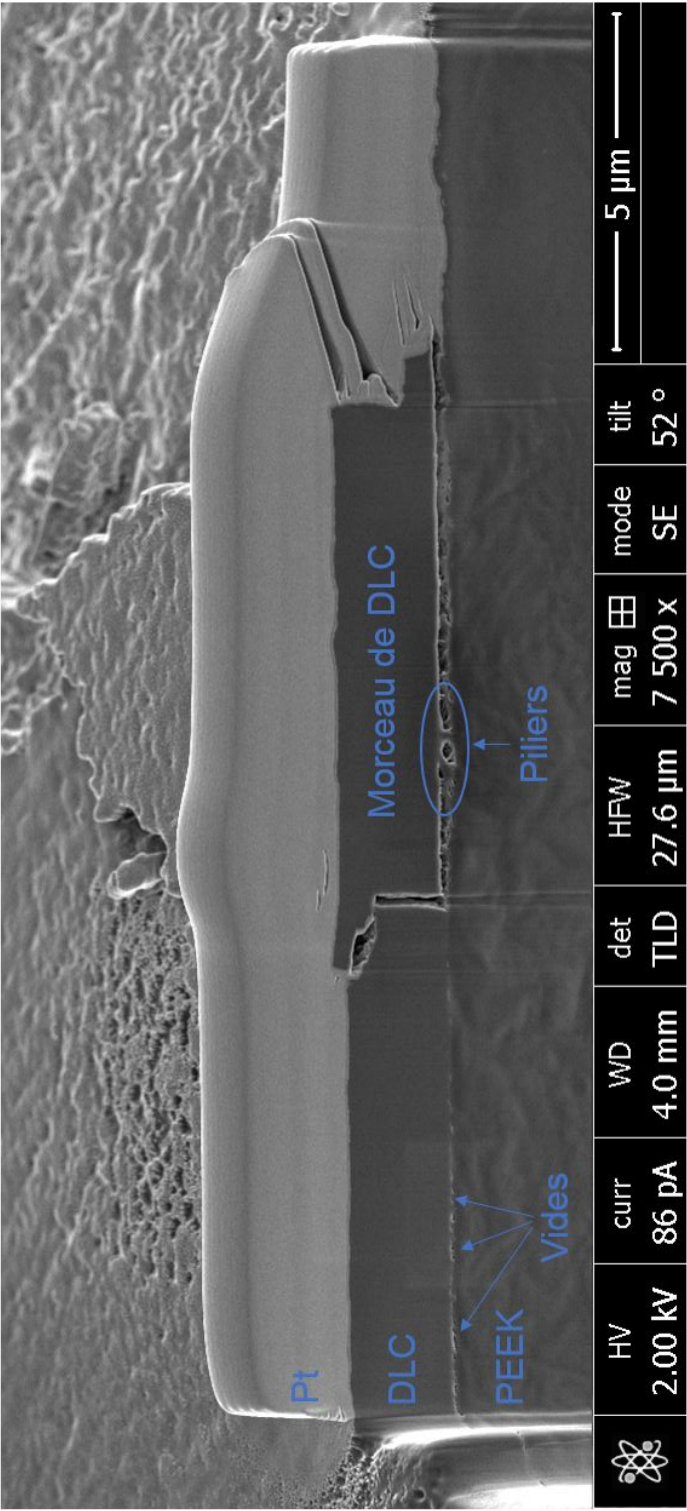


FIGURE 4.11 – Observation par microscopie électronique d’une coupe FIB d’un morceau de DLC partiellement arraché à la surface du revêtement
DLC h12μm-30%

4.2.2 Influence de la texturation sur la résistance au rayage du PEEK revêtu de DLC

Étant donné que la capacité d'un revêtement à protéger le substrat de l'usure dépend de sa résistance au rayage, l'influence de la texturation sur le comportement au rayage du revêtement PLC sans SiCH a été déterminée par essais de rayage à charge croissante. La charge critique des revêtements a été définie conformément à ce qui a été réalisé dans les sections 3.3.1 et 3.5.1 : pour le revêtement PLC sans SiCH déposé sur PEEK lisse, cette charge critique correspond à la multi-fissuration du revêtement menant à une fragmentation et un écaillage partiel du revêtement et traduisant l'incapacité du revêtement à se conformer à la grande déformation du substrat (faible ténacité du revêtement).

La Figure 4.12 présente les observations microscopiques et les charges critiques L_c des essais de rayage à charge croissante effectués sur les échantillons texturés et revêtus en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de surface texturée A . La charge critique L_c est maximale pour le revêtement déposé sur PEEK lisse. Lorsque la profondeur des cavités et la densité de surface texturée augmentent, la charge critique baisse significativement : celle-ci passe d'environ 10 N pour une profondeur de cavités de 2 μm et une densité de 10% à 3,5-5 N pour une profondeur de cavités de 21 μm et une densité de 48%.

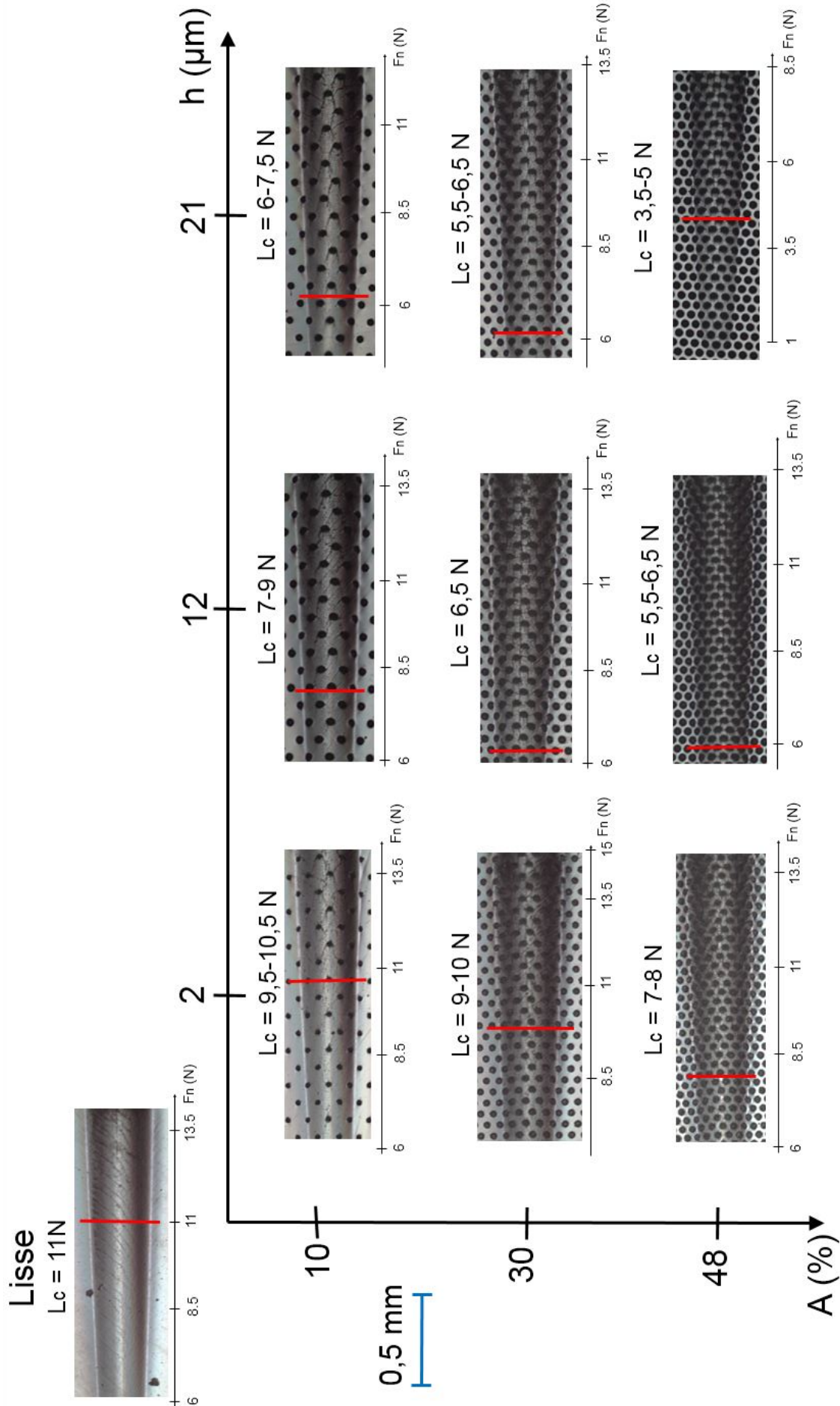


FIGURE 4.12 – Observations microscopiques et charges critiques L_c des essais de rayage à charge croissante effectués sur les échantillons texturés et revêtus en fonction de la profondeur des cavités h et de la densité de surface texturée A (les lignes rouges indiquent l'endroit où la charge critique est atteinte pour la rayure présentée)

Les observations microscopiques présentées en Figure 4.13 montrent que l'écaillage du revêtement DLC (rupture cohésive au sein du revêtement suite à la multifissuration de ce dernier) a lieu de manière préférentielle en bord de cavité. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la densité de texturation est élevée (Figure 4.13(b)). La résistance au rayage du revêtement DLC est donc amoindrie lorsque la profondeur des cavités et la densité de surface texturée augmentent.

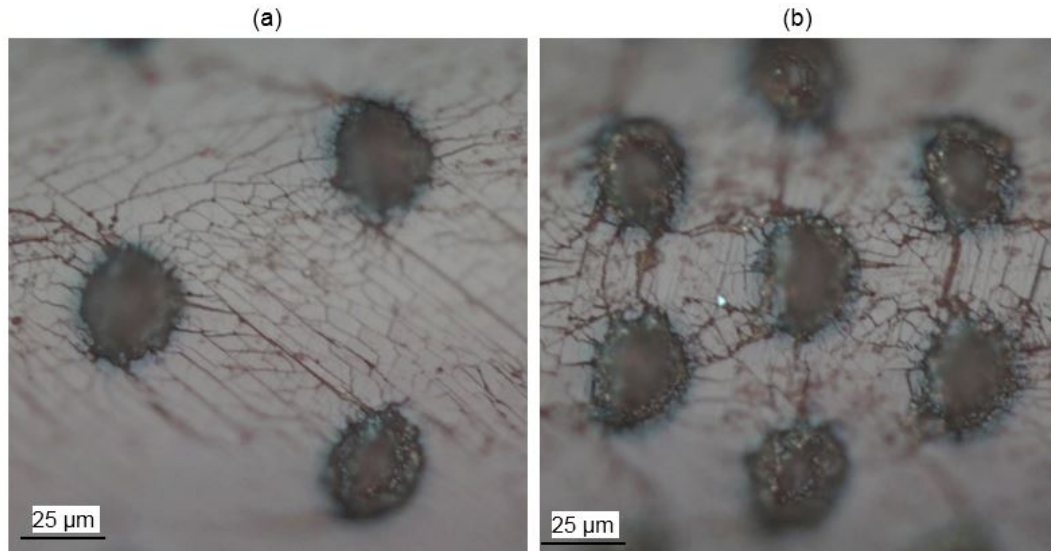


FIGURE 4.13 – Observation microscopique d'une rayure effectuée (a) sur le revêtement h12μm-10% et (b) sur le revêtement h12μm-30%

D'autre part, la profondeur des rayures réalisées a été mesurée par interférométrie optique. Il a été montré que la profondeur des rayures augmente lorsque la profondeur des cavités et la densité de surface texturée augmentent. La Figure 4.14 présente l'évolution de la profondeur des rayures générées sur les différentes texturations en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de surface texturée. La profondeur de rayure présentée en Figure 4.14 correspond à une force normale instantanée de 5 N. On constate clairement que la profondeur de la rayure augmente à la fois quand la profondeur des cavités augmente mais aussi quand la densité de surface texturée augmente. Cette augmentation s'explique de la manière suivante : lorsque la profondeur des cavités et de la densité de surface texturée augmentent, la quantité de matière présente sous la pointe pour résister à la déformation est moindre ce qui mène à une augmentation de la profondeur des rayures créées.

La diminution de la charge critique L_c qui est observée lorsque la profondeur des cavités et la densité de surface texturée augmentent est alors due, en partie, à la plus grande déformation du substrat pour une force normale donnée lorsque celui-ci est texturé. En effet, étant donné que l'adhérence entre le revêtement DLC et le PEEK est excellente, lorsque la déformation du PEEK augmente à cause de cavités plus profondes ou plus denses, le revêtement DLC essaie de se conformer à cette déformation accrue et fissure. Le seuil de multifissuration provoquant la décohésion d'une partie du revêtement est alors atteint pour une force normale plus faible. La force normale seuil provoquant la décohésion d'une partie du revêtement est d'autant plus faible que la profondeur des cavités et la densité de surface texturée sont élevées.

Ainsi, la présence de cavités profondes et denses à la surface du revêtement DLC provoque une diminution significative de sa résistance au rayage, non à cause d'une diminution de l'adhérence de ce dernier avec le PEEK, mais à cause d'une déformation accrue du PEEK.

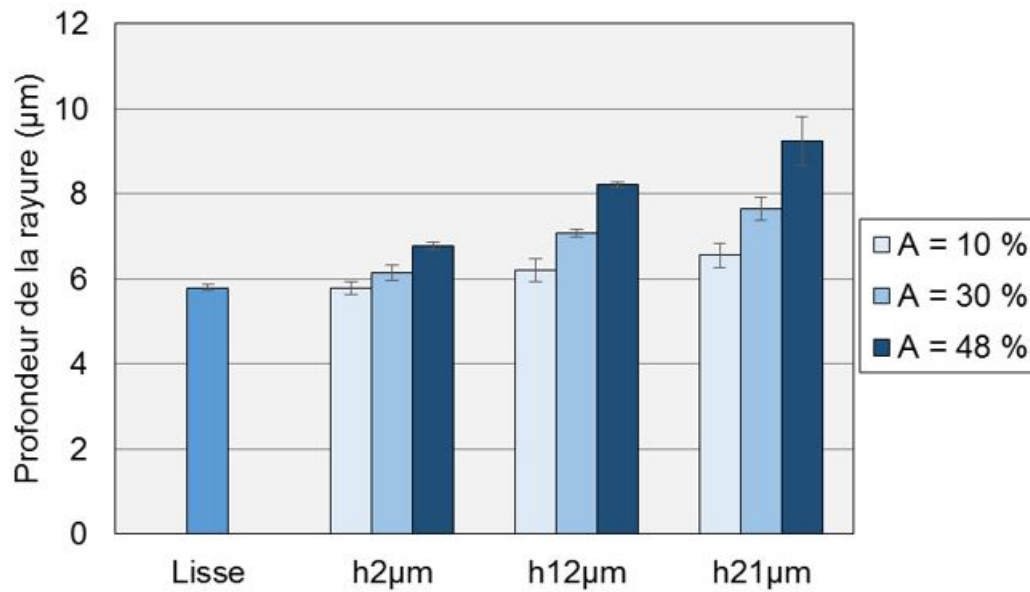


FIGURE 4.14 – Profondeur de la rayure pour une force normale de 5 N en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de surface texturée (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

La diminution de la résistance au rayage des revêtements texturés est peut-être aussi due, en partie, à une concentration de contraintes se produisant autour des cavités lors du passage de la pointe. Ce phénomène a été proposé par He *et al.* [71] pour expliquer la baisse de la charge critique observée lors d'essais de rayage sur le Ti6Al4V texturé ou non et revêtu de DLC.

4.3 Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC dans différents milieux

Les performances tribologiques du PEEK revêtu et texturé ont été évaluées en conditions de frottement sec, en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin. Plus précisément, l'influence de la profondeur des cavités et de la densité de surface texturée sur l'usure et le frottement du revêtement DLC déposé sur PEEK a été étudiée.

Paramètre des essais tribologiques

Les performances tribologiques des neuf texturations réalisées sur PEEK revêtu de DLC ont été évaluées en configuration bille/plan et en conditions de frottement sec, en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin. Le sérum bovin est utilisé afin de simuler un environnement physiologique semblable à celui dans lequel évoluent les prothèses articulaires décrites dans la section 1.1.4. Dans cette optique, la solution de sérum bovin est maintenue à 37°C pendant toute la durée de l'essai. La concentration en protéines de cette solution est ajustée par ajout d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 30 g.L⁻¹. Les essais en eau distillée et en conditions de frottement sec ont été réalisés à température ambiante soit environ 23°C.

Le tribomètre utilisé pour réaliser ces essais est décrit en section 2.8.1. Une bille en alumine de diamètre 25,4 mm est utilisée comme antagoniste au plan revêtu. Cette dernière a un

mouvement rectiligne alternatif dont l'amplitude est de 5 mm et la fréquence de 1 Hz. La vitesse moyenne de la bille est de 10 mm.s^{-1} . La durée des essais effectués en milieu sérum bovin et eau distillée est de 30 000 s (30 000 cycles) soit 8 h 20 min. La distance totale parcourue par la bille est alors de 300 m. La durée des essais effectués en conditions de frottement sec a été fixée à 15 000 s (15 000 cycles) soit 4 h 10 min car le revêtement DLC était usé dans la plupart des cas étudiés. La distance totale parcourue par la bille est alors de 150 m.

Les essais tribologiques ont été effectués en appliquant une force normale de 20 N sur la bille en alumine. Le rayon de contact entre la bille en alumine et le PEEK non revêtu, calculé grâce à la théorie de Hertz, est de $350 \text{ }\mu\text{m}$. La pression moyenne de contact obtenue est alors de 52,5 MPa et l'enfoncement maximal de la bille en alumine dans le PEEK de $9,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Dans les sections suivantes, les valeurs présentées de coefficient de frottement sont les moyennes temporelles du coefficient de frottement mesuré au cours des essais. Pour certains essais tribologiques, particulièrement pour les essais tribologiques en conditions de frottement sec, l'évolution du coefficient de frottement montre avant la fin du test des instabilités caractéristiques d'une usure complète du revêtement. La moyenne du coefficient de frottement a donc été réalisée sur les cycles précédant l'apparition de la première instabilité. Afin d'illustrer ce propos, la Figure 4.15 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles d'un cas où le coefficient de frottement est stable tout au long de l'essai et d'un second cas où le coefficient de frottement devient instable à partir d'environ 10 000 cycles. Les doubles flèches rouges indiquent les plages de données utilisées pour calculer les moyennes des coefficients de frottement. Ces moyennes sont par la suite notées μ_{stable} .

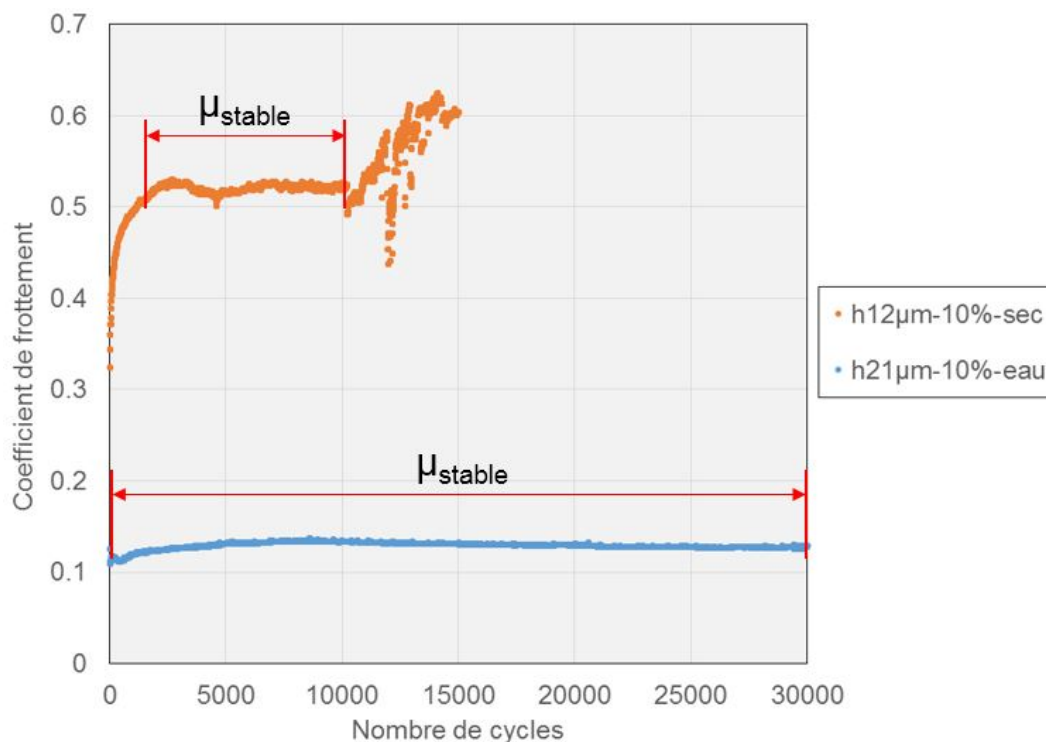


FIGURE 4.15 – Évolution du coefficient de frottement de deux revêtements texturés en fonction du nombre de cycles (les doubles flèches rouges indiquent les plages de données utilisées pour calculer les moyennes des coefficients de frottement)

Comme présenté dans la section 3.4, les volumes d'usure et les profondeurs des traces d'usure ont été calculés. Cependant, par soucis de clarté, seul la profondeur de la trace d'usure sera

utilisée pour décrire les résultats en termes d'usure à travers le rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement.

4.3.1 Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC en conditions de frottement sec

Influence de la texturation sur le coefficient de frottement et l'usure en conditions de frottement sec

La Figure 4.16 présente le rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement après 15 000 cycles en conditions de frottement sec. On constate que, dans la plupart des cas, le revêtement DLC a été entièrement usé après les 15 000 cycles effectués. Les barres d'erreur présentes sur le graphique montrent qu'il y a une dispersion assez importante des résultats en termes d'usure. Le PEEK revêtu de DLC et texturé de cavités de 2 μm de profondeur et de densité de texturation égale à 10 % est la seule condition n'ayant pas montré d'usure complète du revêtement à l'issue des trois essais effectués pour cette condition.

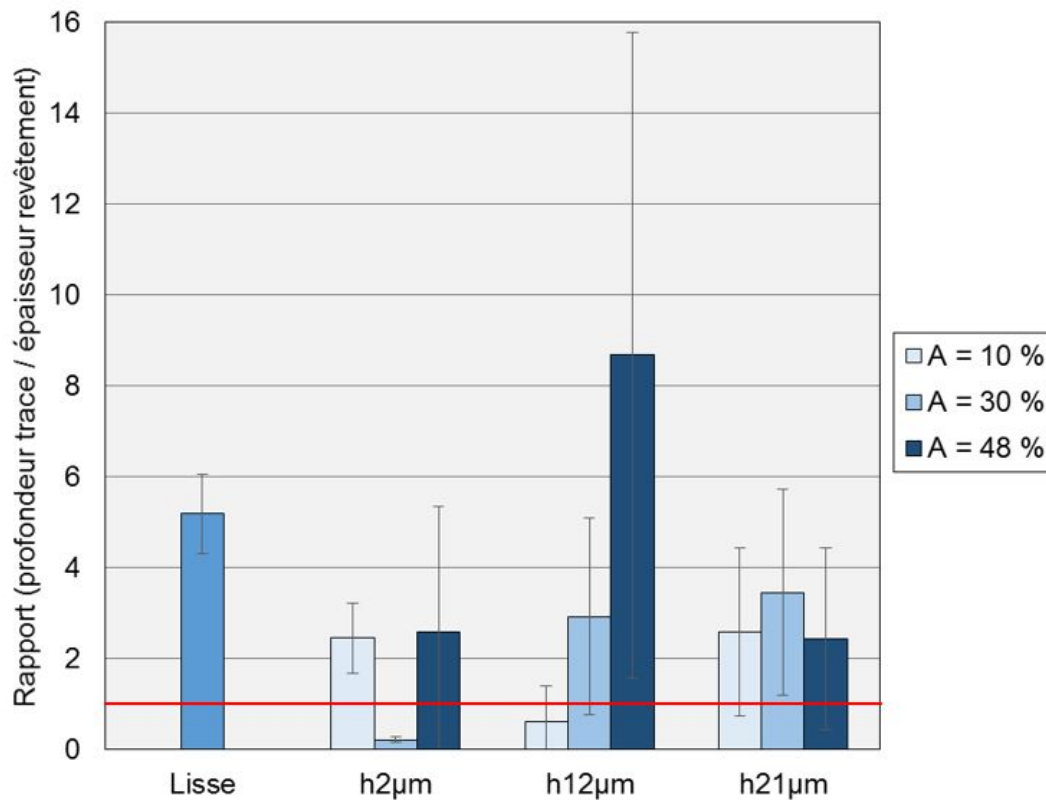


FIGURE 4.16 – Rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en conditions de frottement sec en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)

La Figure 4.17 présente les coefficients de frottement moyens des différents revêtements texturés en conditions de frottement sec. Dans ces conditions de frottement, le coefficient de frottement a tendance à diminuer lorsque la densité de surface texturée augmente. Cela est particulièrement visible pour les cavités de 21 μm de profondeur.

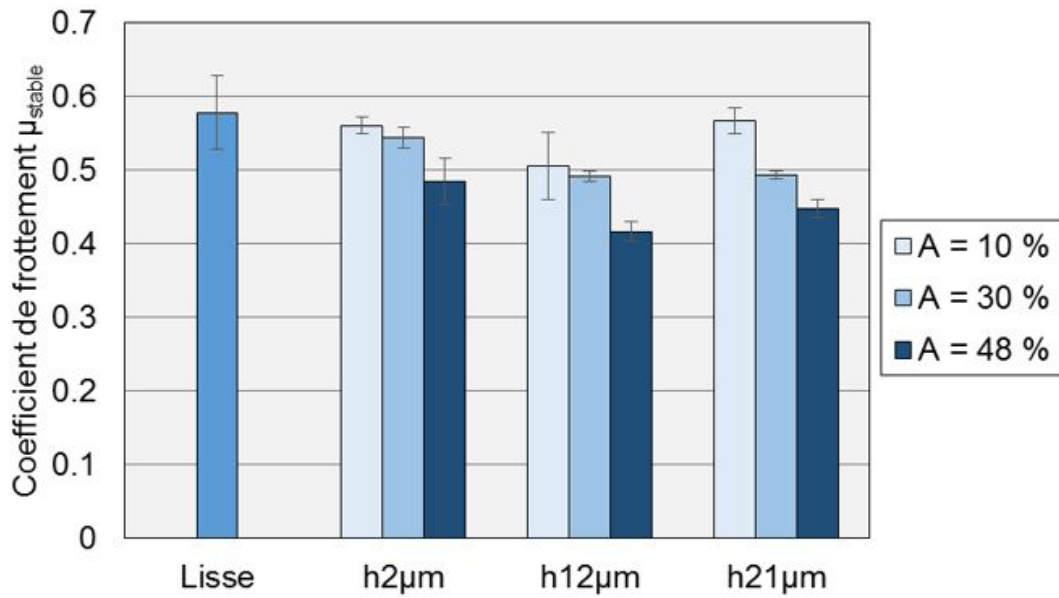


FIGURE 4.17 – Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en conditions de frottement sec en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

Avant que le revêtement ne soit complètement usé, les cavités jouent le rôle de pièges à débris d'usure. Cela est mis en évidence dans les Figures 4.18(a) et (b) où les cavités qui étaient partiellement remplies sont à nouveau vides après un nettoyage en bain à ultrasons.

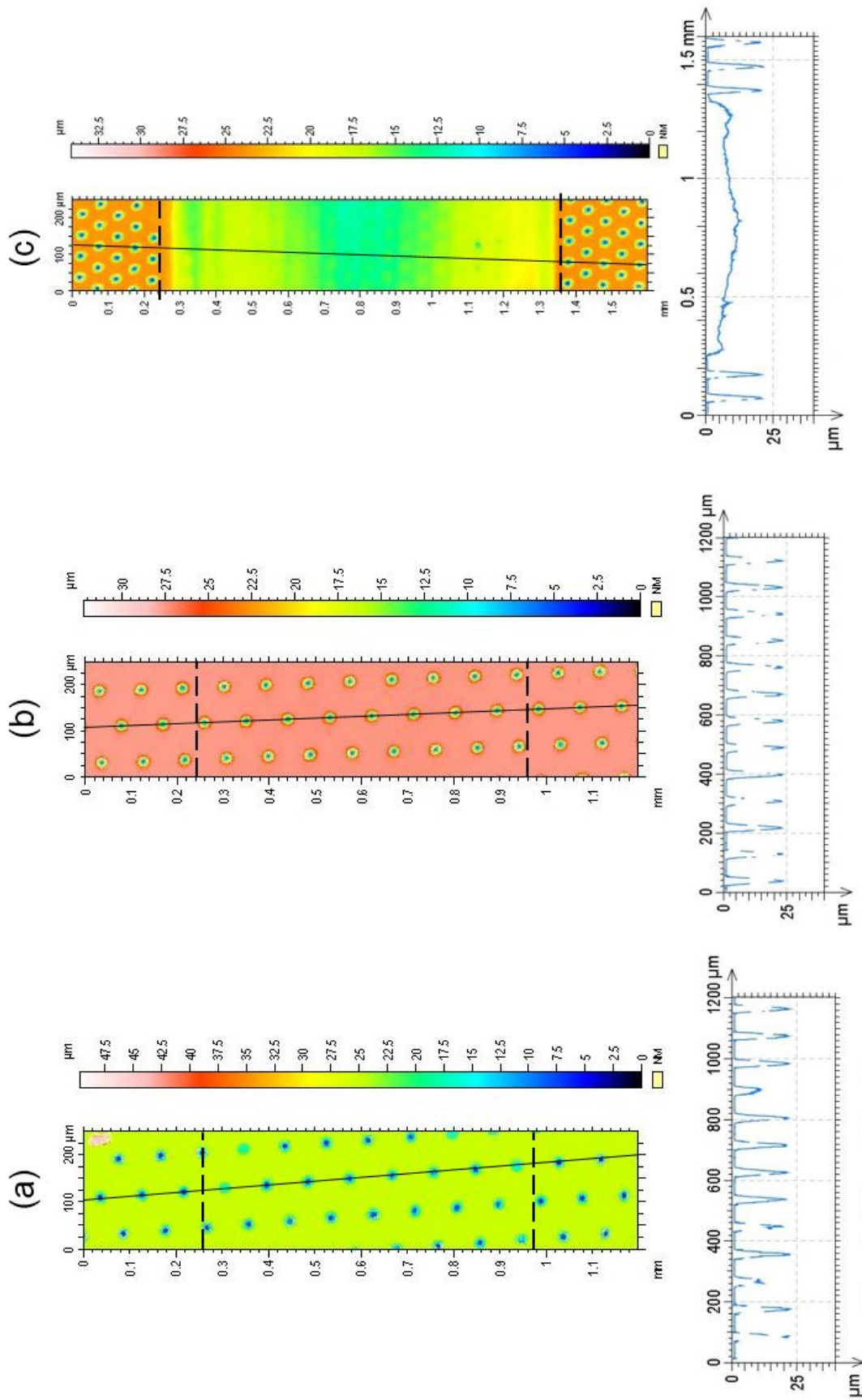


FIGURE 4.18 – Observation par interférométrie optique de la surface (a) du revêtement DLC h21 μm -10% avant passage au bain à ultrasons, (b) du revêtement DLC h21 μm -10% après passage au bain à ultrasons et (c) du revêtement DLC h21 μm -30% après essai tribologique en conditions de frottement sec (les lignes noires continues indiquent la localisation des profils transversaux présentés et les pointillés noirs délimitent les traces d'usure)

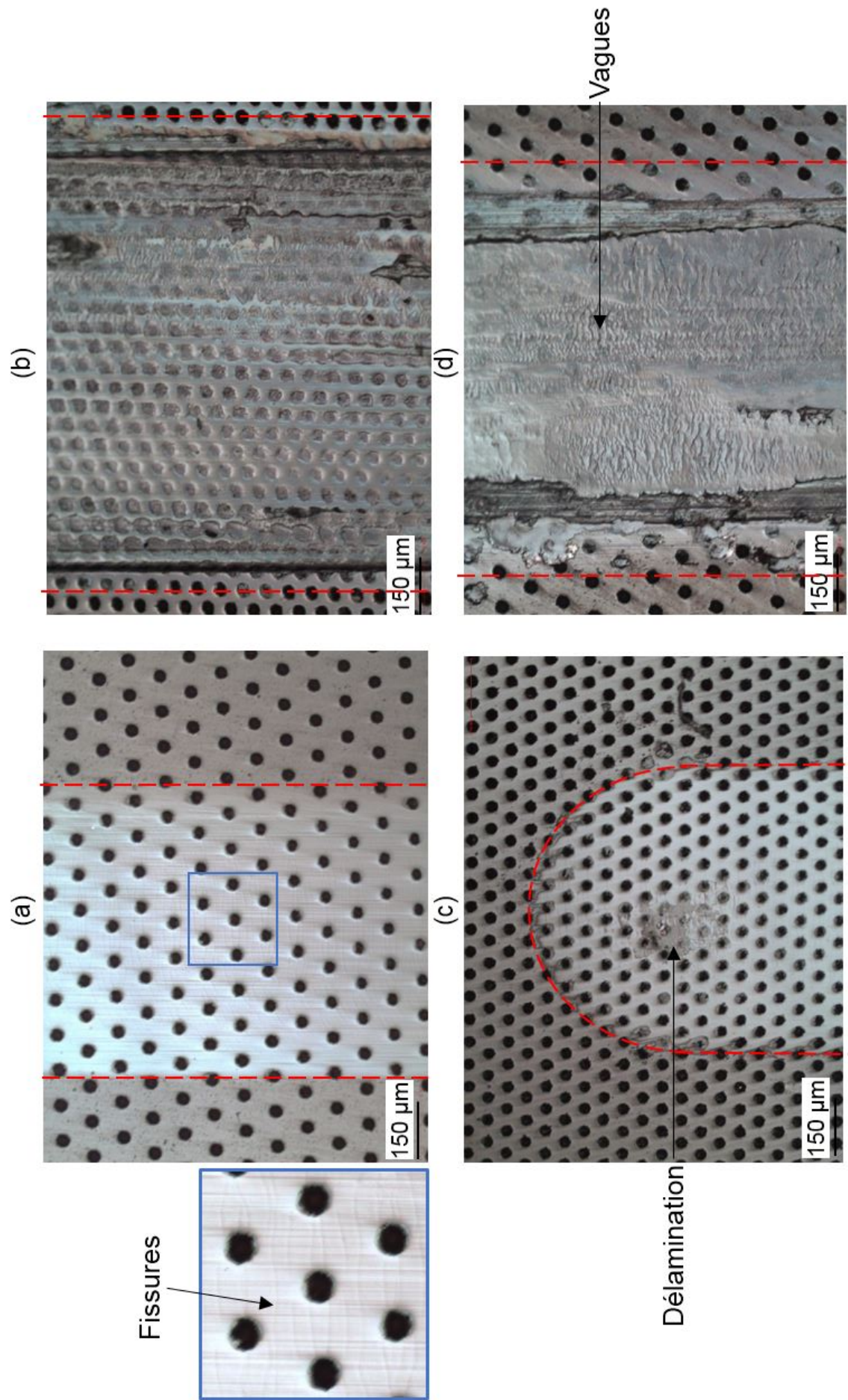


FIGURE 4.19 – Observation par microscopie optique de la surface (a) du revêtement DLC h21μm-10%, (b) du revêtement DLC h21μm-30%, (c) du revêtement DLC h12μm-10% après essai tribologique en conditions de frottement sec (les pointillés rouges délimitent les traces d'usure) (d) du revêtement DLC h2μm-30% après essai tribologique en conditions de frottement sec (les pointillés rouges délimitent les traces d'usure)

De l'usure abrasive est perceptible sur l'observation microscopique présentée en Figure 4.19(a). Sur cette Figure, des fissures perpendiculaires à la direction de frottement sont aussi observables. Ces fissures peuvent être des fissures de fatigue ou bien des fissures dues à des contraintes de tension excessives à l'arrière du contact avec la bille. Ces fissures provoquent l'usure rapide du revêtement par délamination dans les zones où le changement de direction de frottement s'effectue comme cela est présenté en Figure 4.19(c).

La Figure 4.18(c) présente la forme typique d'une trace d'usure qui est obtenue lorsque le revêtement a été complètement usé au cours de l'essai : la trace d'usure a une profondeur de plusieurs micromètres de profondeur et les cavités apparaissent comme étant complètement remplies. Les cavités sont remplies de débris d'usure comme cela est perceptible sur la coupe FIB présentée en Figure 4.20.

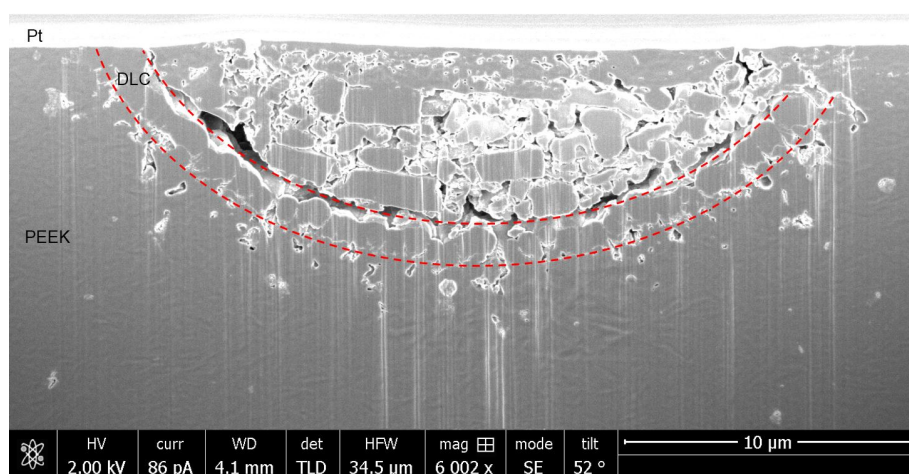


FIGURE 4.20 – Observations par microscopie électronique d'une coupe FIB d'une cavité du revêtement h12μm-48% après essai tribologique en conditions de frottement sec (les pointillés rouges délimitent le revêtement DLC)

Les Figures 4.19(b) et (d) montrent qu'une fois que le revêtement est entièrement usé, le PEEK sous-jacent s'use de manière importante par abrasion. Les traces d'usure apparaissant sous la forme de *vagues* sur la Figure 4.19(d) correspondent en réalité à des fissures dans le PEEK et ressemblent à de l'usure par fatigue de polymère [125].

En conditions de frottement sec, un tribofilm est perceptible sur la bille en alumine (Figure 4.21) pour tous les revêtements DLC texturés qui ont été testés. Le tribofilm se forme aussi lorsque la bille en alumine est frottée contre le revêtement DLC non texturé. Des analyses Raman ont été réalisées sur ces tribofilms (voir section 4.3.3) et ont montré que ces dernières ont une chimie et une microstructure assez proche de celle du revêtement antagoniste. Il convient de préciser qu'aucune usure de la bille en alumine n'est mesurée.

Synthèse et discussion des résultats obtenus en conditions de frottement sec

Le revêtement DLC déposé sur PEEK texturé ou sur PEEK lisse est sujet à une usure rapide par délamination causée par l'apparition de fissures de fatigue ou de fissures dues à des contraintes de tension excessives. Avant usure complète, le coefficient de frottement baisse lorsque la densité de texturation augmente. Cette baisse du coefficient de frottement est due en partie au piégeage des particules d'usure [63].

D'autre part, lorsque la densité de texturation augmente, l'aire de contact entre les deux surfaces diminue. Cela a pour conséquence de réduire la composante adhésive de la force

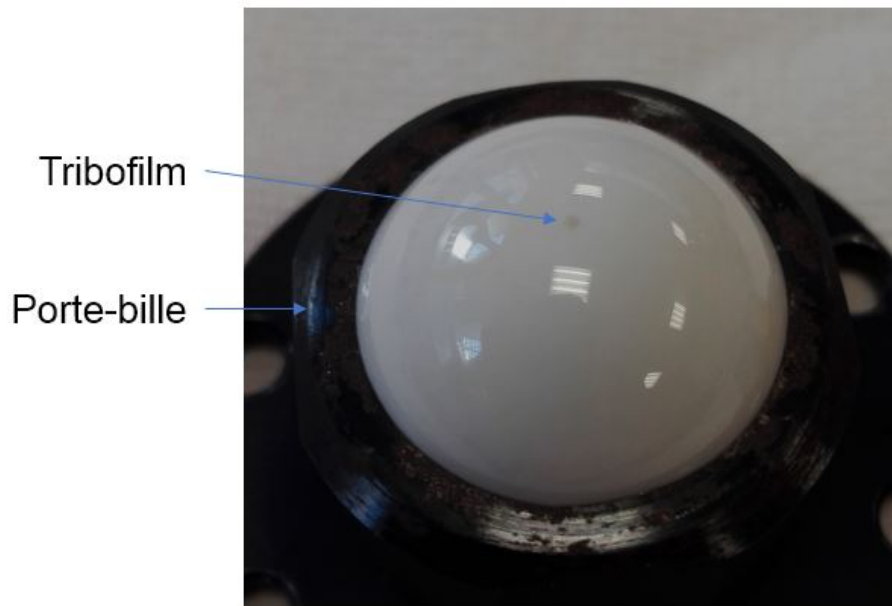


FIGURE 4.21 – Tribofilm présent sur une bille en alumine de diamètre 25,4 mm après un essai tribologique en conditions de frottement sec contre le revêtement DLC h2 μ m-30%

de frottement entre les surfaces en contact contribuant ainsi à la baisse du coefficient de frottement qui est observée lorsque la densité de surface texturée augmente [63, 126–128].

Ronkainen *et al.* [129] ont étudié les propriétés tribologiques d'un revêtement DLC de type a-C:H déposé sur acier (non texturé) et frotté contre de l'alumine en conditions de frottement sec. Ces auteurs obtiennent un coefficient de frottement d'environ 0,08, ce qui est beaucoup plus faible que ce qui est observé de la cadre des travaux présentés dans cette thèse. Luo *et al.* [130] rapportent un coefficient de frottement similaire pour un couple de frottement DLC/alumine en conditions de frottement sec.

Ces différences significatives de coefficient de frottement sont probablement dues, au moins en partie, à la grande déformation du PEEK et au comportement viscoélastique de ce dernier. En effet, le PEEK est très souple, en comparaison des substrats utilisés dans les études de Ronkainen *et al.* et de Luo *et al.*. Selon la théorie de Hertz appliquée au contact PEEK/alumine, l'enfoncement maximal de la bille dans le plan en PEEK est de 9,5 μ m. Lorsque la bille est frottée contre le PEEK texturé ou non et revêtu de DLC, la recouvrance élastique après le passage de la bille est différée. En termes de coefficient de frottement, cela se traduit par une contribution de déformation importante [50].

En termes d'usure, le revêtement a-C:H étudié par Ronkainen *et al.* [129] a un taux d'usure spécifique de $0,31 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{Nm})^{-1}$ et n'était pas entièrement usé après avoir frotté sur 300 m contre de l'alumine sous une pression de contact de 610 MPa. Le revêtement a-C:H (PLC sans SiCH) déposé sur PEEK lisse est entièrement usé après avoir frotté sur 10 à 90 m contre de l'alumine sous une pression moyenne de contact de 52 MPa. Cette différence de résistance à l'usure s'explique de la manière suivante : le revêtement a-C:H étudié par Ronkainen *et al.* n'était probablement sujet qu'à une usure abrasive alors que le revêtement déposé sur PEEK lisse est sujet à la fissuration. De plus, le revêtement a-C:H étudié par Ronkainen *et al.* a été déposé avec une tension de bias de -550 V et est donc probablement beaucoup plus dur que le revêtement PLC sans SiCH déposé sur le PEEK.

He *et al.* [71], qui ont étudié le comportement tribologique d'un revêtement DLC déposé sur Ti6Al4V texturé d'un réseau de cavités circulaires et frotté contre une bille en acier

en conditions de frottement sec, ont mis en évidence une augmentation du coefficient de frottement et une diminution de l'usure pour des densités de texturation de 13 et 24 % par rapport au DLC déposé sur substrat lisse. Seule une densité de texturation de 44% permettait de réduire le coefficient de frottement en contrepartie d'une usure plus importante. Les travaux menés dans le cadre de cette thèse montrent des résultats totalement différents en termes de coefficient de frottement alors que les densités de texturation sont semblables à celles réalisées par He *et al.*.

4.3.2 Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC en milieux aqueux

Influence de la texturation sur le coefficient de frottement et l'usure en milieu eau distillée

Pour la plupart des essais tribologiques réalisés en eau distillée, le revêtement DLC déposé sur PEEK texturé ou lisse n'est pas entièrement usé à l'issue des 30 000 cycles de frottement (Figure 4.22). Par ailleurs, les barres d'erreurs sur la Figure 4.22 montrent une dispersion assez faible des résultats en termes d'usure contrairement à ce qui a pu être observé en conditions de frottement sec. Seuls les revêtements h12 μ m-48% et h21 μ m-48% étaient complètement usés à l'issue des trois essais effectués. Les revêtements dont la densité de texturation est inférieure ou égale à 30% ont montré une usure inférieure à celle du revêtement déposé sur PEEK lisse.

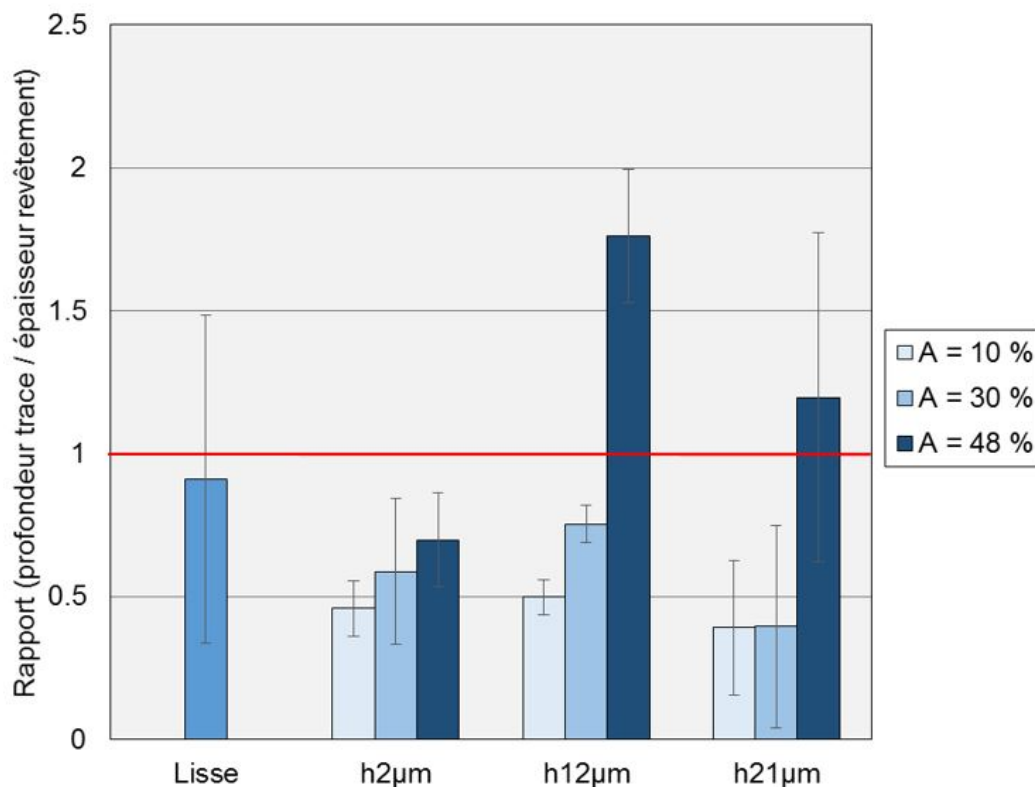


FIGURE 4.22 – Rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieu eau distillée en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)

D'autre part, le rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement a tendance à augmenter lorsque la densité de surface texturée augmente. Cela est particulièrement visible lorsque les cavités ont une profondeur de 12 μm .

La Figure 4.23 présente le coefficient de frottement moyen des revêtements déposés sur PEEK texturé et sur PEEK lisse. Le coefficient de frottement moyen des revêtements dont la profondeur des cavités est de 12 ou 21 μm est réduit lorsque la densité de texturation augmente (Figure 4.23). Il est nécessaire de préciser qu'il y a une baisse significative du coefficient de frottement des revêtements déposés sur PEEK texturé par rapport au revêtement déposé sur PEEK lisse.

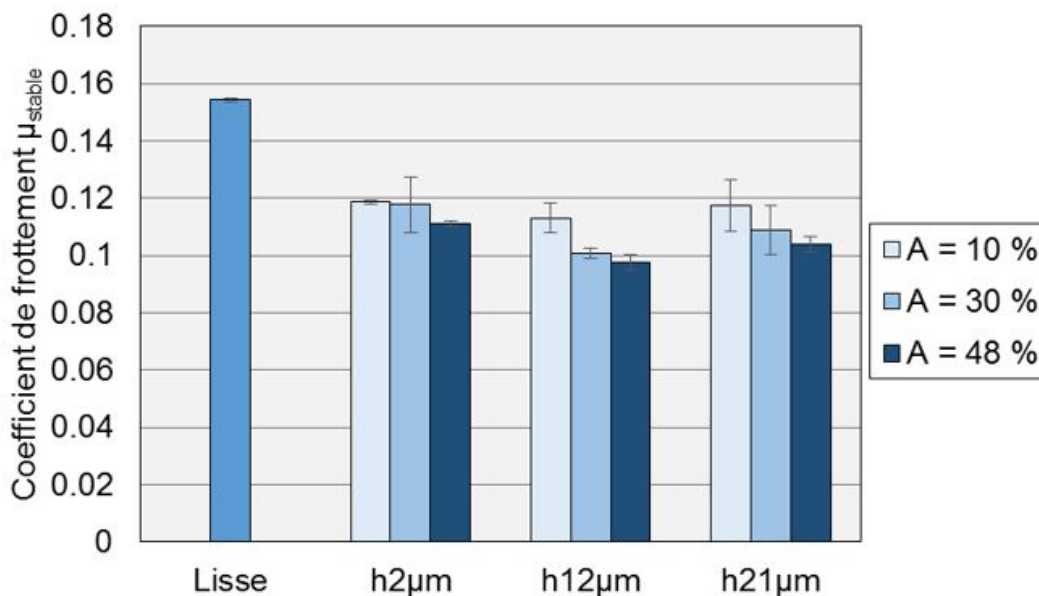


FIGURE 4.23 – Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieu eau distillée en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

Cependant, comme illustré sur la Figure 4.24(a), aucun piégeage de débris d'usure par les cavités n'a été observé contrairement aux essais effectués en conditions de frottement sec.

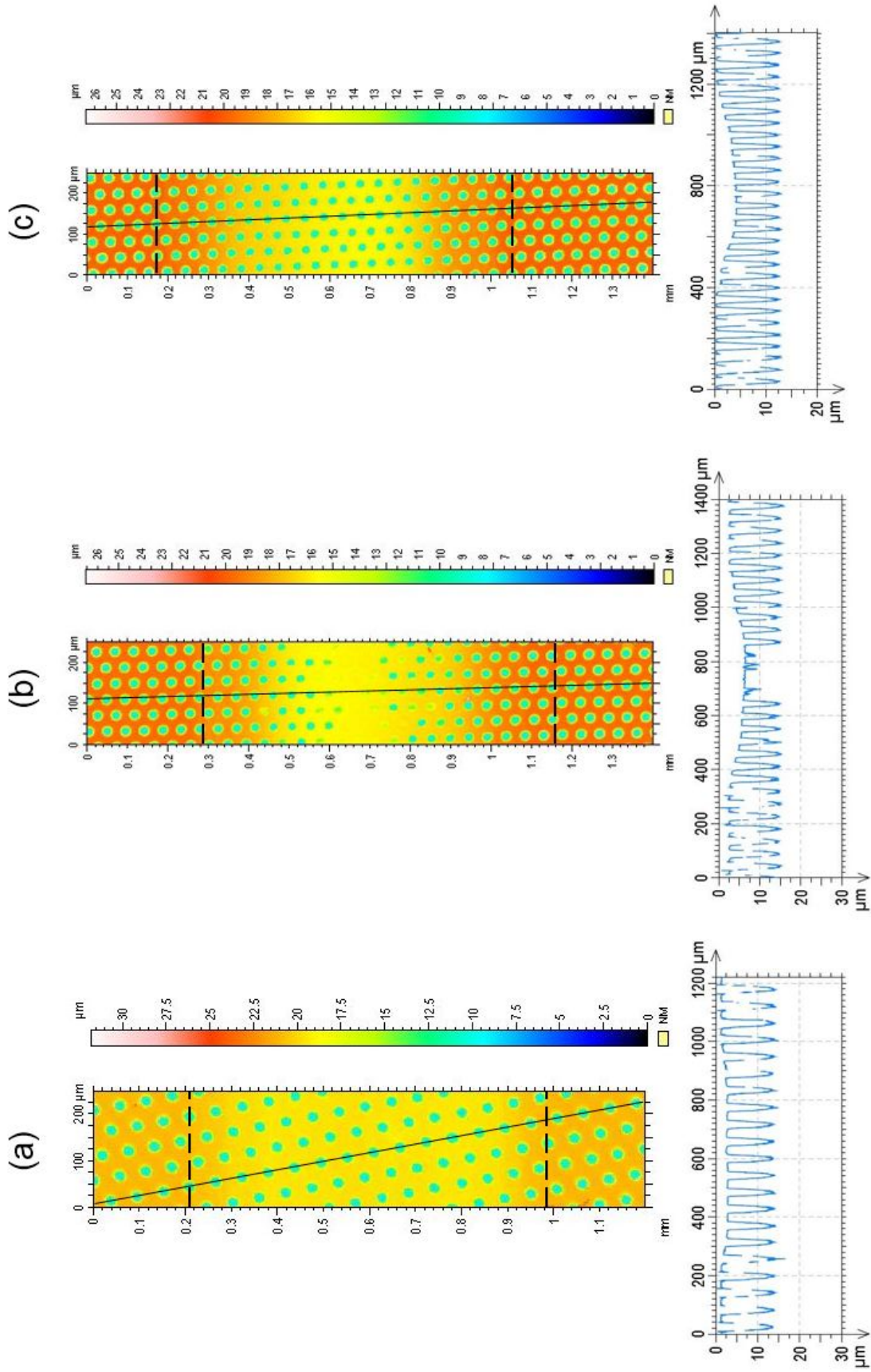


FIGURE 4.24 – Observation par interférométrie optique de la surface (a) du revêtement DLC h12μm-48% avant passage au bain à ultrasons et (c) du revêtement DLC h12μm-48% après passage au bain à ultrasons après essai tribologique en milieu eau distillée (les lignes noires continues indiquent la localisation des profils transversaux présentés et les pointillés noirs délimitent les traces d'usure)

Les observations microscopiques des traces d'usure ont révélé qu'en milieu eau distillée, le revêtement ne s'use que par abrasion qu'il soit texturé ou non (Figure 4.25(a)). Lorsque le revêtement est complètement usé, comme dans le cas des texturations h12 μ m-48% et h21 μ m-48%, le PEEK s'use par abrasion (Figure 4.25(b)) et un remplissage des cavités par les débris d'usure est observé comme cela est illustré en Figures 4.24(b) et (c).

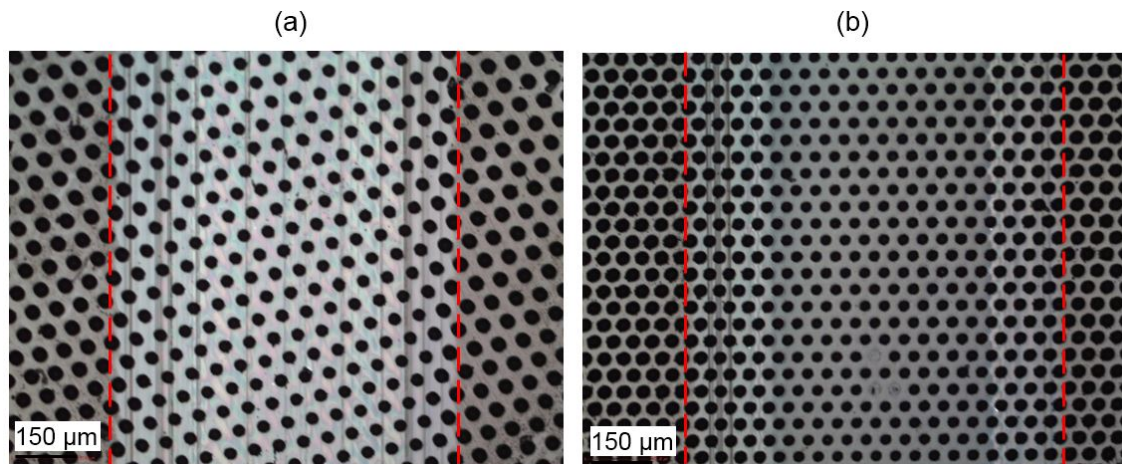


FIGURE 4.25 – Observation par microscopie optique de la surface (a) du revêtement DLC h12 μ m-30%, (b) du revêtement DLC h12 μ m-48% après essai tribologique en milieu eau distillée (les pointillés rouges verticaux délimitent la trace d'usure)

En milieu eau distillée, les billes en alumine présentent un tribofilm à leur surface et aucune usure n'est mesurable. Les tribofilms formés sur les billes en alumine en milieu eau distillée paraissent optiquement moins conséquent que ceux formés en conditions de frottement sec.

En milieu eau distillée, les texturations dont la densité est inférieure ou égale à 30% permettent de significativement réduire l'usure ainsi que le coefficient de frottement du revêtement comparé au revêtement DLC déposé sur PEEK lisse.

Influence de la texturation sur le coefficient de frottement et l'usure en milieu sérum bovin

De manière similaire aux essais tribologiques effectués en milieu eau distillée, la plupart des revêtements texturés ne sont pas entièrement usés à l'issue des 30 000 cycles de frottement en milieu sérum bovin (Figure 4.26). La dispersion des résultats relativement élevée est partiellement due au fait que les traces d'usure sont superficielles et que leur profondeur varie de 0 à quelques centaines de nanomètres. Seuls les revêtements dont la densité de texturation est de 10% présentent une usure légèrement inférieure à celle du revêtement déposé sur PEEK lisse : la profondeur de la trace d'usure passe d'environ 60 à 30-50 nm. Les revêtements h12 μ m-48% et h21 μ m-48% montrent une usure sévère car ces derniers sont complètement usés par délamination après quelques centaines de cycles. Cette délamination du revêtement est probablement due à des contraintes de tension excessives de manière similaire à ce qui peut être observé dans des conditions de frottement sec.

D'autre part, on remarque que le rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement augmente légèrement lorsque la densité de texturation passe de 10 à 30% pour les cavités de 12 et 21 μ m de profondeur et lorsque la densité de texturation passe de 10 à 48% pour les cavités de 2 μ m de profondeur.

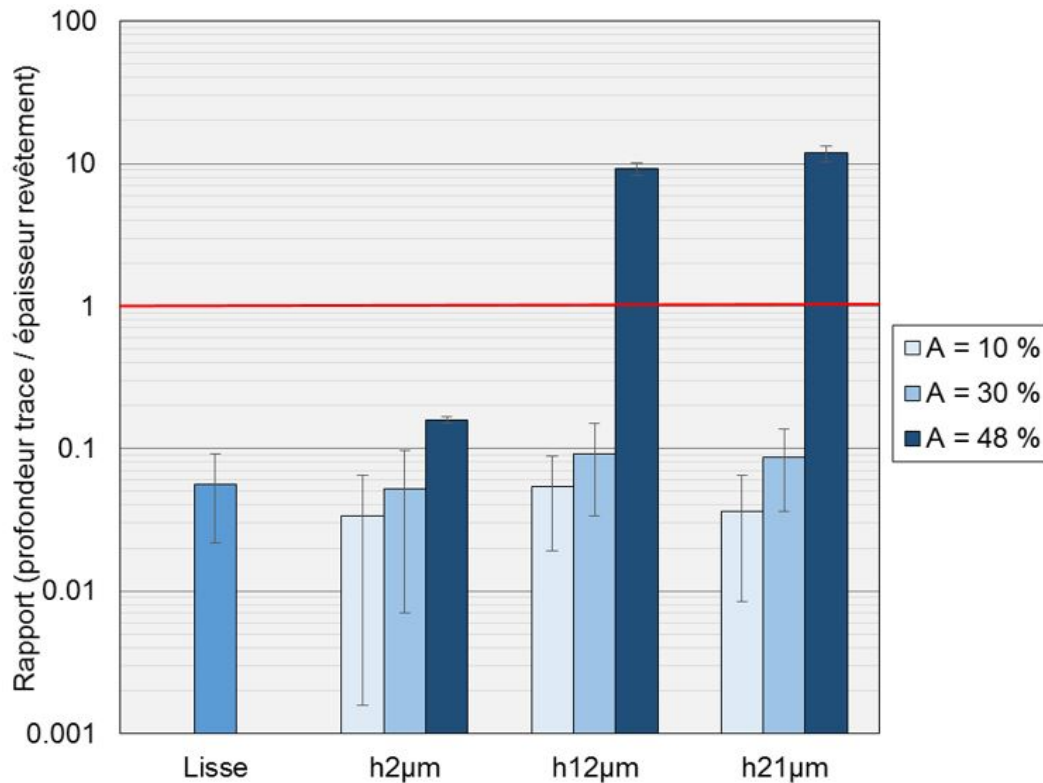


FIGURE 4.26 – Rapports de la profondeur de la trace d’usure et de l’épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieu sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d’erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l’usure complète du revêtement)

En milieu sérum bovin, le revêtement déposé sur PEEK lisse présente le plus faible coefficient de frottement (Figure 4.27).

Seuls les revêtements présentant les cavités de 2 µm ont un coefficient de frottement proche de celui du revêtement lisse (environ 0,24). Tous les autres revêtements texturés présentent un coefficient de frottement significativement plus élevé. Par ailleurs, le coefficient de frottement de ces revêtements a tendance à augmenter lorsque la profondeur augmente et, dans une moindre mesure, lorsque la densité des cavités augmente. Celui-ci passe de 0,27 pour le revêtement DLC h12µm-10% à 0,32 pour le revêtement DLC h21µm-48%.

En milieu sérum bovin, les revêtements déposés sur PEEK texturé ou sur PEEK lisse ne présentent que des traces d’usure abrasive comme illustré en Figure 4.28(a). Les relevés topographiques effectués sur les traces d’usure (non présentés) ont montré qu’il y a un remplissage partiel des cavités (Figures 4.28(c) et (d)). Des traces relativement importantes de soufre et d’azote ont été détectées à l’intérieur de ces cavités ce qui suggère une accumulation de protéines à l’intérieur des cavités (Figure 4.28(e)).

Lorsque les revêtements déposés sur PEEK lisse ou texturé sont frottés contre l’alumine dans ce milieu aqueux présentant des protéines, aucun tribofilm et aucune usure ne sont perceptibles sur la bille en alumine.

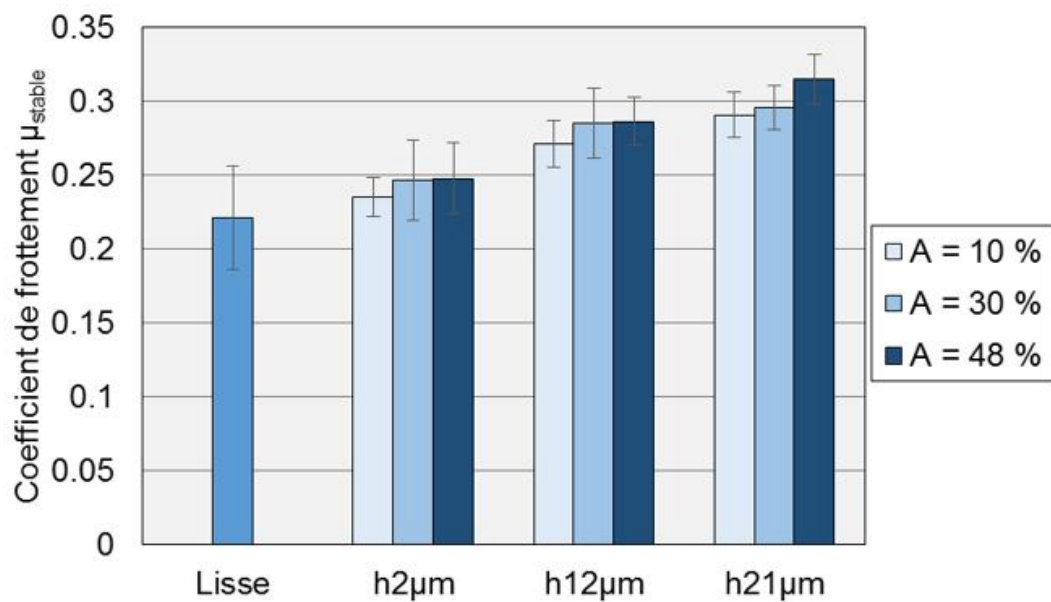


FIGURE 4.27 – Coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieu sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

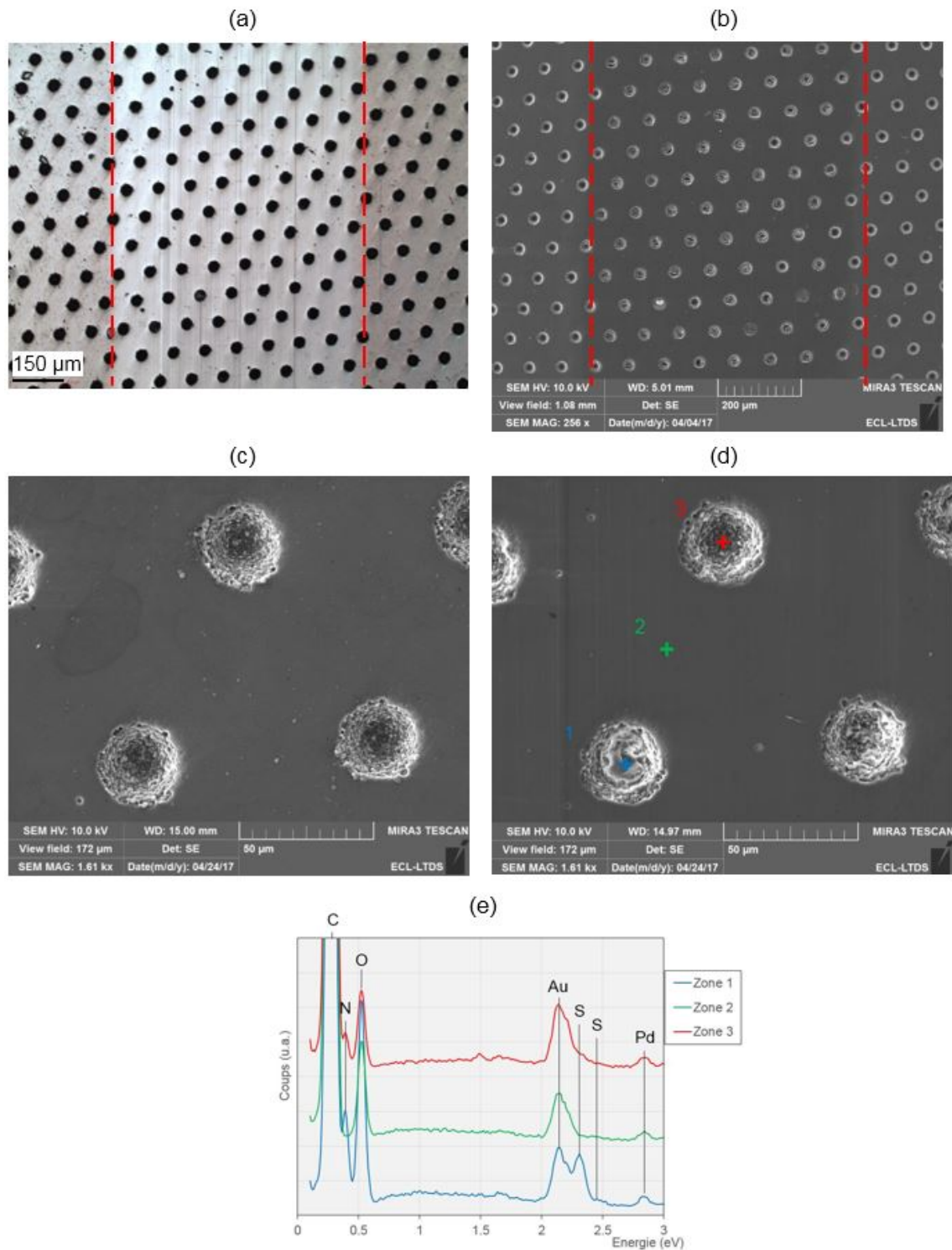


FIGURE 4.28 – Observation de la surface du revêtement DLC h12 μm -10% après essai tribologique en milieu sérum bovin (a) par microscopie optique, (b) par microscopie électronique, (c) zoom dans une zone située en dehors de la trace, (d) zoom dans une zone située dans la trace d'usure (les pointillés rouges verticaux délimitent la trace d'usure) et (e) spectres EDX acquis dans une cavité partiellement remplie (zones 1), dans une zone entre cavités (zone 2) et dans une cavité vide (zone 3)

Synthèse et discussion des résultats obtenus en milieux aqueux

En milieu eau distillée, la baisse du coefficient de frottement qui est observée quand la densité de surface texturée augmente peut être due à une formation plus prononcée du tribofilms sur la bille en alumine. Une explication plus probable consiste en une baisse de la composante adhésive de la force de frottement causée par la plus faible aire de contact entre la bille en alumine et le revêtement DLC. En effet, la composante adhésive de la force de frottement F_{adh} est liée à l'aire de contact entre les deux surfaces [25, 26]. Or, comme illustré en Figure 4.29, l'aire de contact entre les deux surfaces diminue lorsque le revêtement est texturé. Celle-ci est d'autant plus faible que la densité de texturation est élevée. Cette réduction de coefficient de frottement par diminution de l'aire de contact est rapportée par de nombreux auteurs [63, 126–128].

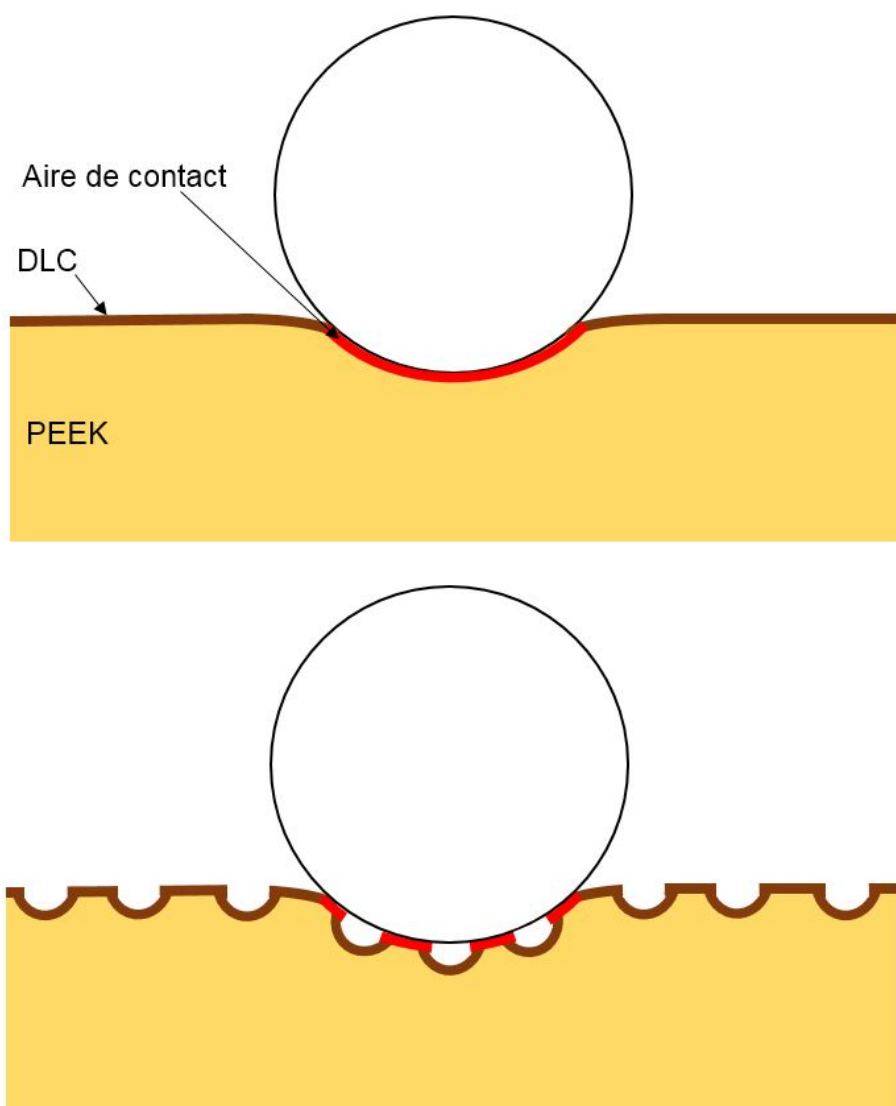


FIGURE 4.29 – Schéma représentatif de l'influence de la densité de texturation sur l'aire de contact entre la bille en alumine et le revêtement DLC texturé (l'aire de contact apparente est en rouge)

Ronkainen *et al.* [129] ont étudié les performances tribologiques d'un revêtement a-C:H frotté contre de l'alumine en milieu eau distillée. Ces auteurs rapportent une usure rapide et sévère du revêtement alors que les travaux menés dans le cadre de cette thèse montrent qu'il y a

une usure douce du revêtement. En milieu eau distillée, le taux d'usure spécifique (approche de Archard) du revêtement déposé sur PEEK lisse est de $0,56.10^{-6} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$ et celui du revêtement $h2\mu\text{m}-10\%$ de $0,37.10^{-6} \text{ mm}^3.(\text{Nm})^{-1}$.

L'augmentation du rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement avec la densité de texturation qui est observée en milieux eau distillée et sérum bovin est probablement due à l'augmentation de la pression de contact résultant de la réduction de l'aire de contact lorsque la densité de texturation augmente. En effet, lorsque la densité de surface texturée passe de 10 à 30 %, la pression moyenne de contact passe d'environ 58 MPa à 74 MPa et provoque une augmentation de l'usure.

La présence de protéines dans le milieu aqueux affecte grandement la manière dont la texturation influence les performances tribologiques du revêtement DLC déposé sur PEEK. Les Figures 4.30 et 4.31 illustrent ce propos. Si l'on considère seulement le revêtement déposé sur substrat lisse, le coefficient de frottement passe d'environ 0,15 en eau distillée à 0,22 en présence de protéines pendant que le rapport de la profondeur d'usure et de l'épaisseur du revêtement passe de 0,91 en eau distillée à 0,05 en sérum bovin. En eau distillée, le coefficient de frottement baisse lorsque la densité de texturation augmente pour des cavités de 12 et 21 μm de profondeur alors qu'en milieu sérum bovin le coefficient de frottement augmente lorsque la profondeur des cavités augmente.

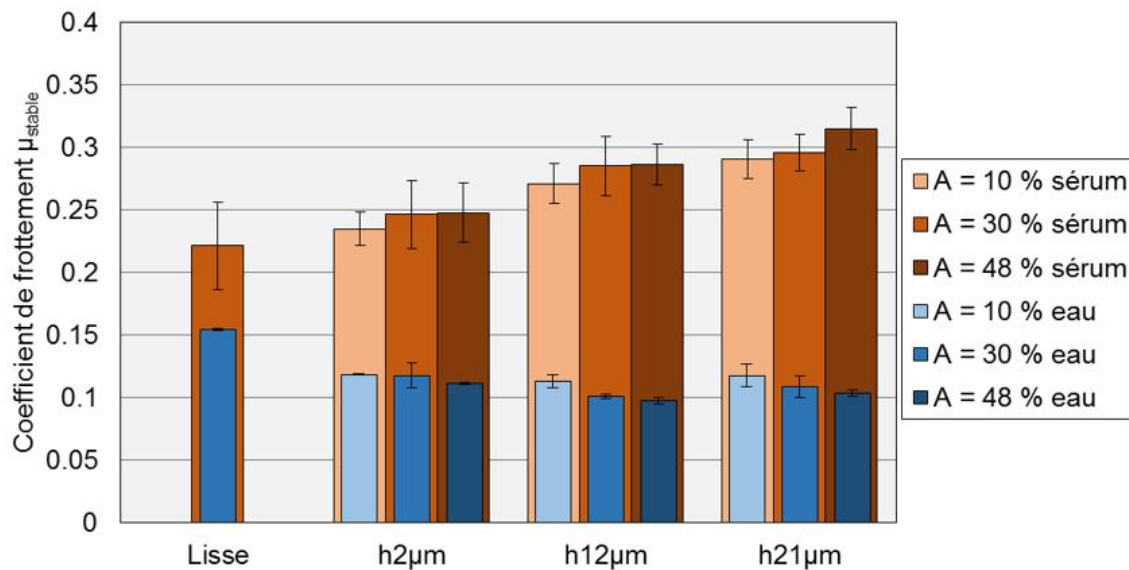


FIGURE 4.30 – Comparaison des coefficients de frottement moyens des essais tribologiques effectués en milieux eau distillée et sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants)

La diminution du coefficient de frottement qui est observée lorsque la densité de texturation augmente semble être liée à la présence d'un tribofilm sur la bille en alumine. En effet, cette diminution du coefficient de frottement est observée en conditions de frottement sec et eau distillée pour lesquelles le tribofilm est bien présent sur la bille. Comme précisé précédemment, l'une des hypothèses émises pour expliquer la baisse du coefficient de frottement observé en conditions de frottement sec et en milieu eau distillée lorsque la densité de surface texturée augmente est que l'adhésion entre les surfaces en contact diminue grâce à une aire de contact réduite. La présence d'un tribofilm sur la bille en alumine est donc peut-être nécessaire pour avoir une réduction effective de l'adhésion entre les surfaces en contact.

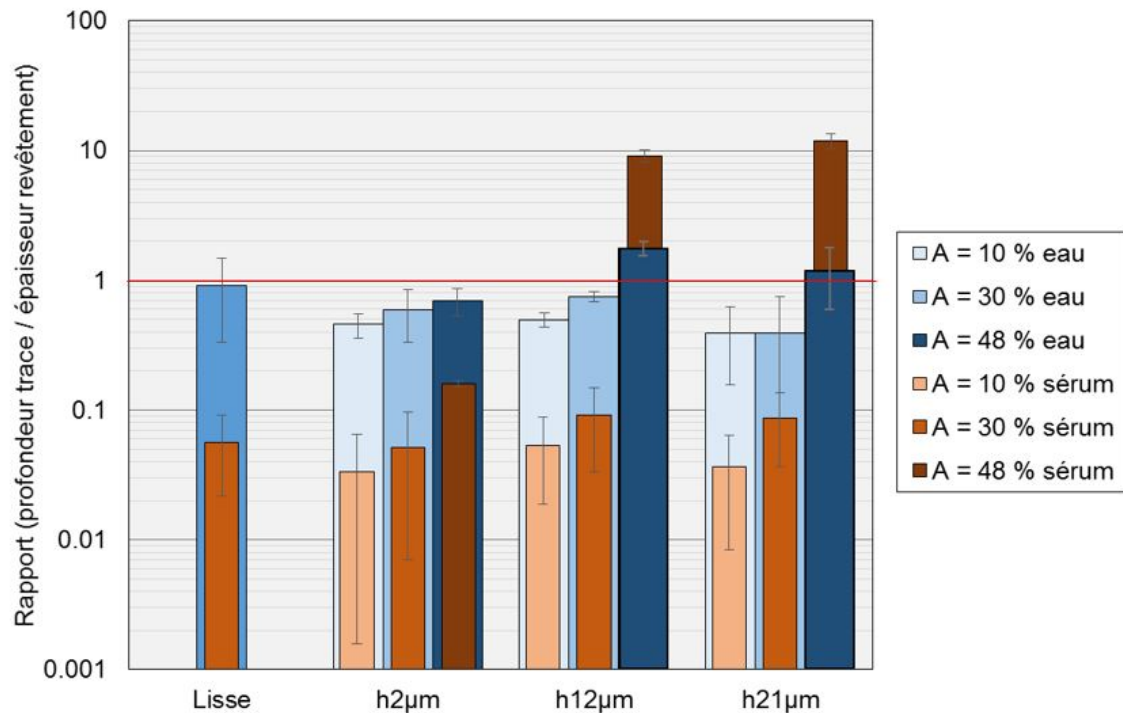


FIGURE 4.31 – Comparaison des rapports de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement des essais tribologiques effectués en milieux eau distillée et sérum bovin en fonction de la profondeur des cavités et de la densité de texturation (les barres d'erreur sont les écart-types correspondants et la ligne rouge horizontale indique l'usure complète du revêtement)

L'augmentation du coefficient de frottement qui est observée en milieu sérum bovin lorsque la profondeur de cavités et la densité de texturation augmentent peut être expliquée à partir des travaux de Kanda et Adashi [131]. Ces auteurs, qui ont étudié le comportement tribologique d'un plan de SiC texturé de rainures et des cavités contre une bille en SiC dans un milieu aqueux comportant des protéines, ont montré que les protéines ont tendance à s'agglomérer dans les textures. Lorsque les textures sont suffisamment remplies, les protéines agglomérées forment un film sur les parties lisses entre les textures. La formation de ce film augmente la valeur du coefficient de frottement par augmentation de l'adhésion entre les deux surfaces en contact. Ces auteurs ont en particulier montré que l'aire des zones lisses recouvertes de films de protéines augmente lorsque les cavités sont plus larges et plus profondes et lorsque les rainures sont plus denses à la surface du SiC car celles-ci favorisent l'agglomération des protéines et donc la formation de films de protéines. L'augmentation de l'aire des zones lisses recouvertes de films de protéines se traduit par une augmentation plus prononcée de la composante adhésive de la force de frottement. Ainsi, l'augmentation du coefficient qui est observée en milieu sérum bovin lorsque la profondeur de cavités et la densité de texturation augmentent est liée à une agglomération plus conséquente de protéines dans les cavités (la présence de protéines dans les cavités est montrée en Figure 4.28) qui favorise la formation de films de protéines à la surface du revêtement DLC. Or, ces films de protéines ont tendance à augmenter l'adhésion entre les surfaces en contact et donc à augmenter la composante adhésive de la force de frottement.

Le rapport de la profondeur de la trace d'usure et de l'épaisseur du revêtement diminue pour des densités de texturation inférieures ou égales à 30 % en eau distillée comparé au revêtement déposé sur PEEK lisse. En milieu sérum bovin, le même rapport n'est inférieur

que pour une densité de texturation de 10 %. Il est nécessaire de préciser que, pour les deux milieux aqueux étudiés, les revêtements ayant des densités de texturation de 48% et des profondeurs de cavités supérieures ou égales à 12 μ m ont une usure supérieure à celle du revêtement déposé sur PEEK lisse.

Comme mentionné dans la section 3.4.3, l'effet des protéines sur l'usure et le frottement des biomatériaux et en particulier sur l'usure et le frottement des revêtements DLC [118, 121], est ambigu. Les travaux menés dans le cadre de cette thèse suggèrent que la présence de protéines dans le milieu favorise le piégeage et la rétention des débris d'usure dans les cavités. En effet, en milieu eau distillée, aucun piégeage de débris d'usure n'a été observé tant que les revêtements n'étaient pas entièrement usés contrairement à ce qui a été observé en milieu sérum bovin. Les traces relativement élevées en soufre et azote trouvées dans les cavités renforcent cette suggestion car l'albumine et les globulines, qui sont les deux types de protéines présentes dans le sérum bovin, sont constituées de chaînes d'acides aminés contenant de l'azote en assez grande quantité et contenant, dans une moindre mesure, du soufre.

Même si les cavités piègent les débris d'usure en milieu sérum bovin, cela n'a qu'un léger effet bénéfique sur l'usure et seulement lorsque la densité de texturation est de 10 %.

4.3.3 Caractérisation de la microstructure et de la chimie des revêtements et des tribofilms par spectrométrie Raman

Une des propriétés remarquables des revêtements DLC est le faible coefficient de frottement que ces derniers ont avec de nombreux matériaux. Cela est dû à une faible adhésivité de ces revêtements [45] d'une part, et à leur tendance à former un tribofilm sur le corps antagoniste, d'autre part. Le tribofilm se formant sur le corps antagoniste présente une faible résistance au cisaillement et a, généralement, une microstructure assez différente de celle du revêtement DLC. Cette différence de microstructure se manifeste par un taux de carbone hybridé sp^2 relativement élevé par rapport à celui du revêtement DLC contre lequel il s'est formé [44, 116, 117]. La formation de ces « tribofilms » peut s'accompagner d'une modification de la microstructure du revêtement augmentant le taux de carbone hybridé sp^2 et/ou en augmentant la taille des *clusters* aromatiques.

La modification microstructurale du revêtement et/ou du tribofilm est rapportée comme étant directement due aux forces de frottement et est ainsi qualifiée de *friction-induced graphitization* [116]. La spectrométrie Raman est généralement utilisée pour mettre en évidence cette *friction-induced graphitization*. La graphitisation induite par frottement se traduit par une augmentation du rapport des intensités des bandes G et D (voir section 2.6.4) au niveau du revêtement ou des débris d'usure du revêtement ou par la présence de deux larges pics D et G à environ 1330 et 1590 cm^{-1} (similaires à ceux du graphite) au niveau du tribofilm [116].

Des analyses par spectrométrie Raman ont été menées afin de déterminer si la microstructure du revêtement est modifiée dans les zones sollicitées par frottement dans les différents milieux et si les éventuels changements de microstructure sont affectés par la texturation de la surface revêtue. Des analyses par spectrométrie ont aussi été menées sur les tribofilms formés sur les billes en alumine après avoir frotté contre le revêtement DLC en conditions de frottement sec et en milieu eau distillée.

4.3. Influence de la texturation sur le comportement tribologique du PEEK revêtu de DLC dans différents milieux

TABLE 4.1 – Résultats des déconvolutions des spectres Raman : présentations du rapport des intensités des bandes D et G ($I(D)/I(G)$) et de la position de la bande G

	DLC lisse				h12 μ m-30%		
	Non frotté	Frottement sec	Eau distillée	Sérum bovin	Non frotté	Frottement sec	Sérum bovin
Rapport $I(D)/I(G)$	0,21	0,19	0,21	0,22	0,22	0,19	0,21
Position G (cm^{-1})	1558	1560	1559	1559	1560	1560	1559

Caractérisation de la microstructure des revêtements avant et après frottement dans les différents milieux par spectrométrie Raman

La Figure 4.32(a) présente les spectres Raman du revêtement DLC lisse après soustraction du bruit de fond photoluminescent. Ces spectres ont été acquis dans différentes zones présentes à la surface du revêtement DLC : un spectre a été acquis dans une zone non frottée, un second dans une zone ayant frotté en conditions de frottement sec, un troisième dans une zone ayant frotté en milieu eau distillée et un dernier dans une zone ayant frotté en milieu sérum bovin. Les spectres Raman du revêtement DLC lisse frotté ont tous une allure similaire à celle du revêtement DLC lisse non frotté et présentent une bande D à environ 1345 cm^{-1} et une bande G à environ 1560 cm^{-1} . La Figure 4.32(b) présente les spectres Raman du revêtement DLC h12 μ m-30%, après soustraction du bruit de fond photoluminescent, non frotté et frotté en conditions de frottement sec et en milieu sérum bovin. Là aussi, les spectres du revêtement DLC h12 μ m-30% frotté ont une allure similaire à celle du revêtement DLC h12 μ m-30% non frotté. Il est nécessaire de préciser que les spectres du revêtement DLC h12 μ m-30% ont été acquis dans les zones lisses entre les cavités et correspondent bien à des zones sollicitées mécaniquement.

Les spectres ont été déconvolués en deux pics gaussiens correspondant aux bandes G et D caractéristiques des revêtements DLC (voir section 2.6.4). La Figure 4.32(a) présente un exemple de déconvolution pour le spectre du revêtement DLC lisse non frotté. Dans le Tableau 4.1 présentant les résultats des déconvolutions réalisées, la similarité des spectres Raman des revêtements avant et après frottement se retrouve au niveau du rapport des intensités des bandes G et D : celui-ci est compris entre 0,19 et 0,22 pour tous les revêtements étudiés.

Caractérisation de la microstructure des tribofilms se formant sur les billes en alumine par spectrométrie Raman

Les tribofilms présents sur les billes en alumine après les essais tribologiques en conditions de frottement sec et en milieu eau distillée ont aussi été analysées par spectrométrie Raman. La Figure 4.33 présente un exemple de spectre Raman obtenu pour le tribofilme formé sur la bille ayant frotté contre le revêtement DLC lisse en milieu eau distillée après soustraction du bruit de fond photoluminescent. Cette Figure présente aussi un spectre du revêtement DLC antagoniste. Comme illustré en Figure 4.33, les spectres des tribofilms formés sur les billes ont une allure assez proche de celle des revêtements antagonistes.

Le spectre du tribofilme formé sur la bille en alumine ayant frotté contre le revêtement DLC lisse en milieu eau distillée présenté en Figure 4.33 semble montrer un léger pic à environ 1750

cm^{-1} . Ce pic est probablement artificiel et est vraisemblablement lié au traitement numérique réalisé pour soustraire le bruit de fond photoluminescent. En effet, dans le cas des tribofilms étudiés, le bruit de fond photoluminescent est particulièrement intense. Le rapport entre l'intensité du signal recherché (les bandes G et D) et l'intensité du bruit de fond est alors amoindri et provoque l'apparition de ce pic artificiel.

Synthèse des résultats par spectrométrie Raman et comparaison avec la littérature

La littérature rapporte de nombreux cas de *friction-induced graphitizations* influencées par la présence d'une texturation du revêtement DLC. En particulier, Ding *et al.* [123], qui ont étudié le comportement tribologique d'un revêtement DLC non hydrogéné déposé sur un acier texturé d'un réseau de rainures en eau distillée, rapportent une graphitisation moins prononcée lorsque le revêtement présente une texturation que lorsque celui-ci est lisse. He *et al.* [71], qui ont étudié le comportement tribologique d'un revêtement DLC hydrogéné déposé sur un alliage de titane texturé d'un réseau de cavités en conditions de frottement sec, ont observé une graphitisation moins importante lorsque la densité de texturation du revêtement était de 13 et 24% comparée à celle du revêtement lisse.

La grande similarité des spectres Raman des revêtements DLC texturés et lisses avant et après frottement étudiés dans le cadre de cette thèse met en évidence une stabilité chimique remarquable de ces revêtements vis-à-vis des sollicitations de frottement auxquelles ils ont été soumis dans les différents milieux. En effet, avec ou sans texturation et quel que soit le milieu dans lequel le revêtement DLC est frotté, il n'y a pas de modifications microstructurales perceptibles par spectrométrie Raman. Les tribofilms se formant sur les billes en alumine ont une microstructure assez stable vis-à-vis des sollicitations en frottement subies. Il ne semble pas y avoir de graphitisation induite par frottement (*friction-induced graphitization*) dans les conditions tribologiques testées dans le cadre de cette thèse car il n'y a ni augmentation du rapport $I(D)/I(G)$ ni de tribofilm avec un spectre semblable à celui du graphite.

L'absence de graphitisation induite par frottement est probablement due à la pression de contact relativement faible (la pression de contact moyenne est d'environ 50 MPa pour le contact alumine/PEEK lisse) et à la faible vitesse de frottement choisie [44]. En effet, les modifications microstructurales du revêtement DLC et/ou du tribofilm formé sur l'antagoniste sont considérées comme étant fortement liées à une pression de contact élevée et/ou à une température de contact élevée [44, 116].

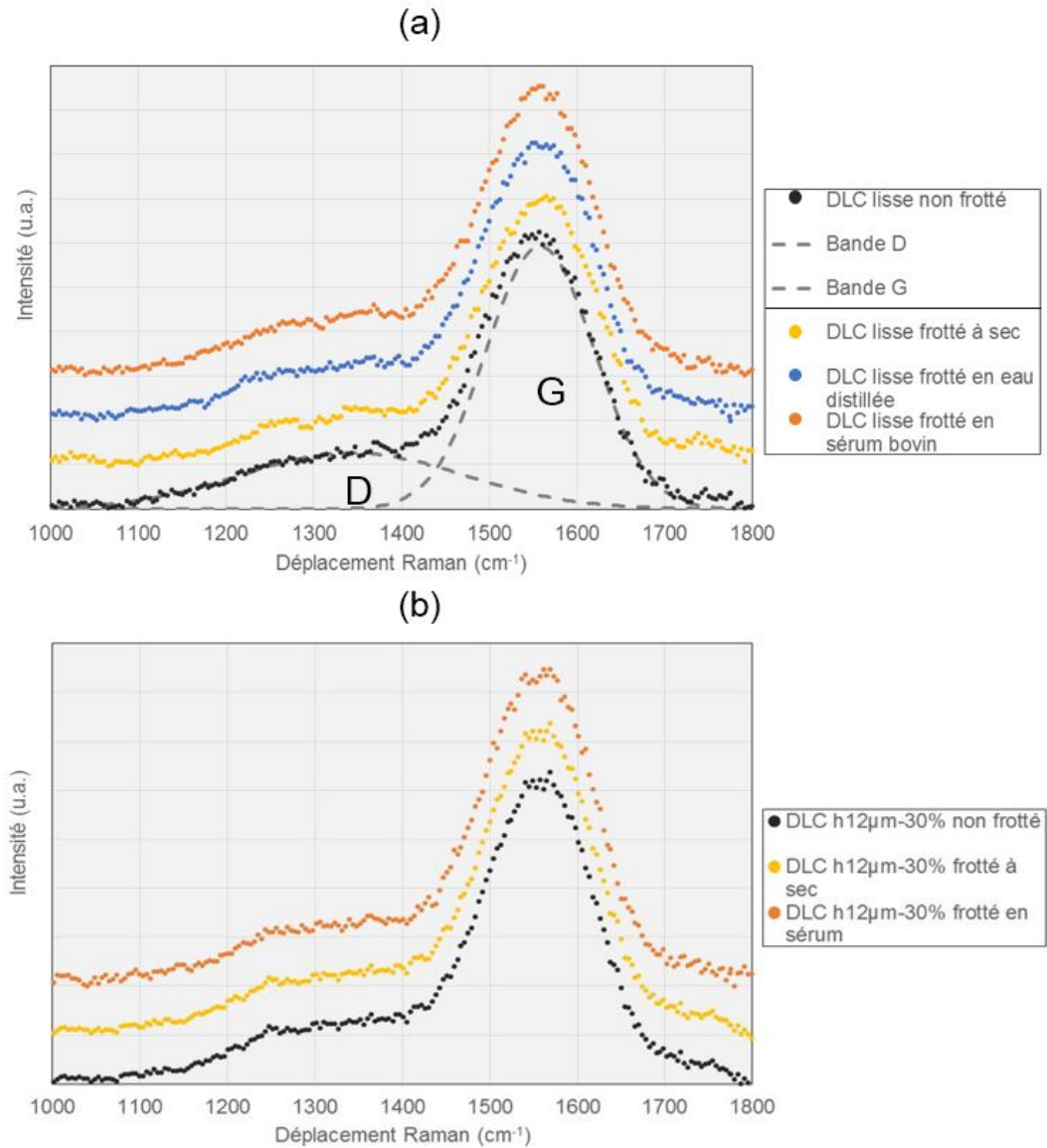


FIGURE 4.32 – Spectres Raman (a) du revêtement DLC lisse avant et après essai tribologique dans les différents milieux et (b) du revêtement DLC h12μm-30% avant et après essai tribologique dans les différents milieux (les spectres présentés sont les spectres obtenus après soustraction du bruit de fond photoluminescent)

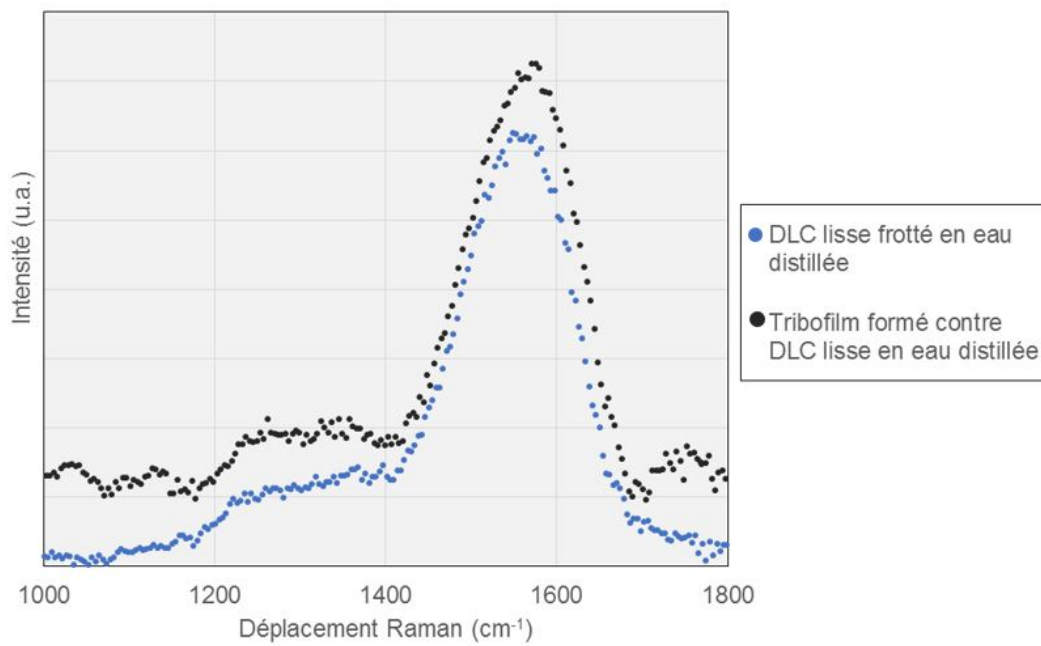


FIGURE 4.33 – Spectres Raman (a) du revêtement DLC lisse après essai tribologique en eau distillée et (b) du tribofilm présent sur la bille en alumine ayant frotté contre ce revêtement (les spectres présentés sont les spectres obtenus après soustraction du bruit de fond photoluminescent)

Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la texturation sur les propriétés mécaniques et tribologiques d'une surface revêtue d'un dépôt DLC a été étudiée. Une première partie a consisté à présenter les différentes texturations effectuées sur PEEK avant dépôt du revêtement. Cette première partie a en particulier souligné l'importance de la réalisation d'un polissage *post-texturation* et a mis en évidence les effets secondaires d'un tel polissage sur la géométrie de la texturation obtenue par la suite.

Une seconde partie a été consacrée aux effets de la texturation sur les propriétés mécaniques du PEEK revêtu de DLC. Etant donné que la capacité d'un revêtement à protéger le substrat de l'usure dépend de l'adhérence et de la résistance au rayage de celui-ci, l'influence de la texturation du PEEK sur l'adhérence du revêtement PLC sans SiCH et l'influence de la texturation sur la résistance au rayage du PEEK revêtu ont été étudiées. La réalisation d'une texturation sur le PEEK ne semble pas affecter l'adhérence entre le revêtement DLC et le PEEK lors des tests d'arrachement en traction. En effet, il a été constaté que la rupture est toujours cohésive dans le PEEK, même si quelques fois la rupture se produit à une très faible profondeur dans le PEEK, et que la force normale d'arrachement reste proche de celle du DLC déposé sur PEEK lisse.

D'autre part, il a été montré que la résistance au rayage du revêtement, représentée par la charge normale critique provoquant la fragmentation du revêtement, diminue significativement lorsque la profondeur des cavités et la densité de texturation augmentent. Cependant, cette diminution importante de la résistance au rayage n'est pas due à une altération de l'adhérence entre le revêtement et le substrat mais à une déformation accrue du PEEK lorsque la profondeur des cavités et la densité de texturation augmentent.

Une troisième et dernière partie a été dédiée à l'influence de la texturation sur les performances tribologiques du revêtement DLC déposé sur PEEK revêtu dans différents milieux. Plus précisément, les performances tribologiques du PEEK texturé et revêtu du PLC sans SiCH ont été évaluées en conditions de frottement sec, en milieu eau distillée et en milieu sérum bovin.

Les essais menés en conditions de frottement sec ont montré que le revêtement DLC déposé sur PEEK texturé ou sur PEEK lisse est sujet à une usure rapide par délamination causée par l'apparition de fissures de fatigue ou de fissures dues à des contraintes de tension excessives. Avant usure complète, le coefficient de frottement baisse lorsque la densité de texturation augmente. Cette baisse du coefficient de frottement est due en partie au piégeage des particules d'usure et probablement aussi à la diminution de la composante adhésive de la force de frottement liée à la réduction de l'aire de contact entre les deux surfaces.

En milieu eau distillée, une baisse du coefficient de frottement est observée quand la densité de surface texturée augmente. Cette baisse du coefficient de frottement est possiblement liée à une réduction de la composante adhésive de la force de frottement résultant de la diminution de l'aire de contact entre les deux surfaces.

D'autre part, il a été montré que la présence de protéines affecte grandement la manière dont la texturation influence les performances tribologiques du revêtement DLC déposé sur PEEK. En effet, le coefficient de frottement baisse lorsque la densité de texturation augmente pour des cavités de 12 et 21 μm de profondeur alors qu'en milieu sérum bovin le coefficient de frottement augmente lorsque la profondeur des cavités augmente.

Ces différences nettes de comportement en termes de frottement semblent être conditionnées par la formation d'un tribofilms sur le corps antagoniste. Plus précisément, la baisse du coefficient de frottement qui est observée en milieu eau distillée et en conditions de frottement sec lorsque la densité de texturation augmente et qui est possiblement due à la réduction de l'adhésion entre les surfaces en contact semble dépendre de la formation d'un tribofilms sur la bille en alumine. La présence de protéines dans le milieu sérum bovin empêche la formation d'un tribofilms sur la bille en alumine car les protéines ont tendance à fortement et durablement s'adsorber sur les surfaces en contact.

Les changements de coefficient de frottement observés en conditions de frottement sec et en milieu eau distillée lorsque la densité de texturation augmente ne semble pas être liés à des modifications microstructurales du revêtement ou du tribofilms formé sur la bille en alumine. En effet, les analyses par spectrométrie Raman n'ont pas révélé de graphitisation induite par frottement ni sur le revêtement ni sur le tribofilms. Étant donné que le revêtement DLC déposé sur PEEK texturé ou sur PEEK lisse a montré une stabilité chimique et microstructurale remarquable dans les différents milieux testés, il est vraisemblable que les baisses du coefficient de frottement qui sont observées en conditions de frottement sec et en milieu eau distillée quand la densité de texturation augmente soient dues à la réduction de la composante adhésive de la force de frottement résultant de la diminution de l'aire de contact. De plus, la présence d'un tribofilms sur la bille en alumine est probablement nécessaire pour avoir une réduction effective de l'adhésion entre les surfaces en contact.

L'influence des protéines sur le comportement tribologique des revêtements texturés se manifeste aussi sur l'usure de ces derniers. En effet, l'usure du revêtement diminue pour des densités de texturation inférieures ou égales à 30 % en eau distillée comparée à l'usure du revêtement déposé sur PEEK lisse alors qu'en milieu sérum bovin, l'usure est inférieure à celle du revêtement déposé sur PEEK lisse seulement pour une densité de texturation de 10 %. Il a été montré que la présence de protéines dans le milieu favorise le piégeage et la rétention des débris d'usure dans les cavités mais cela n'a qu'un léger effet bénéfique sur l'usure et seulement lorsque la densité de texturation est de 10 %. La profondeur de la trace d'usure est réduite de 40 % au mieux par rapport au revêtement DLC lisse (cela est observé pour le revêtement DLC h2µm-10%).

D'autre part, une augmentation de l'usure avec la densité de texturation est observée en milieux eau distillée et sérum bovin. Cela est vraisemblablement dû à l'augmentation de la pression de contact résultant de la réduction de l'aire de contact lorsque la densité de texturation augmente.

La profondeur des cavités a été choisie de manière à favoriser le piégeage des débris d'usure. Cependant, cela n'a lieu que dans certaines conditions tribologiques et lorsque ce piégeage a lieu, cela n'a pas toujours l'effet escompté. En effet, en conditions de frottement sec, un piégeage des débris d'usure a lieu mais le revêtement est sujet à une usure sévère et n'a donc pas vraiment d'incidence sur l'usure générée (excepté pour le revêtement h2µm-30%). En milieu eau distillée, l'usure du revêtement est douce mais aucun piégeage de débris n'est observé tant que le revêtement n'a pas été entièrement usé. En sérum bovin, le piégeage et la rétention des débris d'usure dans les cavités a bien lieu mais cela n'a qu'un léger effet bénéfique sur l'usure et seulement lorsque la densité de texturation est de 10 %.

Étant donné que la résistance au rayage du revêtement diminue fortement lorsque la densité de texturation augmente et que l'usure du revêtement DLC est réduite sensiblement pour une densité de texturation de 10% en milieux eau distillée et sérum bovin, les revêtements DLC ayant une densité de texturation de 10% paraissent intéressants. De plus, si l'on souhaite minimiser l'augmentation du coefficient de frottement liée à la profondeur des cavités en milieu

sérum bovin et maximiser la résistance au rayage, il est nécessaire d'avoir les cavités les moins profondes possibles. Le revêtement DLC h2µm-10% apparaît alors comme le revêtement de topographie optimale.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire avaient pour but d'améliorer les propriétés tribologiques du PEEK en combinant le dépôt d'un revêtement de type diamond-like carbon avec une texturation de surface réalisée à l'aide d'un laser femtoseconde. L'approche développée dans ce mémoire a été dans un premier temps de déterminer un revêtement DLC optimal à déposer sur le PEEK non texturé puis à étudier l'influence de la texturation de surface sur l'ensemble DLC/PEEK.

Ainsi, des revêtements DLC de type a-C:H ont été déposés sur PEEK lisse à différentes tensions de polarisation comprises entre 0 et -400 V. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements obtenus avec une tension de polarisation comprise entre 0 et -300 V ont été étudiées dans le but de déterminer quels revêtements étaient intéressants à évaluer par essais tribologiques.

La tension de polarisation appliquée affecte particulièrement les propriétés mécaniques des revêtements : lorsque celle-ci passe de 0 à -300 V, les revêtements obtenus deviennent plus durs, plus rigides et plus contraints. Cela est dû à la déshydrogénisation du revêtement et à la plus haute teneur en carbone hybridé sp^3 des revêtements. Ces phénomènes s'expliquent à partir du modèle de *subplantation* : lorsque la tension de polarisation augmente (en valeur absolue), les ions bombardant la surface lors de la croissance du dépôt acquièrent une énergie plus élevée et provoquent une déshydrogénisation accentuée du revêtement et, éventuellement, la création de carbone hybridé sp^3 .

Il a été observé que des contraintes résiduelles élevées, créées par le bombardement d'ions de haute énergie cinétique, ont un effet néfaste sur l'adhérence des revêtements. Grâce à la réalisation de l'étape d'activation par plasma d'oxygène avant de procéder à leur dépôt, les revêtements PLC avec ou sans SiCH sont remarquablement adhérents au PEEK : ils présentent une rupture cohésive dans le substrat lors des essais d'arrachement en traction.

A l'issue de ces caractérisations physico-chimiques et mécaniques, quatre revêtements ont été sélectionnés pour effectuer des essais tribologiques en milieux eau distillée et en sérum bovin : les revêtements PLC avec ou sans SiCH et les revêtements a-C:H -50 V et -100 V. Les revêtements a-C:H -50 V et -100 V se sont révélés peu efficaces pour protéger le PEEK de l'usure : ces derniers sont sujets à une usure rapide par délamination. Cette tendance à la délamination a été attribuée à la relativement faible adhérence de l'interface titane/SiCH ou à une déformation excessive de ces revêtements due à la grande souplesse du substrat.

Bien qu'ils soient significativement plus mous et souples que les revêtements a-C:H -50 V et -100 V, les revêtements PLC avec ou sans SiCH se sont montrés beaucoup plus efficaces pour protéger le PEEK de l'usure en milieu eau distillée et, en particulier, en milieu sérum bovin. La présence de protéines dans le milieu aqueux s'est révélée être d'une grande influence sur le comportement tribologique des revêtements PLC avec ou sans SiCH. En effet, en s'adsorbant sur les surfaces en contact, les protéines protègent les revêtements PLC de l'usure abrasive mais empêchent la formation d'un tribofilmsur la bille limitant la réduction du coefficient de frottement. Le revêtement PLC avec SiCH a cependant tendance à localement délaminer en fin

d'essai tribologique en milieu sérum bovin à cause d'une possible hydrolyse des liaisons Si–O. Étant donné que le revêtement PLC avec SiCH semblait sensible à l'hydrolyse, l'évolution de l'adhérence des revêtements après l'immersion dans le sérum bovin a été étudiée par des essais de rayage. Le revêtement PLC sans SiCH s'est révélé être le plus stable des quatre revêtements testés.

Grâce aux nombreuses caractérisations effectuées, le revêtement PLC sans SiCH est apparu comme étant le revêtement optimal à déposer sur PEEK lisse : même si celui-ci est mou et souple, il a montré une excellente adhérence au PEEK permettant de protéger efficacement le PEEK de l'usure tout en réduisant le frottement. Le revêtement PLC sans SiCH a donc été conservé comme revêtement à déposer sur PEEK texturé.

Après avoir déterminé le revêtement DLC optimal à déposer sur PEEK lisse, l'influence de la texturation sur les propriétés mécaniques et tribologiques du PEEK revêtu a été étudiée. Les surfaces texturées et revêtues ont été réalisées par une approche « indirecte » : le substrat a été texturé avant de déposer la couche de DLC. Cela a été fait afin d'éviter une éventuelle altération mécanique et/ou microstructurale du revêtement. Une telle démarche a nécessité de procéder à un polissage *post*-texturation afin d'éliminer les remontées de matière en bord de cavité.

Un laser femtoseconde a été utilisé afin de créer un réseau hexagonal de cavités circulaires de diamètre 30 μm et de profondeurs et d'espacements variables à la surface des échantillons de PEEK. Les paramètres géométriques de la texturation ont été choisis de manière à pouvoir piéger les débris d'usure générés dans le contact et réduire l'usure. Les géométries finales après dépôt du revêtement s'écartent un peu des géométries désirées principalement à cause du polissage *post*-texturation.

L'influence de la texturation sur les propriétés mécaniques du PEEK revêtu de DLC a été étudiée. Plus précisément, étant donné que la capacité d'un revêtement à protéger le substrat de l'usure dépend de son adhérence et de sa résistance au rayage, l'influence de la texturation du PEEK sur l'adhérence du revêtement PLC sans SiCH et l'influence de la texturation sur la résistance au rayage du PEEK revêtu ont été étudiées. Il a été montré que la réalisation d'une texturation sur le PEEK n'affecte pas l'adhérence entre le revêtement DLC et le PEEK lors des tests d'arrachement en traction. D'autre part, il a été montré que la résistance au rayage du revêtement diminue significativement quand la profondeur des cavités et la densité de texturation augmentent. Cependant, cette diminution importante de la résistance au rayage n'était pas due à une altération de l'adhérence entre le revêtement et le substrat mais à une déformation accrue du PEEK.

Enfin, l'influence de la texturation sur les performances tribologiques du revêtement DLC déposé sur PEEK revêtu dans différents milieux (conditions de frottement sec, milieu eau distillée et milieu sérum bovin) a été étudiée. Les essais menés en conditions de frottement sec ont montré que le revêtement DLC déposé sur PEEK texturé ou sur PEEK lisse est sujet à une usure rapide par délamination. Avant usure complète, le coefficient de frottement baisse quand la densité de texturation augmente. Cette baisse du coefficient de frottement est due en partie au piégeage des particules d'usure et probablement aussi à la diminution de la composante adhésive de la force de frottement liée à la réduction de l'aire de contact entre les deux surfaces.

En milieu eau distillée, une baisse du coefficient de frottement est observée quand la densité de surface texturée augmente. Cette baisse du coefficient de frottement est possiblement liée à une réduction de la composante adhésive de la force de frottement résultant de la diminution de l'aire de contact entre les deux surfaces. D'autre part, il a été montré que la présence de

protéines affecte grandement la manière dont la texturation influence les performances tribologiques du revêtement DLC déposé sur PEEK. Les différences de comportement en termes de frottement semblent être conditionnées par la formation d'un tribofilm sur le corps antagoniste. Plus précisément, la baisse du coefficient de frottement qui est observée en milieu eau distillée et en conditions de frottement sec lorsque la densité de texturation augmente semble dépendre de la formation d'un tribofilm sur la bille en alumine. La présence de protéines dans le milieu sérum bovin empêche la formation d'un tribofilm sur la bille en alumine car les protéines ont tendance à fortement et durablement s'adsorber sur les surfaces en contact.

L'influence des protéines sur le comportement tribologique des revêtements texturés se manifeste aussi sur l'usure de ces derniers. En effet, l'usure du revêtement diminue pour des densités de texturation inférieures ou égales à 30 % en eau distillée comparé au revêtement déposé sur PEEK lisse alors qu'en milieu sérum bovin, l'usure n'est inférieure à celle du revêtement déposé sur PEEK lisse que pour une densité de texturation de 10 %. Il a été montré que la présence de protéines dans le milieu favorise le piégeage et la rétention des débris d'usure dans les cavités mais cela n'a qu'un léger effet bénéfique sur l'usure et seulement lorsque la densité de texturation est de 10 %. La profondeur de la trace d'usure est réduite de 40 % au mieux par rapport au revêtement DLC lisse (cela est observé pour le revêtement DLC h2µm-10%).

La profondeur des cavités a été choisie de manière à favoriser le piégeage des débris d'usure. Cependant, cela n'a lieu que dans certaines conditions tribologiques et lorsque ce piégeage a lieu, cela n'a pas toujours l'effet escompté. En effet, en conditions de frottement sec, un piégeage des débris d'usure a lieu mais le revêtement est sujet à une usure sévère et n'a donc pas vraiment d'incidence sur l'usure générée (excepté pour le revêtement h2µm-30%). En milieu eau distillée, l'usure du revêtement est douce mais aucun piégeage de débris n'est observé tant que le revêtement n'a pas été entièrement usé. En sérum bovin, le piégeage et la rétention des débris d'usure dans les cavités a bien lieu mais cela n'a qu'un léger effet bénéfique sur l'usure et seulement lorsque la densité de texturation est de 10 %.

Étant donné que la résistance au rayage du revêtement diminue fortement lorsque la densité de texturation augmente et que l'usure du revêtement DLC est réduite sensiblement pour une densité de texturation de 10% en milieux eau distillée et sérum bovin, les revêtements DLC ayant une densité de texturation de 10% paraissent intéressants. De plus, si l'on souhaite maximiser la résistance au rayage et minimiser l'augmentation du coefficient de frottement qui est observée quand la profondeur des cavités en milieu sérum bovin augmente, il est nécessaire d'avoir les cavités les moins profondes possibles. Le revêtement DLC h2µm-10% apparaît alors comme le revêtement de topographie optimale.

L'alumine a été utilisée comme corps antagoniste pour tous les essais tribologiques effectués car c'est un matériau très dur et chimiquement très stable. Or, dans la pratique, le PEEK et l'alumine sont rarement utilisés comme couple de frottement. Le PEEK est généralement frotté contre du PEEK ou des aciers. Il serait donc intéressant de déterminer si les tendances observées en termes d'usure et frottement dans le cadre de cette thèse restent valides lorsque l'on utilise un autre matériau tel que le PEEK ou un acier comme corps antagoniste.

D'autre part, seuls des revêtements DLC hydrogénés de type a-C:H ont été déposés par PACVD sur PEEK. Les revêtements DLC non hydrogénés de type ta-C ou a-C pourraient être aussi envisagés pour revêtir le PEEK. Le dépôt de ces deux types de revêtement fait cependant appel à d'autres procédés de dépôt tels que l'évaporation par arc ou le dépôt par laser pulsé (PLC, *Pulse Laser Deposition*) et utilisent le graphite comme matériau source.

Dans le cadre d'une application de ces travaux pour la réalisation de prothèses intervertébrales en PEEK, il serait intéressant de réaliser des essais tribologiques entre un plan de PEEK texturé et revêtu de DLC et une bille en PEEK dans des conditions tribologiques proches de celles auxquelles sont soumises les prothèses intervertébrales. De tels essais seraient ainsi effectués en milieu sérum bovin mais sous une pression de contact très faible (de l'ordre du mégapascal) et sur des durées beaucoup longues (plusieurs millions de cycles).

Références

- [1] M. REITMAN, D. JAEKEL, R. SISKEY et S.M. KURTZ. “Chapter 4 - Morphology and Crystalline Architecture of Polyaryletherketones”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 49 –60. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [2] S.M. KURTZ. “Chapter 2 - Synthesis and Processing of PEEK for Surgical Implants”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 9 –22. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [3] Goodfellow.com WEBSITE. *Propriétés des matériaux polymères*. Goodfellow. URL : <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCatalogue.php?Language=F>.
- [4] J. VILLOUTREIX et J. D. ACETARIN. “Polyétheréthercétone (PEEK)”. In : *Techniques de l'ingénieur* (1998).
- [5] S. GREEN. “Chapter 3 - Compounds and Composite Materials”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 23 –48. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [6] VICTREX WEBSITE. *Chemical resistance of VICTREX PEEK polymers*. VICTREX. URL : https://www.victrex.com/~media/literature/ko/chemical-resistance-brochure----4_4.pdf.
- [7] Micro to NANO WEBSITE. *Chemical resistance of PA66, PEEK, PPS, PVDF and POM*. Micro to NANO. URL : https://www.microtonano.com/pdf/Chemical_compatibility_plastic_material_chart_ca_cp_lc_st_gn.pdf.
- [8] Triforest Labware WEBSITE. *Chemical resistance of polycarbonate*. Triforest Labware. URL : <http://www.triforestlabware.com/Download/PC-Chemical-Compatibility>.
- [9] INEOS WEBSITE. *Chemical resistance of high density polyethylene*. INEOS. URL : <http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-hdpe-chemical-resistance-guide.pdf>.
- [10] INEOS WEBSITE. *Chemical resistance of polypropylene*. INEOS. URL : <http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-pp-chemical-resistance-guide.pdf>.
- [11] Kmac Plastics WEBSITE. *Chemical resistance of polystyrene*. Kmac Plastics. URL : <http://kmac-plastics.net/data/chemical/polystyrene-chemical-resistance.htm#.WUvpa0vyipo>.
- [12] *PEEK Plastic Radial Ball Bearings*. KMS. URL : <https://www.kmsbearings.com/standard-bearings/plastic-radial-ball-bearings/peek-plastic-radial-ball-bearings.html>.
- [13] *Engrenage en PEEK*. SolutionsInPlastic. URL : <http://solutionsinplastic.com.au/product/peek/>.
- [14] *PEEK Pump EWOC 1080-2 for water/glycol or KERS oil*. Sobek. URL : <http://sobek-motorsporttechnik.de/products/pumps/water-pumps/>.

- [15] J. BLACK. “Biocompatibility : Definitions and Issues”. In : *Biological Performance of Materials : Fundamentals of Biocompatibility*. Sous la dir. de J. BLACK. Fourth Edition. Taylor & Francis, 2005. Chap. 1, p. 3 –12.
- [16] J.M. TOTH. “Chapter 7 - Biocompatibility of Polyaryletheretherketone Polymers”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 81 –92. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [17] S.M. KURTZ et J. NEVELOS. “Chapter 16 - Arthroplasty Bearing Surfaces”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 261 –275. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [18] S.M. KURTZ. “Chapter 1 - An Overview of PEEK Biomaterials”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 1 –7. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [19] S. LOVALD et S.M. KURTZ. “Chapter 15 - Applications of Polyetheretherketone in Trauma, Arthroscopy, and Cranial Defect Repair”. In : *PEEK Biomaterials Handbook*. Sous la dir. de Steven M. KURTZ. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2012, p. 243 –260. ISBN : 978-1-4377-4463-7.
- [20] H. XIN, D.E.T. SHEPHERD et K.D. DEARN. “A tribological assessment of a PEEK based self-mating total cervical disc replacement”. In : *Wear* 303.1-2 (2013), p. 473–479. ISSN : 00431648.
- [21] D.J. LANGTON, S.S. JAMESON, T.J. JOYCE, J.N. GANDHI, R. SIDAGINAMALE, P. MEREDDY, J. LORD et A.V.F. NARGOL. “Accelerating failure rate of the ASR total hip replacement”. In : *J Bone Joint Surg Br* 93-B.8 (2011), p. 1011–16. ISSN : 0301-620X.
- [22] H.J. COOPER, C.J. DELLA VALLE, R.A. BERGER, M. TETREAULT, W.G. PAPROSKY, S.M. SPORER et J.J. JACOBS. “Corrosion at the head-neck taper as a cause for adverse local tissue reactions after total hip arthroplasty”. In : *The Journal of bone and joint surgery. American volume* 94.18 (2012), p. 1655–61. ISSN : 1535-1386.
- [23] T.M. GRUPP, H.J. MEISEL, J.A. COTTON, J. SCHWIESAU, B. FRITZ, W. BLÖMER et V. JANSSON. “Alternative bearing materials for intervertebral disc arthroplasty”. In : *Biomaterials* 31.3 (2010), p. 523–531. ISSN : 01429612.
- [24] J. FRÊNE et H. ZAÏDI. “Introduction à la tribologie”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2011).
- [25] É FELDER. “Mécanismes physiques et modélisation mécanique du frottement entre corps solides”. In : *Mécanique & Industries* 1.6 (2000), p. 555 –561. ISSN : 1296-2139.
- [26] D. TABOR. “Friction, Lubrication, and Wear”. In : *Mechanical Design Handbbok, Measurement, Analysis, and Control of Dynamic Systems*. McGRAW-HILL, 2006.
- [27] É. DARQUE-CERETTI et É. FELDER. *Adhésion et adhérence*. Sous la dir. de CNRS ÉDITIONS. Sciences et techniques de l’ingénieur, 2003.
- [28] J. A. GREENWOOD et J. B. P. WILLIAMSON. “Contact of Nominally Flat Surfaces”. In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 295.1442 (1966), p. 300–319. ISSN : 1364-5021.
- [29] F. ROBBE-VALLOIRE et M. QUILLIEN. “Modélisation des contacts rugueux par approche statistique”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2017).
- [30] É FELDER et P. MONTIMITONNET. “Théorie de l’usure Mécanismes d’usure”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2016).
- [31] A. RAMALHO et J.C. MIRANDA. “The relationship between wear and dissipated energy in sliding systems”. In : *Wear* 260.4-5 (2006), p. 361–367. ISSN : 00431648.
- [32] J. F. ARCHARD. “Contact and rubbing of flat surfaces”. In : *Journal of Applied Physics* 24.8 (1953), p. 981–988.
- [33] P. GUAY. “Principes de base de la lubrification”. In : *Techniques de l’ingénieur* (2014).

- [34] R. GRAS. “Traitements et revêtements de surface à usage tribologique”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2011).
- [35] S. BENAYOUN. “Cours "Couches ultraminces et surfaces fonctionnalisées"”.
- [36] K.L. CHOY. “Chemical vapour deposition of coatings”. In : *Progress in Materials Science* 48.2 (2003), p. 57–170. ISSN : 0079-6425.
- [37] T. BELMONTE. “Dépôts chimiques à partir d’une phase gazeuse”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2010).
- [38] K. TSUJI, T. MAEDA et A. HOTTA. “Polymer Surface Modifications by Coating”. In : *Printing on Polymers : Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc., 2015. Chap. 9, p. 143–160. ISBN : 9780323374682.
- [39] H. LI, R.K. SHARMA, Y. ZHANG, A.A.O. TAY, E.T. KANG et K.G. NEOH. “Surface Modification of Polyimide Films via Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Thin Silica and Nitride Films”. In : *Langmuir* 19.17 (2003), p. 6845–6850.
- [40] Z. ZHANG R. and Huo, X. JIAO, H. ZHONG et Y. SHI. “Deposition of Tungsten Thin Films on Flexible Polymer Substrates by Direct-Current Magnetron Sputtering”. In : *Journal of Electronic Materials* 44.11 (2015), p. 4557–4562. ISSN : 1543-186X.
- [41] K. LAU, J. WEBER, H. BARTZSCH et P. FRACH. “Reactive pulse magnetron sputtered SiO_xN_y coatings on polymers”. In : *Thin Solid Films* 517.10 (2009), p. 3110–3114. ISSN : 0040-6090.
- [42] M BENMALEK et H.M. DUNLOP. “Inorganic coatings on polymers”. In : *Surface and Coatings Technology* 76 (1995), p. 821–826. ISSN : 0257-8972.
- [43] J ROBERTSON. “Diamond-like amorphous carbon”. In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4-6 (2002), p. 129–281. ISSN : 0927796X.
- [44] P.-F. CARDEY. “Intérêts tribologiques des dépôts DLC (Diamond Like Carbon)”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2014).
- [45] D. MARTINEZ-MARTINEZ et J.Th.M. DE HOSSON. “On the deposition and properties of DLC protective coatings on elastomers : A critical review”. In : *Surface and Coatings Technology* 258 (2014), p. 677–690. ISSN : 02578972.
- [46] D. TSUBONE, T. HASEBE, A. KAMIJO et A. HOTTA. “Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates”. In : *Surface and Coatings Technology* 201.14 (2007), p. 6423–6430. ISSN : 0257-8972.
- [47] X.L. BUI, Y.T. PEI, E.D.G. MULDER et J.Th.M. DE HOSSON. “Adhesion improvement of hydrogenated diamond-like carbon thin films by pre-deposition plasma treatment of rubber substrate”. In : *Surface and Coatings Technology* 203.14 (2009), p. 1964–1970. ISSN : 0257-8972.
- [48] X.L. BUI, Y.T. PEI et J.Th.M. DE HOSSON. “Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber : The influence of substrate bias”. In : *Surface and Coatings Technology* 202.20 (2008), p. 4939–4944. ISSN : 0257-8972.
- [49] Y.T. PEI, X.L. BUI, X.B. ZHOU et J.Th.M. DE HOSSON. “Tribological behavior of W-DLC coated rubber seals”. In : *Surface and Coatings Technology* 202.9 (2008), p. 1869–1875. ISSN : 0257-8972.
- [50] D. MARTINEZ-MARTINEZ, J.P. van der PAL, Y.T. PEI et J.Th.M. DE HOSSON. “Performance of diamond-like carbon-protected rubber under cyclic friction. I. Influence of substrate viscoelasticity on the depth evolution”. In : *Journal of Applied Physics* 110.12 (2011).
- [51] D. XIE, H. LIU, X. DENG, Y.X. LENG et N. HUANG. “Deposition of a-C :H films on UHMWPE substrate and its wear-resistance”. In : *Applied Surface Science* 256.1 (2009), p. 284–288. ISSN : 0169-4332.
- [52] R. MATSUMOTO, K. SATO, K. OZEKI, K. HIRAKURI et Y. FUKUI. “Cytotoxicity and tribological property of DLC films deposited on polymeric materials”. In : *Diamond and Related Materials* 17.7-10 (2008), p. 1680–1684. ISSN : 09259635.

- [53] N.K. CUONG, M. TAHARA, N. YAMAUCHI et T. SONE. “Diamond-like carbon films deposited on polymers by plasma-enhanced chemical vapor deposition”. In : *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), p. 1024–1028.
- [54] F. AWAJA, S. ZHANG, N. JAMES et D.R. MCKENZIE. “Enhanced Autohesive Bonding of Polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications using a methane/oxygen plasma treatment”. In : *Plasma Processes and Polymers* 7.12 (2010), p. 1010–1021. ISSN : 16128850.
- [55] S. ZHANG, F. AWAJA, N. JAMES, D.R. MCKENZIE et A.J. RUYS. “Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK : Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments”. In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 374.1-3 (2011), p. 88–95. ISSN : 09277757.
- [56] D. HEGEMANN, H. BRUNNER et C. OEHR. “Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement”. In : *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* 208 (2003), p. 281–286.
- [57] P. K. TOMASZEWSKI, Y. T. PEI, G. J. VERKERKE et J.Th.M. DE HOSSON. “Improved tribological performance of PEEK polymers by application of diamond-like carbon coatings”. In : *European Cells and Materials* 27.Suppl. 2 (2014), p. 4.
- [58] W. KACZOROWSKI, W. SZYMANSKI, D. BATORY et P. NIEDZIELSKI. “Tribological properties and characterization of diamond like carbon coatings deposited by MW/RF and RF plasma-enhanced CVD method on poly(ether-ether-ketone)”. In : *Steel Research International* 11.9 (2014), p. 878–887. ISSN : 16113683.
- [59] W. KACZOROWSKI, D. BATORY, W. SZYMANSKI et P. NIEDZIELSKI. “Evaluation of the surface properties of PEEK substrate after two-step plasma modification : Etching and deposition of DLC coatings”. In : *Surface and Coatings Technology* 265 (2015), p. 92–98. ISSN : 02578972.
- [60] Y. WATANABE, H. SUZUKI et M. NAKAMURA. “Improvement of the tribological property by DLC coating for environmentally sound high polymer materials”. In : *International Journal of Materials and Product Technology* 2 (2001), p. 787–792.
- [61] H. WANG, M. XU, W. ZHANG, D.T.K. KWOK, J. JIANG, Z. WU et P.K. CHU. “Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone”. In : *Biomaterials* 31.32 (2010), p. 8181–8187. ISSN : 01429612.
- [62] C. GACHOT, A. ROSENKRANZ, S.M. HSU et H.L. COSTA. “A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement”. In : *Wear* 372-373 (2017), p. 21–41.
- [63] T. IBATAN, M. S. UDDIN et M. A K CHOWDHURY. “Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders”. In : *Surface and Coatings Technology* 272 (2015), p. 102–120. ISSN : 02578972.
- [64] U. PETTERSSON et S. JACOBSON. “Friction and wear properties of micro textured DLC coated surfaces in boundary lubricated sliding”. In : *Tribology Letters* 17.3 (2004), p. 553–559. ISSN : 10238883.
- [65] J. VERA, A. C. BRULEZ, E. CONTRAIRES, M. LAROCLETTE, S. VALETTE et S. BENAYOUN. “Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding”. In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25.11 (2015), p. 115027.
- [66] E. AUDOUARD. “Lasers à impulsions ultrabrèves : applications”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2011).
- [67] S. BAUDACH, J. BONSE, J. KRÜGER et W. KAUTEK. “Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate”. In : *Applied Surface Science* 154 (2000), p. 555 –560. ISSN : 0169-4332.

- [68] S. HAMMOUTI, B. BEAUGIRAUD, M. SALVIA, C. MAUCLAIR, A. PASCALE-HAMRI, S. BENAYOUN et S. VALETTE. “Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser”. In : *Applied Surface Science* 327 (2015), p. 277–287.
- [69] A. ERDEMIR. “Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication”. In : *Tribology International* 38 (2005), p. 249–256.
- [70] G. DUMITRU, V. ROMANO, Y. GERBIG, H.P. WEBER et H. HAEFKE. “lubrication laser processing of nitride-based thin films to improve their tribological performance”. In : *Applied Physics A : Materials Science & Processing* 80 (2005), p. 283–287.
- [71] D. HE, S. ZHENG, J. PU, G. ZHANG et L. HU. “Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film”. In : *Tribology International* 82 (2015), p. 20–27. ISSN : 0301679X.
- [72] P. W. SHUM, Z. F. ZHOU et K. Y. LI. “Investigation of the tribological properties of the different textured DLC coatings under reciprocating lubricated conditions”. In : *Tribology International* 65 (2013), p. 259–264. ISSN : 0301679X.
- [73] G. DUMITRU. “Laser processing of tribological DLC films : An overview”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Sous la dir. de Christophe DONNET et Ali ERDEMIR. Springer US, 2008, p. 571–590. ISBN : 9780387302645.
- [74] L. MOURIER, D. MAZUYER, A.A. LUBRECHT, C. DONNET et E. AUDOUARD. “Action of a femtosecond laser generated micro-cavity passing through a circular EHL contact”. In : *Wear* 264 (2008), p. 450–456.
- [75] U. PETTERSSON et S. JACOBSON. “Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts”. In : *Tribology International* 36 (2003), p. 857–864.
- [76] A. ARSLAN, H.H. MASJUKI, M. VARMAN, M.A. KALAM, M.M. QUAZI, K.A.H. AL MAHMUD, M. GULZAR et M. HABIBULLAH. “Effetes of texture diameter and depth on the tribological performance of DLC coating under lubricated sliding condition”. In : *Applied Surface Science* 356 (2015), p. 1135–1149.
- [77] H. G. FUSS et M. FRANK. “Industrial Production of DLC Coatings”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Sous la dir. de Christophe DONNET et Ali ERDEMIR. Boston, MA : Springer US, 2008, p. 457–468. ISBN : 978-0-387-49891-1.
- [78] C. HÉAU. “DLC Films in Mechanical and Manufacturing Industry”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Sous la dir. de Christophe DONNET et Ali ERDEMIR. Boston, MA : Springer US, 2008, p. 469–483. ISBN : 978-0-387-49891-1.
- [79] W. TILLMANN, F. HOFFMANN, S. MOMENI et R. HELLER. “Hydrogen quantification of magnetron sputtered hydrogenated amorphous carbon (a-C :H) coatings produced at various bias voltages and their tribological behavior under different humidity levels”. In : *Surface and Coatings Technology* 206.7 (2011). Proceedings of the 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), p. 1705–1710.
- [80] C. OULD, C. HÉAU, J. FONTAINE et C. DONNET. “Influence of Hydrogen Content on DLC Tribological Behavior : Tests in Mineral Base Oil”. In : *World Tribology Congress 2013*. 2013, p. 855.
- [81] B.H. LUNG, M.J. CHIANG et M.H. HON. “Effect of gradient a-SiC_x interlayer on adhesion of DLC films”. In : *Materials Chemistry and Physics* 72.2 (2001), p. 163–166. ISSN : 0254-0584.
- [82] Y. PAULEAU. “Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Sous la dir. de Christophe DONNET et Ali ERDEMIR. 2008. Chap. 4, p. 102–136. ISBN : 9780387302645.

- [83] J.C. WYANT. “White Light Interferometry”. In : *Holography : A Tribute to Yuri Denisyuk and Emmett Leith - Proceedings of SPIE*. T. 4734. 2002.
- [84] R. TAILLET. *Optique physique : Propagation de la lumière*. de boeck supérieur, 2015.
- [85] J. RUSTE. “Microscopie électronique à balayage Principe et équipement”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2013). fre.
- [86] M. KALIN et M. POLAJNAR. “The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water : The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading”. In : *Applied Surface Science* 293 (2014), p. 97–108. ISSN : 01694332.
- [87] G. HOLLINGER. “Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS”. In : *Techniques de l'ingénieur* (1986).
- [88] Tran Minh DUC. “Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation”. In : *Techniques de l'ingénieur* (1998).
- [89] S. KACIULIS. “Spectroscopy of carbon : From diamond to nitride films”. In : *Surface and Interface Analysis*. T. 44. 8. 2012, p. 1155–1161. ISBN : 1096-9918.
- [90] A. MEZZI et S. KACIULIS. “Surface investigation of carbon films : From diamond to graphite”. In : *Surface and Interface Analysis* 42.6-7 (2010), p. 1082–1084. ISSN : 01422421.
- [91] A. HERRERA-GOMEZ, M. BRAVO-SANCHEZ, O. CEBALLOS-SANCHEZ et M. O. VAZQUEZ-LEPE. “Practical methods for background subtraction in photoemission spectra”. In : *Surface and Interface Analysis* 46.10-11 (2014), p. 897–905.
- [92] J. RUSTE. “Microanalyse X par sonde électronique : Principe et instrumentation”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2009).
- [93] J. BARBILLAT, D. BOUGEARD, G. BUNTINX, M. DELHAYE, P. DHAMELIN COURT et F. FILLAUX. “Spectrométrie Raman”. In : *Techniques de l'ingénieur* (1999).
- [94] C. CASIRAGHI, A. C. FERRARI et J. ROBERTSON. “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons”. In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 72.8 (2005), p. 1–14.
- [95] RUSLI, S. F. YOON, H. YANG, J. AHN, Q. ZHANG, Y. S. WU et W. L. NEW. “Influence of process pressure on the growth of hydrocarbon films under direct dc bias in an electron cyclotron resonance plasma”. In : *Journal of Applied Physics* 84.9 (1998), p. 5277–5282.
- [96] J. ZHAO, H. LUI, D. I. MCLEAN et H. ZENG. “Automated Autofluorescence Background Subtraction Algorithm for Biomedical Raman Spectroscopy”. In : *Applied Spectroscopy* 61.11 (2007), p. 1225–1232.
- [97] A. DARBEÏDA et J. von STEBUT. “Démarche expérimentale de caractérisation tribologique des surfaces. Interêts pratiques pour des applications de revêtements de surface”. In : *Tribologie et Ingénierie des Surfaces - Actes de Journées d'Etudes de 1995*. 1995.
- [98] G. G. STONEY. “The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis”. In : *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 82 (1909), p. 172–175.
- [99] A. MÉZIN. “Coating internal stress measurement through the curvature method : A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney’s formula”. In : *Surface and Coatings Technology* 200.18-19 (2006), p. 5259–5267. ISSN : 02578972.
- [100] W.C. OLIVER et G.M. PHARR. “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology”. In : *Journal of Materials Research* 19.01 (2004), p. 3–20. ISSN : 0884-2914.
- [101] P. LEMOINE, J.P. QUINN, P.D. MAGUIRE et J.A. MCLAUGHLIN. “Mechanical Characterisation and Properties of DLC Films”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Dlc. 2008. Chap. 3, p. 83–101.

- [102] A. K. BHATTACHARYA et W. D. NIX. “Finite element simulation of indentation experiments”. In : *International Journal of Solids and Structures* 24.9 (1988), p. 881–891. ISSN : 00207683.
- [103] Z.-H. XU et D. ROWCLIFFE. “Finite element analysis of substrate effects on indentation behaviour of thin films”. In : *Thin Solid Films* 447 (2004), p. 399–405. ISSN : 0040-6090.
- [104] B. BHUSHAN et S. VENKATESAN. “Effective mechanical properties of layered rough surfaces”. In : *Thin Solid Films* 473.2 (2005), p. 278–295. ISSN : 0040-6090.
- [105] O. MACIEJAK et P. AUBERT. “Mesure de dureté par nano-indentation”. In : *Techniques de l'ingénieur* (2007).
- [106] K. N. PANDIYARAJ, V. SELVARAJAN, J. HEEG, F. JUNGE, A. LAMPKA, T. BARFELS, M. WIENECKE, Y. H. RHEE et H. W. KIM. “Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility”. In : *Diamond and Related Materials* 19.7 (2010). Proceedings of Diamond 2009, The 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Part 2, p. 1085–1092.
- [107] M. GRISCHKE, K. BEWLOGUA, K. TROJAN et H. DIMIGEN. “Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings”. In : *Surface and Coatings Technology* 74 (1995). Fourth International Conference on Plasma Surface Engineering Part 2, p. 739–745.
- [108] M. SANTOS, M.M.M. BILEK et S.G. WISE. “Plasma-synthesised carbon-based coatings for cardiovascular applications”. In : *Biosurface and Biotribology* 1.3 (2015). SPECIAL ISSUE ON FUNCTIONAL SURFACES OF BIOMATERIALS, p. 146–160.
- [109] B. J. JONES et J. J. OJEDA. “Substrate and material transfer effects on the surface chemistry and texture of diamond-like carbon deposited by plasma enhanced CVD”. In : *Surface and Interface Analysis* 44 (2012), p. 1187–1192.
- [110] C.A. DAVIS. “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment”. In : *Thin Solid Films* 226.1 (1993), p. 30–34.
- [111] P.J. BURNETT et D.S. RICKERBY. “The relationship between hardness and scratch adhesion”. In : *Thin Solid Films* 154.1 (1987), p. 403–416.
- [112] S J BULL et E G BERASETEGUI. “An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing”. In : *Tribology International* 39 (2006), p. 99–114.
- [113] M. BAN, T. HASEGAWA, S. FUJII et J. FUJIOKA. “Stress and structural properties of diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma CVD”. In : *Diamond and Related Materials* 12.1 (2003), p. 47–56.
- [114] C. GAUTHIER, S. LAFAYE et R. SCHIRRER. “Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface : Experiments and analysis”. In : *Tribology International* 34.7 (2001), p. 469–479.
- [115] L CHANDRA, M ALLEN, R BUTTER, N RUSHTON, A H LETTINGTON et T W CLYNE. “The Effect of Exposure to Biological-Fluids on the Spallation Resistance of Diamond-Like Carbon Coatings on Metallic Substrates”. In : *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 6.10 (1995), p. 581–589.
- [116] A. ERDEMIR. “Friction and wear of diamond and diamondlike carbon coatings”. In : *Journal of Engineering Tribology* Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J : *Journal of Engineering Tribology* 216.6 (2002), p. 387–400.
- [117] J. FONTAINE, C. DONNET et A. ERDEMIR. “Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. Sous la dir. de Christophe DONNET et Ali ERDEMIR. Springer US, 2008, p. 139–154.

- [118] X M CHEN, Z M JIN et J FISHER. “Effect of albumin adsorption on friction between artificial joint materials”. In : *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology* 222.J3 (2008), p. 513–521.
- [119] M. P. GISPERT, A. P. SERRO, R. COLAÇO et B. SARAMAGO. “Friction and wear mechanisms in hip prosthesis : Comparison of joint materials behaviour in several lubricants”. In : *Wear* 260.1-2 (2006), p. 149–158.
- [120] R. HAUERT. “DLC Films in Biomedical Applications”. In : *Tribology of Diamond-Like Carbon Films : Fundamentals and Applications*. 2008. Chap. 20, p. 494–509.
- [121] A. P. CARAPETO, A. P. SERRO, B. M F NUNES, M. C L MARTINS, S. TODOROVIC, M. T. DUARTE, V. ANDRÉ, R. COLACO et B. SARAMAGO. “Characterization of two DLC coatings for joint prosthesis : The role of albumin on the tribological behavior”. In : *Surface and Coatings Technology* 204.21-22 (2010), p. 3451–3458.
- [122] R. HAUERT, K. THORWARTH et G. THORWARTH. “An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications”. In : *Surface and Coatings Technology* 233 (2013), p. 119–130.
- [123] Q. DING, L. WANG, Y. WANG, S. C. WANG, L. HU et Q. XUE. “Improved tribological behavior of DLC films under water lubrication by surface texturing”. In : *Tribology Letters* 41.2 (2011), p. 439–449.
- [124] R. MESSIER et J. E. YEHOUDA. “Geometry of thin film morphology”. In : *Journal of Applied Physics* 58.10 (1985), p. 3739–3746.
- [125] M.K. OMAR, A.G. ATKINS et J.K. LANCASTER. “The role of crack resistance parameters in polymer wear”. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 19.2 (1986), p. 177.
- [126] R. RANJAN, D. N. LAMBETH, M. TROMEL, P. GOGLIA et Y. LI. “Laser texturing for low-flying-height media”. In : *Journal of Applied Physics* 69.8 (1991), p. 5745–5747.
- [127] Izhak ETSION. “State of the Art in Laser Surface Texturing”. In : *Journal of Tribology* 127.1 (2005), p. 248–253.
- [128] B. HE, W. CHEN et Q. JANE WANG. “Surface texture effect on friction of a micro-textured poly(dimethylsiloxane) (PDMS)”. In : *Tribology Letters* 31.3 (2008), p. 187–197.
- [129] H. RONKAINEN, S. VARJUS et K. HOLMBERG. “Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts”. In : *Wear* 222.2 (1998), p. 120–128.
- [130] S. Y. LUO, J. K. KUO, T. J. TSAI et C. W. DAI. “A study of the wear behavior of diamond-like carbon films under the dry reciprocating sliding contact”. In : *Wear* 249.9 (2001), p. 800–807.
- [131] K. KANDA et K. ADACHI. “Shear Strength of Protein Film Formed by Friction of SiC/SiC Sliding Pair in Plasma Environment”. In : *Biotribology* 10 (2017), p. 26 –34.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande des directeurs de thèse

Messieurs S. VALETTE et C. DONNET

et les rapports de

Mme C. LANGLADE

Professeur - ICB-LERMPS-UTBM site de Sévenans - rue de Leupe - 90100 Belfort

et de

M. J. REIF

Professeur - Brandenburgische Technische Universität BTU Cottbus-Senftenberg - Platz der Deutschen Einheit 1 - 03046 Cottbus - Allemagne

Monsieur DUFILS Johnny, Bernard, Pierre

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 20 octobre 2017

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes

