



**Titre:** Couches minces dures de carbone amorphe pour des applications biomédicales  
Title:

**Auteur:** Philippe Amireault  
Author:

**Date:** 2007

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Amireault, P. (2007). Couches minces dures de carbone amorphe pour des applications biomédicales [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8421/>  
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8421/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapiuha  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COUCHES MINCES DURES DE CARBONE AMORPHE POUR DES  
APPLICATIONS BIOMÉDICALES

PHILIPPE AMIREAULT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

NOVEMBRE 2007



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*  
*ISBN: 978-0-494-53890-6*  
*Our file Notre référence*  
*ISBN: 978-0-494-53890-6*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

COUCHES MINCES DURES DE CARBONE AMORPHE POUR DES  
APPLICATIONS BIOMÉDICALES

présenté par : AMIREAULT Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MEUNIER Michel, Ph. D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme SAPIEHA Jolanta Ewa, Ph. D., membre et codirectrice de recherche

M. YAHIA L'Hocine, Ph. D., membre

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Valérie, Lorraine et Claude pour tout le support au cours des deux dernières années. Merci à toute l'équipe du LaRFIS pour les conseils et l'entraide. J'aimerais remercier en particulier :

- Étienne et Rony pour votre collaboration dans le cadre de ce projet.
- Maxime, grâce à tes dépôts et ton expertise, a pu faire avancer ce projet efficacement.

Je me dois de remercier l'équipe de génie des matériaux de l'Université McGill qui, avec leur collaboration, a finalisé la direction que prendrait ce mémoire. Merci à Marwan pour ton entraide et pour avoir partagé tes connaissances. Mais surtout, c'était un plaisir de partager ton environnement de travail.

Je tiens à remercier le FQRNT pour la bourse qui m'a été accordée dans le cadre de ce projet. Bien sûr, merci à la compagnie Medtronic, qui par ses attentes et objectifs, nous a donné la possibilité de travailler sur un projet qui pourrait un jour résulter en des applications concrètes.

Finalement, merci à ma co-directrice, Jolanta, et mon directeur de maîtrise, Ludvik, pour avoir été les chefs d'orchestre de ce projet. Merci spécialement à Ludvik pour vos encouragements et votre encadrement qui, au bout du compte, ont rendu ce mémoire possible.

## RÉSUMÉ

Le but de ce mémoire est le développement et la caractérisation de revêtements de DLC («Diamond-Like Carbon») sur l'acier inoxydable 316L dans le but d'en faire l'application pour les prothèses articulaires de la hanche. À court terme, l'objectif est l'amélioration des propriétés tribologiques et électrochimiques du substrat par le revêtement de DLC déposé par PECVD («Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition»). L'hypothèse est que le DLC, un matériau qui est décrit par la littérature comme possédant une composition chimiquement inerte, une bonne biocompatibilité, une surface lisse, une bonne résistance à l'usure ainsi qu'un faible coefficient de friction, pourrait améliorer grandement les propriétés de surface de l'acier inoxydable 316L.

Pour le développement de ces couches, la gravure ainsi que la nitruration d'un minimum de trois heures de la surface s'avèrent deux paramètres incontournables pour améliorer l'adhésion des couches sur le substrat. L'ajout d'une interface, surtout par l'entremise du silicium, est un autre facteur important modifiant la composition finale de la couche. L'adhésion des couches se mesure avec une charge critique qui varie entre 6 N et 9.5 N.

Un test de 'ball-on-flat' réciproque sur une distance de 10 mm avec une force normale de 10 et 22.5 N a été performé pendant 30 minutes pour rapporter les valeurs tribologiques des échantillons dans un environnement à sec et en solution Ringer. À sec, on note une nette amélioration des couches de DLC avec des coefficients de frictions de 0.05, 0.09 et 0.18 avec les billes d'alumine, d'acier inoxydable et de polyéthylène respectivement. Le taux d'usure a été mesuré à  $5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  ou moins pour ces

tests. Malgré un léger changement de surface, l'usure n'a pas atteint le substrat. En solution, le coefficient de friction sur DLC est de 0.1 et 0.15 pour l'alumine et le polyéthylène respectivement. L'usure en solution résulte en une délamination complète des couches de DLC. Par contre, les mesures électrochimiques démontrent clairement la supériorité contre la corrosion du DLC à comparer au substrat.

L'interface de nitrure silicium n'a pas simplement fait augmenter l'adhésion de 40% mais a aussi grandement amélioré les propriétés tribologiques et électrochimiques du revêtement. Ainsi, en solution Ringer, le coefficient de friction le plus faible a été enregistré à 0.09 et l'usure est parfois si faible qu'elle est difficile à voir sur le microscope électronique à balayage. Donc, il n'y a pas de modification du potentiel durant l'usure, qui reste stable aux alentours de  $-0.05$  Volt tout au long du test. Aussi, les mesures d'impédances ne démontrent aucune variation significative de la couche après l'usure avec des mesures en giga Ohm-cm<sup>2</sup>. Pour ces mêmes couches, on note un potentiel de piquûre de 1.6 V, un courant de passivation de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> et le courant de corrosion à  $10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>. Certains de ces échantillons se retrouvent maintenant en développement plus avancé, dans le but qu'un jour, ils puissent servir de matériaux dans les implants de la hanche en leur donnant une espérance de vie plus élevée.

## ABSTRACT

The goal of this project was to develop and characterize DLC (Diamond-Like Carbon) films on stainless steel 316L substrate with the aim of creating new components to be used for hip implants. The short time goals are to improve the tribological and electrochemical properties of DLC deposited by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Based on the literature, DLC is known to have high hardness and wear resistance, a smooth surface, a good biocompatibility, and to be chemically inert. The hypothesis is then made that DLC can greatly enhance the surface properties of the stainless steel 316L substrate for biomedical applications.

Etching, followed by nitriding of a minimum of three hours was revealed essential for the adherence of the film. Adding an interface, especially silicon, has been a major factor affecting the properties of the samples. The adhesion of the films was measured with the critical loads, which ranged from 6 N to 9.5 N.

Tribological measurements were made using a 10 mm reciprocal ball-on-flat wear machine using loads of 10 N and 22.5 N in dry and Ringer's solution for 30 minutes. In dry conditions, DLC obtained friction coefficients of 0.05, 0.09 and 0.18 with ceramic, stainless steel and polyethylene balls respectively. The wear coefficients were measured at  $5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  or less during these tests. In most cases, the wear created changes on the films but didn't reach the substrate. In Ringer's solution, the friction coefficient of DLC was 0.1 and 0.15 against ceramic and polyethylene. All surfaces tested showed great damages after the wear. Nevertheless, electrochemical analysis clearly demonstrates the superiority of DLC compared to the substrate.



The silicon nitrided interface greatly improved the adhesion by a factor of 40%, while it also greatly enhanced the tribological and electrochemical properties of the films. In Ringer's solution, the lowest friction coefficient was obtained at 0.09 and some samples barely showed damage even on the scanning electron microscope. Since the wear did not affect the DLC film, the open circuit potential showed no variations during the tests and stayed stable at  $-0.05$  V. Moreover, the impedance measurements in the range of giga Ohm-cm<sup>2</sup> did not change after the wear. For these DLC films, the pitting potential reached 1.6 V, the passivation current  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, and the corrosion current  $10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>. Some of these samples are now undergoing further researches in the hope that one day, they will make hip implants last for a lifetime.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DE L'ANNEXE.....	xv
LISTE DES SYMBOLES.....	xvi
CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Historique.....	2
1.2 Problématique.....	2
1.3 Partenaires de recherche.....	5
1.4 Objectif.....	6
1.5 Structure du mémoire.....	7
CHAPITRE II : REVUE de LITTÉRATURE.....	9
2.1 Articulation de la hanche.....	9
2.2 Forces physiques du milieu humain.....	10
2.3 Causes des problèmes de l'articulation de la hanche.....	12
2.4 Revêtement DLC.....	16
2.5 Formation de la couche de carbone.....	19

2.6 Adhésion du DLC au substrat.....	24
2.7 Propriétés tribologiques.....	26
2.8 Tribocorrosion.....	33
2.9 Biocompatibilité.....	35
CHAPITRE III : MATÉRIELS et MÉTHODES.....	39
3.1 Substrat.....	39
3.2 Système de dépôt.....	40
3.3 Tests d'usure et de corrosion.....	44
3.4 Dektak.....	52
3.5 Micro Scratch Tester.....	53
3.6 Nanoindenteur.....	53
3.7 Microscope électronique à balayage (MEB).....	54
CHAPITRE IV : RÉSULTATS.....	55
4.1 Substrat et couche DLC.....	56
4.2 Échantillons avec interface.....	63
CHAPITRE V : DISCUSSION.....	76
5.1 Propriétés mécaniques initiales.....	77
5.2 Mécanismes d'adhésion.....	78
5.3 Mécanismes tribologiques.....	79
5.4 Mécanismes de surface.....	83
5.5 Mesures électrochimiques et d'usure.....	86
5.6 Considérations.....	94

CHAPITRE VI : CONCLUSION.....	96
6.1 Synthèse des principaux résultats.....	96
6.2 Perspectives futures.....	98
ANNEXE.....	100
RÉFÉRENCES.....	125

## LISTE DES TABLEAUX

2.1 Caractéristiques principales du diamant et du graphite.....	18
2.2 Comparaison du DLC a-C et a-C :H.....	19
3.1 Composition du SS316L.....	31
3.2 Protocole de déposition initial.....	43
4.1 Caractéristiques mécaniques des échantillons à base d'acier inoxydable avec différents temps de nitruration.....	56
4.2 Effet de l'ajout d'hydrogène durant la nitruration et du changement de rugosité du substrat sur la charge critique.....	57
4.3 Investigation de différents interfaces entre l'acier inoxydable et le DLC par rapport à la charge critique et la qualité de la surface jusqu'à 20 N.....	63
4.4 Résultats électrochimiques des échantillons.....	66
5.1 Synthèse des principaux résultats.....	77

## LISTE DES FIGURES

1.1 Différentes composantes d'un implant.....	4
1.2 Radiographie de la hanche avec et sans implant.....	5
2.1 Radiographie de la jonction entre le fémur et le bassin.....	10
2.2 Représentation schématique d'un implant.....	13
2.3 Représentation des différentes formes de carbone.....	17
3.1 Système de dépôt r.f-PECVD.....	40
3.2 Schéma du r.f-PECVD.....	42
3.3 Machine d'usure et de corrosion.....	44
3.4 Schéma de l'appareil d'usure et de corrosion.....	45
3.5 Schéma des différents mécanismes d'implantation de l'échantillon.....	47
3.6 Chronologie des tests électrochimiques et représentation du potentiel.....	49
3.7 Photo du demi-cylindre de Téflon pour le test de piqure.....	51
4.1 Charge critique par rapport au temps de nitruration des échantillons en DLC.....	57
4.2 Coefficient d'usure à sec sous forme logarithmique.....	59
4.3 Représentation des tendances du coefficient de friction à sec et en solution sous une bille d'alumine et de polyéthylène.....	60
4.4 Résistance à la Polarisation des échantillons avec et sans DLC.....	61
4.5 Potentiel OCP durant l'usure avec la bille d'alumine.....	62
4.6 Potentiel OCP durant l'usure avec la bille de polyéthylène.....	62
4.7 OCP et Nyquist pour l'échantillon de SS316L et celui avec interface en silicium...	65
4.8 Potentiel libre des échantillons avec interface de nitrate de silicium.....	67

4.9 OCP des échantillons avec $\text{NH}_3$ à 250°C et 85 °C.....	68
4.10 Comparaison de l'usure par MEB d'un échantillon de SS316L et d'un avec interface de silicium.....	69
4.11 Comparaison de l'usure par MEB.....	70
4.12 Observation de l'usure par MEB.....	70
4.13 Observation sur la couche de l'échantillon avec interface de $\text{SH}_3$ à 250°C.....	70
4.14 Résistance à la corrosion par piqûre.....	71
4.15 Potentiel de piqûre des échantillons avec silane.....	72
4.16 Spectre de Bode des trois catégories d'échantillons.....	73
4.17 Résistance à la polarisation des couches des couches avec interface SiN.....	74
5.1 Schéma des grandes étapes de ce projet.....	76

**LISTE DE L'ANNEXE**

ANNEXE.....	100
Échantillon SS316L.....	101
Échantillon SS316L/N3/DLC.....	104
Échantillon SS316L/SiN.....	107
Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400,-500).....	110
Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400,-500,3.6).....	113
Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400,-500,5.6).....	116
Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400,-500,9.6).....	119
Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400,-800,3.6).....	122



**LISTE DES SYMBOLES**

$E$	Potentiel électrochimique
$E_p$	Potentiel de piqure
$E_i$	Surface d'activation
$f$	Fréquence
$F$	Force normale
$i$	Courant
$i_c$	Courant de corrosion
$i_p$	Courant de passivation
$L_c$	Charge critique
$V$	Volume utilisé
$V_B$	Potentiel D.C. de dépôt (Bias)
$V_p$	Potentiel du plasma
$W$	Coefficient d'usure
$X$	Distance d'usure
$z$	Vecteur d'impédance
$\Omega$	Résistance électrique représentant un Ohm
$\mu$	Coefficient de friction
$\pi$	Lien pi
$\sigma$	Lien sigma
$\Phi$	Angle d'impédance
$\Phi$	Flux ionique

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

Au cours des dernières années, une panoplie de nouveaux appareils médicaux ont vu le jour grâce à l'expertise des différents domaines de l'ingénierie. De l'imagerie par résonance magnétique aux prothèses, en passant par les «pacemakers» et bien d'autres, ces innovations permettent d'améliorer constamment la qualité des soins de santé proposée à la population.

De ces innovations, une partie est 'implantable', c'est-à-dire en contact permanent avec l'intérieur du corps humain. On y retrouve entre autres les «stents», les valves cardiaques, et les implants de genoux et de hanches. Ces matériaux sont alors tenus de performer leurs nouvelles tâches quotidiennes par leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques à l'intérieur d'un environnement très vigoureux, qui est corrosif et en constant changement.

En plus de la recherche pour trouver les meilleurs matériaux à implanter en milieu biologique, des études parallèles se sont développées dans le but de trouver les meilleurs revêtements possibles pour ces matériaux. Le carbone amorphe, mieux connu sous «Diamond-like Carbon» ou simplement DLC, s'avère un de ces revêtements que l'on obtient par le dépôt plasma à basse pression. Le DLC est un revêtement intéressant pour les applications biologiques par son comportement inerte au niveau chimique et par sa résistance à la corrosion et à l'usure (Grill 1994). En plus, de par sa nature, le DLC est un revêtement biocompatible (Allen 1995), ce qui le rend apte à l'envisager comme surface d'un implant à utilisation médicale.

## **1.1 Historique**

Il y a maintenant plusieurs décennies que des implants sont utilisés pour toute sorte d'application en médecine. Par contre, c'est en 1960 que la première opération de remplacement de la hanche a eu lieu par l'orthopédiste anglais, Sir John Charnley. Depuis ce temps, beaucoup de progrès a été fait autant au niveau des techniques de chirurgie que des matériaux utilisés comme implant.

De plus, la technologie du revêtement par plasma, qui est utilisée depuis plusieurs décennies déjà, a commencé à explorer le DLC depuis les années 1960s. Le DLC permet alors de modifier la surface du matériau utilisé pour lui donner des caractéristiques plus propres à son utilisation. Par la suite, les travaux de caractérisations faits par Grill et Allen en 1994 concrétisaient les dépôts commencés quelques années auparavant. Depuis ce temps, une génération de produits DLC «en contact avec le sang» a été commercialisé pour des applications comme les valves cardiaques et les «stents» (Guthensohn 2000). Par contre, les travaux sont présentement en cours pour les applications DLC dans le but de réduire l'usure des matériaux servant comme implant au niveau des joints.

## **1.2 Problématique**

Les biomatériaux peuvent être définis comme des matériaux avec la capacité de performer leur application tout en interagissant avec le milieu biologique du corps humain. Or, une résistance à l'activité corrosive de cet environnement biologique est nécessaire pour maintenir l'intégrité des biomatériaux. Cet environnement corrosif est

formé de NaCl, qui constitue 1% du volume du liquide à l'intérieur du corps (Grill 2003). En plus, avec ce liquide, diverses cellules sont aussi en contact avec l'implant pouvant intervenir au niveau de sa surface. Dans le cas des prothèses avec articulation, comme le cas des prothèses de hanche permanentes, des contraintes mécaniques s'ajoutent au milieu chimique et biologique amenant souvent à une usure trop rapide. La contrainte principale se trouve au niveau de l'articulation à l'interface cupule-balle (acétabulum-tête) du fémur où une force de frottement est présente à chaque déplacement de l'individu. En moyenne, un individu fait un à deux millions de pas par année en mettant un stress important à chaque enjambé au niveau de l'articulation de la hanche.

Mis ensemble, les effets du milieu et les forces de frottement sont la cause de la désintégration de l'implant qui produit des débris affectant autant le milieu que lui-même. Des articulations artificielles de la hanche actuellement utilisées, on retrouve régulièrement le modèle composé de la cupule de polyéthylène (UHMWPE) en contact avec la tête de céramique utilisée au dessus de l'implant, à base de titane, de chrome de cobalt ou d'acier inoxydable, comme représenté à la figure 1.1. Le frottement entre les deux désintègre éventuellement le polyéthylène qui cause des débris aux alentours de l'implant. Les effets sur le corps peuvent être des dommages aux cellules avoisinantes, des infections et la coagulation sanguine dans la région affectée. Ces facteurs causent trop souvent l'ostéolyse par la dégradation aux alentours de l'implant. De cette façon, l'implant perd sa fixation à l'os et doit être remplacé.

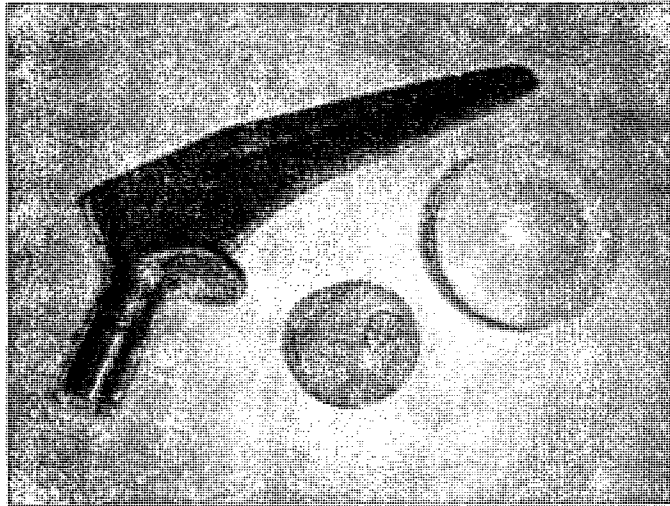


Figure 1.1: Différentes composantes d'un implant (Wikipedia 2007).

D'après l'académie américaine des chirurgiens orthopédiques, environ 200,000 remplacements total de la hanche sont effectués chaque année aux Etats-Unis seulement (AAOS 2006). Au niveau mondial, malgré qu'il soit plus difficile de faire le compte exact, plus de 400,000 opérations seraient faites annuellement et il y aurait plus de 25 millions de personnes vivant actuellement avec une hanche artificielle (Tiainen 2001), comme démontré à la figure 1.2. Le coût de ces opérations se chiffre dans les milliards de dollars et ne cesse d'augmenter à cause de la population vieillissante des pays occidentaux. De ces implants, plusieurs doivent être remplacés après 10, 15 ou 20 ans à cause de problèmes surtout liés à l'ostéolyse de l'os. Pour certaines personnes, le remplacement est impossible et l'immobilisation est le dernier recours.



Figure 1.2: Radiographie de la hanche avec et sans implant (Wikipedia 2007).

Pour remédier aux problèmes de désintégration causée par le frottement en milieu humain, la surface des implants utilisée pourrait être modifiée pour améliorer cette caractéristique. De cette façon, le frottement qui crée des bris mécaniques combiné à la corrosion du milieu qui désintègre la surface pourraient être minimisés, prolongeant ainsi la durée de vie du matériau.

### 1.3 Partenaires de recherche

Le laboratoire de Revêtements fonctionnels et d'ingénierie de surface (LaRFIS) de l'école Polytechnique de Montréal a une grande expérience dans le domaine des dépôts par plasma. Ce projet suit la progression des recherches antérieures mais pour cette fois l'appliquer au domaine biomédical.

Le mémoire présent vient aussi d'une collaboration industrielle entre le LaRFIS et la compagnie Medtronic. Un des leaders dans le domaine du génie biomédical,

Medtronic, a vendu pour plus de 11 milliards de dollars américains en équipements médicaux en 2006. La compagnie est présente dans plusieurs domaines au niveau vasculaire, neurologique, gastro-intestinal, osseux et autres. De plus, étant un des leaders dans un domaine en constante évolution, une partie importante de leurs efforts est consacrée à la recherche et au développement de nouveaux produits pouvant rendre les traitements actuels plus efficaces, menant à cette possibilité de collaboration.

#### **1.4 Objectifs**

Ce projet de mémoire a deux objectifs principaux :

- Développer un revêtement fonctionnel de DLC sur l'acier inoxydable 316L.
- Utiliser une méthodologie de caractérisation des couches minces selon trois particularités ; à sec, en solution et par microscopie.

Ce revêtement utilisera de nouvelles approches et solutions qui, on l'espère, le rendra plus efficace que les revêtements développés auparavant. De cette façon, ce projet vise à augmenter la longévité des prothèses de hanche en y réduisant des effets du frottement de l'articulation prothétique ainsi que les effets dus à la corrosion pour diminuer la formation des débris produits et préserver l'intégrité de l'implant. L'acier inoxydable s'avère un matériau de choix par sa disponibilité, sa malléabilité, ses propriétés mécaniques et son coût relativement faible. Avec le revêtement de DLC, on peut alors espérer diminuer la force de friction et la tendance à la corrosion des implants, ce qui augmentera inévitablement leur longévité. Ce projet a aussi le but de mieux

comprendre les mécanismes de dépôts reliés au DLC, l'analyse de ses propriétés tribologiques et des phénomènes d'interfaces rencontrés dans différents environnements.

Avec la collaboration du LaRFIS qui a déjà une grande expérience avec le DLC, ce projet se concentre sur l'amélioration de la performance tribologique de l'interface entre le DLC et le substrat d'acier inoxydable par différentes techniques d'ingénierie de surface. Finalement, cette maîtrise a aussi comme objectif la familiarisation avec les outils d'ingénierie de surface.

### **1.5 Structure du mémoire**

Après l'introduction, ce mémoire fait place au deuxième chapitre qui traite de la revue de littérature nécessaire pour ce projet : on y retrouve une description de l'implant de hanche, du milieu biologique et des propriétés du DLC. Les exigences nécessaires pour ce revêtement, les différents substrats déjà testés ainsi que les techniques de dépôt utilisées y sont discutés.

Le troisième chapitre démontre la méthodologie expérimentale utilisée pour mener ce travail. La description du système de dépôt et ses conditions y sont énumérées. On y retrouve aussi la description des techniques de caractérisation nécessaires à l'avancement de ce projet de recherche, soit le «scratch tester», le Dektak, et l'appareil principal regroupant les composantes reliées aux tests d'usure «ball-on-flat» ainsi qu'aux mesures électrochimiques. De plus, les techniques complémentaires de microscopie par électronique à balayage et du nanoindenteur sont décrites pour leur usage dans ce projet.



Les quatrième et cinquième chapitres représentent respectivement les résultats et la discussion liés aux expériences menées dans le cadre du projet. Finalement, le chapitre 6 tire les conclusions de l'étude avec les perspectives d'avenir dans le domaine ainsi que des suggestions pour de futures voies de recherches.

## **CHAPITRE II**

### **REVUE de LITTÉRATURE**

Dans ce chapitre, une analyse du joint de la hanche, des forces qui l'affectent et des problèmes des différentes prothèses servant à la remplacer sont présentés. Par la suite, la revue de littérature démontre les propriétés du revêtement DLC connues jusqu'ici. On y retrouve les composantes du DLC, la formation de sa couche, son adhésion au substrat ainsi que ses propriétés tribologiques. Finalement, une section sur sa biocompatibilité y est présentée.

#### **2.1 Articulation de la hanche :**

La hanche possède un des joints les plus importants du corps humain par sa capacité à soutenir une grande charge en mouvement. L'articulation de la hanche est située entre le fémur et le bassin. À l'extrémité du fémur, connectée par le col du fémur, on y retrouve la tête du fémur qui a la forme d'une demi sphère et qui est contenue dans la cupule du bassin, appelé l'acétabulum. Ces deux parties sont solidement attachées grâce aux ligaments qui les maintiennent et qui forment la capsule articulaire. Sur la tête du fémur ainsi qu'au niveau de l'acétabulum, une couche de cartilage de quelques millimètres d'épaisseur (environ 3 mm de chaque côté) est présente pour amortir et répartir les charges présentes tout en permettant aux extrémités osseuses de glisser l'une contre l'autre. De plus, à l'intérieur de la capsule articulaire, on y retrouve une structure fibreuse qui forme la membrane synoviale et qui produit une petite quantité de liquide servant à lubrifier l'articulation et en maintenant un coefficient de friction quasi

inexistant entre les deux parties. Le tout est géré entre plusieurs muscles du corps, soit les muscles fessiers, pelvitrochantériens, et de la cuisse (antérieur, médial et postérieur) qui produisent la force nécessaire aux mouvements et à la stabilité du membre inférieur. La grande majorité de ces muscles sont reliés par leur origine sur une région de la hanche qui est représenté à la figure 2.1. Les muscles s'accrochent ainsi à l'os iliaque, le bassin ou le pubis pour se terminer sur les os du fémur, du tibia ou du péroné. Chez un individu sans complication, ces diverses composantes fonctionnent en harmonie en procurant des déplacements fluides et sans douleur. Pour un individu avec un implant, le but est l'atteinte de la mobilité la plus proche de la normale.



Figure 2.1 Radiographie de la jonction entre le fémur et le bassin (Wikipedia 2007).

## 2.2 Forces physiques du milieu humain :

Les premières mesures *in vivo* de la force appliquée à l'implant ont été obtenues par Rydell (Rydell 1966) et poursuivies par quelques chercheurs depuis ce temps. Par la nature de ces expériences très invasives, la majorité des études avaient un ou deux patients ainsi que très peu de paramètres à évaluer. Bergmann *et al.* ont publié une étude

sur le sujet en mesurant 9 activités différentes, dont la marche et l'utilisation des escaliers, sur 4 patients avec un implant de la hanche. Ainsi, les forces maximales de contact et de torsion à l'implant ont été calculées par rapport à la masse corporelle (MC) du patient. Pour la majorité des activités, la force maximale de contact est située entre 2 et 3 MC, ce qui est comparable aux autres études du genre qui testaient surtout uniquement la marche (Bergmann 2001). Ainsi, pour une personne de 85 kg, la force maximale de contact à l'implant peut atteindre 2500 N pour des activités générant des forces équivalentes à 3 MC. La force de torsion maximale se situant généralement entre 1 et 2 MC par centimètre avec les forces plus élevées reliées à la marche rapide et à la montée des escaliers (Bergmann 1995).

Des mesures semblables ont aussi été trouvées pour la partie distale du fémur, qui devraient en effet se rapprocher des forces au joint. De cette façon, Tayler *et al.* ont mesuré des forces maximales pour le jogging, la marche ainsi que l'utilisation des escaliers entre 2.8 et 3.6 MC, des moments entre 4.7 et 9.8 (MC) x cm et une force de torque entre 0.2 et 1.3 (MC) x cm (Taylor 2001). Une force maximale au fémur de 8 MC a même été mesurée par de la marche rapide en descente chez les jeunes (Kuster 1997).

Toutes ces études doivent aussi évaluer l'angle de force maximale à l'articulation de la hanche qui est un paramètre pouvant altérer les résultats de l'un par rapport à l'autre. Cet angle par rapport à la verticale semble faire consensus entre 10° à 16° pour la très grande majorité des activités. En terme de pression, le contact naturel au joint de la hanche, qui est dans un environnement lubrifié, est inférieure à 50 MPa (Loir 2005).

De plus, une prothèse de hanche implantée dans le corps humain subit un coefficient de friction entre 0.025 et 0.05 (Tiainen 2001).

### **2.3 Causes des problèmes de l'articulation de la hanche :**

En grande majorité, les problèmes reliés à l'articulation de la hanche viennent de l'arthrite. L'arthrite englobe un groupe de conditions causant une inflammation aux joints du corps provoquant une destruction du cartilage. Cela met les os en frottement et peut causer des douleurs, une perte de mobilité et le dysfonctionnement articulaire. On y retrouve aussi plusieurs variantes tel l'arthrite rhumatoïde, l'arthrite psoriasis et l'arthrose. Malgré que l'on retrouve l'arthrite sous plusieurs formes affectant toutes les générations, cette maladie est surtout présente chez les personnes âgées et affecte plus particulièrement les femmes.

De plus, la fracture de la hanche, qui est souvent une pathologie secondaire à l'ostéoporose, est un autre facteur important dans l'implantation d'une hanche artificielle. La fracture de la hanche est plutôt définie par une fracture de l'épiphyse du fémur au niveau du col, qui est l'endroit le plus vulnérable au niveau mécanique. Ces fractures sont regroupées selon trois catégories, soit sous-capitale, trans-cervicale et inter-trochantérienne.

Dépendant de la douleur et des limitations causés par des problèmes articulaires, le remplacement de la hanche peut s'avérer la meilleure option pour un patient. Plusieurs types de prothèse existent sur le marché et on peut les regrouper en deux groupes distincts, soit cimenté ou non-cimenté. Les prothèses cimentées, comme représentées à

la figure 2.2, sont soudées à l'os par une matière plastique appelée méthacrylate de méthyle ou PMMA («polyméthylmétacrylate») tandis que les non cimentées utilisent une plus grande porosité pour laisser le tissu osseux se fixer à l'implant.

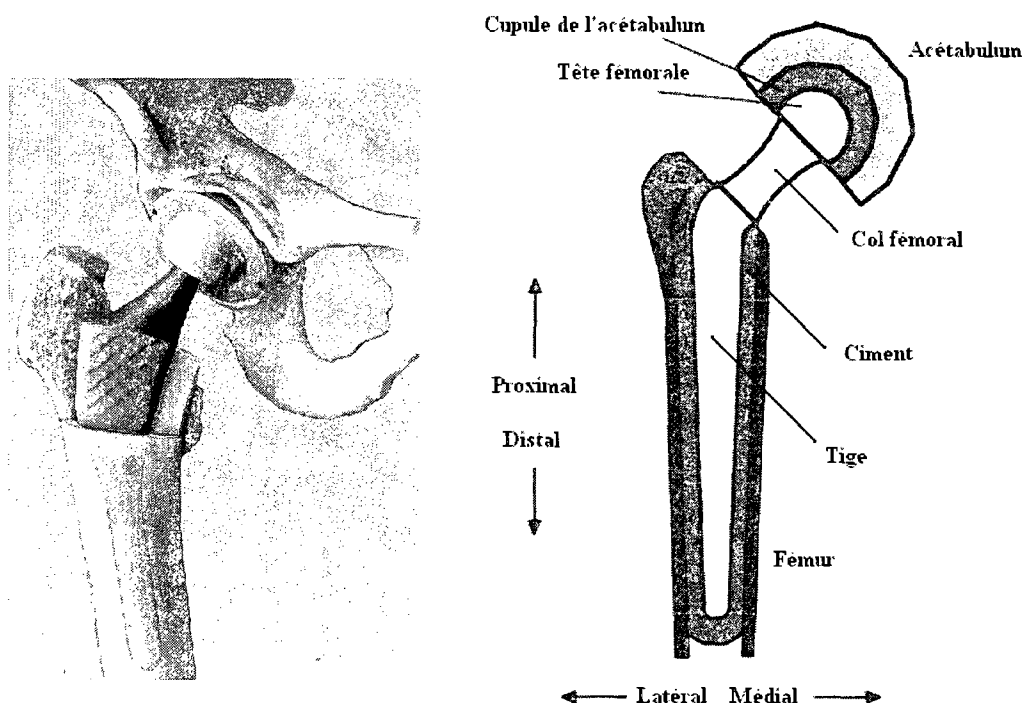


Figure 2.2: Représentation schématique d'un implant (Azzi 2007, Dowling 1997).

En plus du mode de fixation des implants, plusieurs matériaux peuvent faire leurs compositions. Quelques-uns des principaux matériaux utilisés sont le polyéthylène utilisé en biomédical («Ultra-high molecular weight polyethylene», UHMWPE), un composé d'acier inoxydable (SS316L), les composés de chrome de cobalt (CoCrMo ou CoNiCrMo), les composés de titane (TiAlV ou TiAlNb) ou les céramiques alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). En général, la partie formant le fémur est constituée d'un métal ou céramique. Par contre, l'UHMWPE fait toujours majoritairement partie de la

composante de la cupule (Eryilmaz 2006). De ces matériaux, l'acier inoxydable a été le premier à être utilisé et a été lentement remplacé à cause de son plus grand coefficient de friction avec l'UHMWPE que les autres. De plus, l'acier inoxydable a une résistance à la corrosion moins élevée que les composés de titane et de cobalt. Le module de Young pour le SS316L est de 200 GPa. Notons que pour l'os, il est de 17 GPa (Narayan 2005).

Le titane a été popularisé par sa grande résistance à la corrosion. Par contre, c'est un matériau plus faible sous frottement qui peut causer des débris provoquant la réaction des tissus environnants et l'ostéolyse de l'os. De plus, en le fixant au PMMA, le titane a tendance à faire des crevasses, ce qui fait de ce matériau un meilleur candidat pour les implants non-cimentés (Tiainen 2001). On retrouve généralement le titane TiAlV avec un module de Young de 110 GPa.

Les composés de CoCr sont durs et ont une bonne résistance à la corrosion en plus d'un module de Young de 220-234 GPa. Par contre, on note des sujets avec un implant de la hanche de type McKee Farrar qui ont vu leur concentration de chrome augmenter dans leur sérum et urine par un facteur de 9 et 35 fois respectivement (Jacobs 1996). L'augmentation du cobalt a aussi été reportée et les effets à long terme sont mal connus mais potentiellement dangereux. De plus, le CoCrNiMo n'est pas recommandé pour être utilisé avec l'UHMWPE à cause de son coefficient de friction très élevé (Tiainen 2001).

Pour leur part, les céramiques sont surtout utilisées pour minimiser l'usure à l'interface du joint. On y obtient des coefficients de friction plus faibles sur le UHMWPE que les métaux traditionnels et l'usure des céramiques est aussi plus faible

aux alentours de 0.025 mm par année (Tiainen 2001). Par contre, les céramiques sont aussi fragiles aux impacts et des cas d'implants gravement brisés peuvent survenir. Il est aussi important de noter que les effets à long terme des céramiques sur le corps ne sont pas encore bien documentés.

Le problème majeur des implants articulaires est la dégradation de ses composantes, créant des débris qui causent une réaction d'ostéolyse de l'os et qui requiert un changement éventuel de la prothèse. Ce problème provient en grande partie de la cupule de polyéthylène (UHMWPE) qui se désintègre en moyenne de 0.1 à 0.2 mm par année avec une usure encore plus prononcée après 10 ans d'implantation (Narayan 2005). Même des défauts de surface de l'implant de l'ordre du micron peuvent grandement augmenter l'usure de l'UHMWPE et causer des débris (Fisher 1995). Il est difficile d'évaluer la durée de vie des implants parce que l'on doit attendre des dizaines d'années pour avoir les données complètes. Par contre, on note que de 10 à 20 % des implants doivent être changés après 10 ans et que l'espérance de vie des implants actuels se situe à moins de 15 ans (Tiainen 2001). Pour ces évaluations, il prend en considération autant l'usure et les stress mécaniques continus que la corrosion ainsi que la réaction des tissus environnants qui peuvent provoquer un bris mécanique de l'implant ou son détachement. Le problème est d'autant plus considérable quand on évalue qu'un tiers des opérations de remplacement de la hanche font partie d'une révision (Santavirta 1995). Il semble y avoir deux tendances pour les nouveaux implants. La première consiste au remplacement des composantes métalliques de la tête par une composante en céramique tout en utilisant une cupule d'UHMWPE fortement inter-



connectée (Allen 2001). La seconde tendance s'enligne vers les revêtements de surface, comme le DLC, qui ont la possibilité d'améliorer les propriétés des matériaux déjà utilisés.

## 2.4 Revêtements DLC :

Le DLC est un métastable sous une forme de carbone amorphe contenant un ratio élevé de  $sp^3/sp^2$ . Par sa nature amorphe, il est un excellent revêtement à être utilisé avec différents matériaux. Par exemple, il est possible d'y ajouter plusieurs éléments tel Si, F, N, O, W, V, Co, Mo, Ti et ses combinés pour modifier ses propriétés, entre autre au niveau tribologique, électrique et de la biocompatibilité (Hauert 2003). Le DLC peut avoir une grande dureté mécanique, être optiquement transparent, chimiquement inerte et agir comme un semi-conducteur à bande large (Robertson 2002). Déjà, on retrouve le DLC dans une grande variété d'application en tant que revêtements de protection pour les fenêtres optiques, disques de storage magnétique, pièce de voiture, MEMS («Micro-Electromechanical Devices») et pièces biomédicales (Robertson 2002).

Le DLC est caractérisé par son ratio  $sp^3/sp^2$  et par le pourcentage d'hydrogène présent. Une configuration totale du carbone en  $sp^3$  représente 4 orbitales  $sp^3$  formant un lien  $\sigma$  très fort entre atomes adjacents, ce qui est le diamant. À l'opposé, une configuration totale en  $sp^2$  représente 3 orbitales de  $sp^2$  qui forment un lien  $\sigma$  et la quatrième orbitale  $p\pi$  forme un lien  $\pi$  avec une orbitale  $\pi$  adjacente. On appelle cette configuration le graphite. Le DLC a une composition intermédiaire où la configuration de  $sp^3$  varie généralement entre 40 et 70% mais avec certains cas pouvant atteindre 90%.

Représentées à la figure 2.3 (Robertson 2002), plusieurs formes de carbone amorphe peuvent être obtenues. On y retrouve d'abord le carbone amorphe a-C et ses variantes avec différentes configurations de graphite, tel «glassy carbon» et «evaporated a-C». Le a-C possède très peu ou pas d'hydrogène tandis que sa composante hydrogénée appelé a-C :H peut en contenir jusqu'à 35-50%. Si la fraction de  $sp^3$  atteint un haut niveau pour l'a-C, on peut alors utiliser l'appellation ta-C, signifiant carbone amorphe tétrahédral. Finalement, le carbone amorphe tétrahédral hydrogéné a la connotation ta-C :H. Malgré ces connotations différentes, le DLC généralement retrouvé dans la littérature ainsi que dans ce travail est référé par a-C :H pour celui avec hydrogène et par a-C pour celui sans hydrogène. De plus, à moins d'être spécifié, le terme DLC dans ce travail réfère au composé a-C :H.

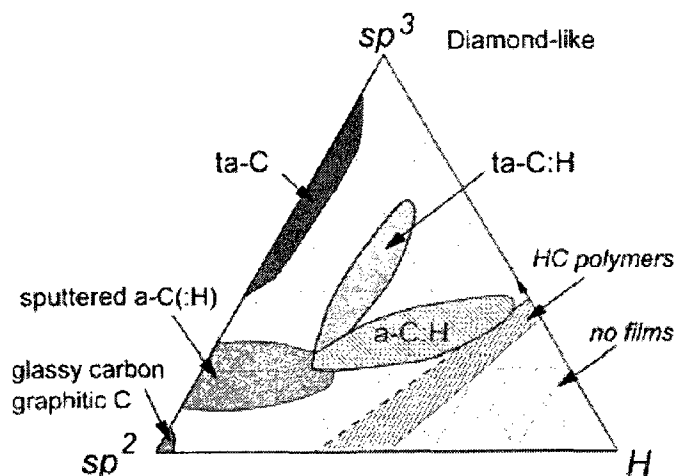


Figure 2.3 : Représentation des différentes formes de carbone.

En général, le DLC a une densité de 1.4 à 2.0 g/cm<sup>3</sup> pour les fortes concentrations en hydrogène et entre 2.0 et 3.4 g/cm<sup>3</sup> pour les faibles taux en hydrogène

(Robertson 2002). Les couches de DLC sont reconnues pour avoir un stress de surface en compression élevée. Ce stress augmente avec l'augmentation d'hydrogène ou de fluore et diminue avec la présence d'azote (Angus 1991). La présence d'hydrogène est aussi liée à une augmentation de la transmission optique et de la largeur de la bande interdite (Angus 1991). L'indice de réfraction du DLC est généralement retrouvé entre 1.8 et 2.4 (Erdemir 2006).

Au niveau électrique, la conductivité du DLC varie entre  $10^{-10}$  et  $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$  comparé à  $10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$  pour le graphite et  $10^{-18} (\Omega\text{cm})^{-1}$  pour le diamant. De plus, la résistivité du DLC est de  $10^{-2}$  à  $10^{10} \Omega\text{cm}$  et sa stabilité thermique est inférieure à 400-600°C. Au niveau mécanique, la dureté des couches est généralement retrouvée entre 10 et 50 GPa. Le module de Young est d'environ 140 GPa et le coefficient de friction varie généralement entre 0.05 et 0.2 mais dépend beaucoup des conditions présentes. Pour comparer ces valeurs, le tableau 2.1 (Robertson 2002) représente les caractéristiques importantes du diamant et du graphite tandis qu'un résumé des propriétés du DLC par leur nature a-C et a-C :H est représenté au tableau 2.2 (Erdemir 2006).

Tableau 2.1 : Caractéristiques principales du diamant et du graphite.

	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Densité (g/cm <sup>2</sup> )	Gap (eV)	Dureté (GPa)
<b>Diamant</b>	100	0	3.5	55	100
<b>Graphite</b>	0	0	2.3	0	-

Tableau 2.2 : Comparaison du DLC a-C et a-C :H.

Propriétés	a-C	a-C :H
Hydrogène (% atomique)	< 5	20-60
sp <sup>3</sup> (%)	5-90	20-65
Densité (gcm <sup>-1</sup> )	1.9-3.0	0.9-2.2
Stabilité thermique (°C)	< 600	< 400
Bande optique (eV)	0.4-1.5	0.8-4.0
Résistivité (Ωcm)	10 <sup>2</sup> -10 <sup>16</sup>	
Indice de réfraction	1.8-2.4	
Stress – compression (GPa)	0.5-5	
Dureté (GPa)	< 80	< 60
Module de Young (GPa)	< 900	< 300

## 2.5 Formation de la couche de carbone :

Plusieurs types de déposition peuvent être utilisés pour le dépôt de DLC tel le dépôt direct par faisceaux ioniques, PECVD («Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition»), laser pulsé ou arc cathodique filtré (Dearnaley 2005). La majorité de ces techniques de dépôt créent des couches sans hydrogène et résultent en du carbone a-C. Par contre, la technique CVD («Chemical vapor deposition») ou PECVD sont les

méthodes les plus utilisées dans la littérature et produisent du a-C :H avec des gaz hydrocarbonés. Pour le dépôt des couches de carbone, la probabilité de formation du graphite est supérieure au diamant à cause de la grande barrière d'activation énergétique à 3.55 eV et de la plus grande croissance cinétique du graphique (Martinu 1995). Le rôle de l'hydrogène dans la croissance du DLC est très important et décrit par Martinu comme ayant les avantages suivants : stabilisation de la surface de diamant pour prévenir la formation de graphite, création de sites vacants activés à la surface, réduction de l'énergie de surface pour favoriser un plus petit volume du noyau critique du diamant, formation de radicaux d'hydrocarbure responsable pour la croissance du diamant, un plus grand ratio  $sp^3/sp^2$  et une sélection de l'«etching» dans la phase graphite (Martinu 1995).

Les dépôts de carbone amorphe hydrogéné les plus utilisés semblent ceux à partir de gaz d'hydrocarbure dans un système à fréquence radio (r.f.). Durant la croissance de la couche, un flux ionique bombarde la surface étant contrôlée par la perte de potentiel entre le potentiel du plasma ( $V_p$ ) et le potentiel D.C. ou 'bias' ( $V_B$ ) négatif à la surface. Dans une grande proportion d'expériences,  $V_B$  a été associé aux caractéristiques du film a-C :H, au contenu  $sp^3/sp^2$  ainsi qu'à la concentration en hydrogène (Martinu 1991). Ce potentiel détermine l'énergie des ions hydrocarbonés se formant à la surface. L'importance de ce paramètre est basée sur le fait que plusieurs paramètres de la couche y sont dépendants, tel la micro-dureté, la densité, l'indice de réfraction, les propriétés optiques et le pourcentage d'hydrogène (Koild 1991). Ainsi, les dépôts avec un voltage

inférieur à 200 V ont tendance à faire des couches de polymère tandis que ceux au-dessus de 1200 V tendent vers une couche forte en graphite (Gangopadhyay 1997).

Comme la présence d'hydrogène est fortement liée au bias lors des dépôts avec le PECVD, avec un bias inférieur à 100 V, le film contient une grande quantité d'hydrogène provenant de la fragmentation incomplète de l'hydrocarbure et devient transparent (2 eV) et mou. Pour les voltages supérieurs à 300 V, les films deviennent plus denses et plus durs.

Dans le cas d'un système plasma r.f. (radio-frequency) - micro-onde, le bombardement ionique à la surface ainsi le processus de formation du plasma peut être contrôlé séparément (Klemberg-Sapieha 1990). Dans ce cas, le film provient de la décharge micro-onde et le voltage  $V_B$  procure un contrôle sélectif de l'énergie ionique (Martinu 1991). Quand la puissance micro-onde est appliquée en même temps que le r.f., le caractère micro-onde tend à dominer, ce qui résulte en une augmentation de la fragmentation et une plus grande population d'électrons (Moisan 1991).

Martinu et *al.* démontrent que la vitesse de déposition r.f. augmente avec le bias ( $V_B$ ) par l'augmentation de la puissance ainsi que de la surface d'activation (Martinu 1991). Cette augmentation résulte en une augmentation de dureté jusqu'à 38 GPa (stress = 1.6 GPa) pour un bias supérieur à -500V. En combinant le système r.f. et micro-onde, la vitesse de déposition augmente encore par la combinaison de puissance. Une dureté maximum de 48 GPa (stress = 0.5 GPa) est atteinte en combinant les deux avec un voltage plus faible, à -200V. À ce bias, la surface d'activation s'approche de 100 eV, ce qui commence à favoriser la formation de  $sp^3$ . Le système r.f.-micro-onde produit des

concentrations d'hydrogène entre 25 et 30% par l'augmentation de la fragmentation. De plus, avec un bias supérieur à  $-200\text{V}$ , la dureté diminue, ce qui serait dû à l'augmentation de la concentration  $\text{sp}^2$  (Martinu 1991). Cette expérience démontre l'augmentation de la dureté et de la fragmentation avec le système combiné.

Il est aussi intéressant de noter que lors d'un dépôt par PECVD, on observe une température variant entre  $180^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$ , qui augmente avec l'augmentation du bias. Une température trop faible ou trop élevée a tendance à donner des couches avec un ratio diminué de  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  (Esteve 1999). Il a aussi été noté que l'augmentation du flux de  $\text{CH}_4$  au-delà de  $40\text{ sccm}$  donne une augmentation linéaire de la composition en hydrogène et une diminution de la dureté (Martinu 1991). Cet étude implique que la dureté résulte de la composition en hydrogène ainsi que du système de déposition. Ces propriétés ont un grand impact sur la microstructure de la couche. Il est aussi démontré que le coefficient de friction est plus faible avec un dépôt fait à l'aide d'oxygène, d'eau ou d'hydrogène (Andersson 2003). Pour le DLC sous forme a-C sans les éléments précédents, les coefficients de frictions peuvent ainsi atteindre 0.6.

De plus, on observe que la composition  $\text{sp}^2$  détermine les propriétés électriques et optiques de la couche tandis que la composition  $\text{sp}^3$  est déterminante des propriétés mécaniques. Le coefficient de diffusion et la mobilité atomique de surface augmentent avec l'importance du flux ionique à la surface, créant une composition plus faible en hydrogène et en  $\text{sp}^2$  (Martinu 1991). Ceci crée une surface plus dense et moins contractée par le stress interne. Notons aussi que par le bombardement ionique,

l'augmentation du stress en compression interne limite souvent les couches de DLC stable à une épaisseur inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (Esteve 1999).

Avec des concentrations de CH, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et H dans la phase gazeuse ainsi que le flux ionique ( $\Phi$ ) assez grand avec le système r.f.-micro-onde, une dureté très élevée est obtenue même avec  $E_i$  prêt de 90 eV (Raveh 1992). Dans un système r.f.,  $E_i$  devrait être de plusieurs centaines d'électrons-volts pour obtenir une dureté similaire. De plus, l'addition d'argon au CH<sub>4</sub> affecte autant la composition gazeuse que la structure de la couche, augmentant la dureté (Raveh 1992). À concentration trop élevée, le résultat est une dissociation plus importante du méthane avec un taux d'hydrogène plus faible dans la couche. Même si la densité du film est alors augmentée, il semble que la concentration des éléments non liés au diamant soit augmentée, diminuant alors la dureté (Raveh 1992).

Parmi les autres techniques de dépôt utilisées pour les couches de DLC, on retrouve par exemple le dépôt de carbone par laser pulsé (PLD) sur de l'acier inoxydable 316L (Loir 2005). Ces films ont une structure à 70% sp<sup>3</sup> avec une dureté entre 10 et 100 GPa et un modulus de Young de 300 GPa. Les couches de DLC ainsi créées ont une épaisseur entre 85 et 300 nm avec une densité énergétique de 5.2 à 1.3 J cm<sup>-2</sup> respectivement. Finalement, les échantillons qui n'ont pas été prétraités (gravure) démontrent une très faible adhésion à l'opposé des échantillons traités.



## 2.6 Adhésion du DLC au substrat

L'adhésion est un paramètre primordial qui affecte la qualité de la couche ainsi que ses propriétés mécaniques. Au début de la recherche qui a conduit à ce mémoire, le dépôt de couche de DLC sur le silicium était testé par le groupe de génie physique de M. Martinu avec de bons résultats. En changeant le substrat pour l'acier inoxydable 316L, les résultats sont totalement différents. L'adhésion du DLC est, en général, bon quand il se forme des liens chimiques entre les atomes de carbone, ce qui est plus difficile dans le cas de l'acier inoxydable. Certains ouvrages de la littérature présentés dans cette section ont fourni une base de méthode pour améliorer la qualité de l'adhésion des couches, notamment par l'ajout d'une interface. Plusieurs facteurs peuvent influencer cette adhésion en commençant par les propriétés physiques et la rugosité du substrat. De plus, le stress du film déposé, la contamination lors du dépôt et les liens chimiques entre la couche et le substrat sont tous des paramètres importants reliés à l'adhésion.

L'augmentation de la dureté ou de l'épaisseur de la couche sont deux facteurs augmentant la charge critique ( $L_c$ ). Inversement, la charge critique diminue lorsque le coefficient de frottement, les contraintes internes ou la rugosité de la couche augmente. Comme exemple, avec le PECVD, une couche de  $0.9\ \mu\text{m}$  et une rugosité de  $0.075\ \mu\text{m}$ , la charge critique est mesurée à  $11.1\ \text{N}$  à comparer à  $21.5\ \text{N}$  pour une couche de  $3.23\ \mu\text{m}$  avec rugosité de  $0.01$  (Vercammen 2000).

Le bias est aussi un facteur déterminant pour l'adhérence de la couche. Selon Clay *et al.*, pour des bias entre  $-100$  et  $-500\ \text{V}$ , plus le bias est élevé, plus l'adhérence sur des substrats de silicone est bonne indépendamment du gaz utilisé pour son dépôt

(Clay 1998). La température de la couche influence son adhérence. Pour le DLC déposé par PECVD, la charge critique passe de 13 N (température ambiante) et va en diminuant jusqu'à 10 N (600°C) (Takadoun 2003). La dureté suit la même tendance mais de façon encore plus drastique, passant de 30 GPa à 9 GPa.

Il a été reporté par plusieurs auteurs que le nettoyage de l'acier inoxydable par nitruration au plasma augmente la charge critique de 2 N à 10 N du substrat avec revêtement (Podgornik 2001). Morshed *et al.* ont de plus démontré que le temps de traitement est très important lors de ce processus (Morshed 2003a). En regardant des temps de traitements à l'argon entre 0 et 25 minutes, le groupe a démontré que la force d'adhésion (Rockwell et «pull-off» test) atteint un maximum à 15 minutes. De plus, ils notent que le stress résiduel est à son plus bas à 15 minutes, résultat qui est consistant avec les tests d'adhésion. Ce phénomène serait dû à la couche d'oxyde qui n'est pas homogène à la surface. De cette façon, à 15 minutes, la couche d'oxyde prédominante est formée d'oxyde de nickel ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) tandis qu'avant et après cette période, on y retrouve une grande quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . La raison de ce mécanisme est encore mal connue mais on peut en tirer deux conséquences, soit l'amélioration de l'adhésion de la couche et la modification des propriétés du substrat en modifiant la surface. Aussi, il est possible qu'au delà de 15 minutes, la gravure cause des dommages à la surface par la précarité de la couche d'oxyde, ce qui diminue ensuite l'adhésion de la couche. La dureté de la couche avec le nettoyage optimum a été évaluée à 18-22 GPa tout en minimisant le niveau de stress intrinsèque. Les résultats de la gravure à l'argon sont les mêmes pour l'adhérence sur un substrat de CoCr et de Ti6Al4V (Morshed 2003b).

Au niveau du nettoyage de surface, la majorité des articles traitant des dépôts DLC ont l'habitude de nettoyer la surface du substrat à l'ultrason utilisant du dichloroéthylène, de l'acétone et de l'éthanol (Snyders 2007). Ce procédé a pour but de minimiser les impuretés de surface du substrat entre le polissage et le dépôt pour augmenter l'adhérence de la couche.

Les méthodes pour améliorer l'adhésion le font entre autre par la création de liens chimiques, d'un ancrage par rugosité et d'une diffusion entre atomes. Le choix de la technique et méthodologie du dépôt doivent alors se faire en tenant compte de plusieurs facteurs affectant la surface qui peuvent modifier cette adhésion, donc les plus importants ; nettoyage de surface, chauffage lors du dépôt, rugosité du substrat, gaz utilisé et interface employé.

## **2.7 Propriétés tribologiques**

Pour prédire la perte de matériel à la surface, l'utilisation d'un modèle à deux éléments a été le plus utilisé. Par contre, cette théorie est une simplification d'un modèle à 3 éléments, soit l'élément qui cause le frottement, le substrat et les particules formées par le frottement (Landolt 2004). On peut aussi y rajouter le milieu utilisé, tel un lubrifiant, qui changera aussi l'usure de surface. Par souci de simplification, un grand nombre de recherches excluent l'usure sur l'élément frotteur pour seulement l'analyser sur le substrat.

En milieu sec, l'usure des couches de DLC est grandement dépendante de l'adhésion sur le substrat et du stress interne du revêtement. Le revêtement tend alors à

craquer et l'énergie relâchée de la couche devient plus importante que la dureté intrinsèque de jonction. L'instabilité des couches de DLC est de plus amplifiée en milieu aqueux comparé aux tests en milieu sec. On note souvent dans la littérature que les composés a-C :H performant mieux dans des conditions sèches par rapport aux composés a-C tandis qu'en solution, les résultats restent très variables. De plus, il est important de préciser que pour la majorité des études, l'usure de la couche augmente linéairement par rapport au temps de frottement et la force normale utilisée.

À sec, le coefficient de friction (rapport de la force de frottement sur la force normale) du DLC semble se trouver entre 0.05 et 0.15 selon plusieurs études. Le DLC déposé sur de l'acier 4140 obtient un coefficient à 0.14, 0.13 et 0.075 sous une force normale de 10 N, 27 N et 42 N respectivement pour une distance de frottement de 500 mètres sur une bille d'acier (Kennedy 2003). Malgré les forces élevées utilisées durant cette étude, une très faible usure du DLC est remarquée par l'observation microscopique. De plus, les couches de DLC frottant sur elle-même rapportent un coefficient de friction de 0.08. Finalement, il est calculé que le taux d'usure des substrats avec une couche de DLC ( $\approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) est 200 fois inférieures que sans cette couche protectrice (Kennedy 2003). Même en variant les protocoles de dépôt, la friction reste généralement aux alentours de 0.1 pour l'acier et l'acier inoxydable avec des couches hydrogénées de DLC (Vercammen 2000).

Une étude complexe faite par Platon *et al.* démontre plusieurs caractéristiques de frottement des billes (SS316L et Ti6V4) avec un revêtement de DLC de 5  $\mu\text{m}$  sur plusieurs matériaux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , UHMWPE, SS316L-DLC et Ti6V4-DLC) par le 'ball-on-

flat' et le 'pin-on-disk' (Platon 2001). De toutes les combinaisons observées, celle avec le plus bas coefficient de friction (0.1 et 0.2 avec un diamètre de la bille à 10 et 26 mm respectivement) sur le ball-on-flat s'avère le couple SS316L/DLC, donc le DLC qui frotte sur sa contrepartie en DLC. Les coefficients de friction avec l'UHMPWE oscillent entre 0.15 et 0.2 pour les billes de 10 mm. Le taux d'usure est de 2 ordres de grandeur supérieurs avec le DLC sur le UHMPWE ( $2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) qu'avec un couple ensemble ( $4-8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ). Ce taux d'usure entre les différents couples étant légèrement supérieur pour les billes de titane et les billes avec un diamètre de 10 mm par leur plus grande pression de contact ( $>20 \text{ MPa}$ ). Les observations au microscope démontre aussi plus de dommages pour les revêtements sur Ti6V4 que sur le SS316L. Pour le pin-on-disk, les résultats du coefficient de friction sont inversés, soit le couple Ti6V4/DLC (0.1) avec un résultat inférieur au couple SS316L/DLC (0.4). Platon *et al.* dénoncent la plus grande difficulté d'obtenir de bons résultats avec le pin-on-disk. Les auteurs observent aussi qu'à l'instar des autres matériaux, le DLC sur l'UHMPWE ne laisse pas de débris, ce qui diminue le taux d'usure de ce dernier. Le frottement par une bille d'alumine sur une couche de DLC démontre un coefficient de friction à 0.1 et un coefficient d'usure de  $2-6 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  (Liu 1999).

Le coefficient de friction à sec le plus faible trouvé dans la littérature pour ce type de test est de 0.05 avec un couple de SS316L/DLC par une force normale de 5 N et vitesse de 0.03 m/s sur 650 m (Sheeja 2003). Avec ce même couple testé, le taux d'usure est reporté à  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  pour le disque et  $6.36 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  pour la bille par un test de ball-on-flat.

De plus, des échantillons de DLC (a-C) ont été testés par pin-on-flat à sec pendant 50000 cycles à une pression de contact de 500 MPa (Loir 2005). Les coefficients de friction résultants sont de 0.1 à 0.2 et les coefficients d'usure varient de  $5.4 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  à  $1.4 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  pour la couche de 300 nm et 85 nm respectivement. Avec la solution Ringer's, le coefficient de friction avec le UHMWPE est de 0.04 à 0.05. Une autre étude avec ce type de DLC, mais avec une épaisseur de la couche de 2  $\mu\text{m}$  démontre des valeurs semblables, soit une dureté de 80 GPa et un coefficient de friction de 0.1 (Tsui 2000). Comme les propriétés de la couche sont différentes d'une méthode de dépôt à une autre, on note généralement une différence du coefficient de friction de ces différentes méthodes. De cette façon, Loire *et al.* rapportent des coefficients de friction de la couche de DLC sur l'acier inoxydable à 0.1 à 0.2 par le laser pulsé, 0.07 par arc cathodique filtré et 0.05 par PECVD (Loir 2005).

En comparant les gaz utilisés par le système rf-PECVD pour produire le DLC, on note une différence par rapport aux propriétés tribologiques de surface. Avec l'utilisation de méthane ( $\text{CH}_4$ ), acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ou éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) pour déposer la couche de DLC sur de l'acier AISI H31, Erdemir *et al.* ont analysé les coefficients de frictions ainsi que l'usure par un système de ball-on-disk dans un environnement d'azote à sec (Erdemir 1999). Les résultats démontrent le plus faible coefficient de friction et d'usure pour les dépôts avec le méthane. Les auteurs attribuent ces résultats à la plus forte concentration d'hydrogène qui augmente la stabilité de la phase  $\text{sp}^3$  tout en diminuant le coefficient de friction. De plus, l'usure par frottement des couches de DLC est directement reliée à la dureté du substrat (Psyllaki 2000). Donc,

pour un même type de matériau, plus la dureté est élevée, plus l'échantillon pourra résister longtemps à une force de frottement.

Pour les tests tribologiques en solution, les propriétés du DLC semblent être plus variables. Yamauchi *et al.* ont observé une baisse de 500% du coefficient de friction avec du DLC sur l'acier 304 ( $\mu = 0.08$ ) par rapport au substrat seulement ( $\mu = 0.5$ ) avec un dépôt par rf-PECVD (Yamauchi 2003). Avec de l'acier 4140 dans un bain d'huile (10W-30), un coefficient de friction de 0.047 sous une force normale de 47 N est obtenu sur une distance de 1000 mètres et un coefficient d'usure de  $3 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  (Kennedy 2003). Bien sûr, les comportements de la surface résultent en une trace d'usure très prononcée du ball-on-flat sur le substrat individuel à comparer à pratiquement aucune trace sur le substrat avec DLC.

D'autres études démontrent un taux d'usure de  $8 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  et un coefficient de friction de 0.1 (Suzuki 2004a). De plus, la concentration en hydrogène par les mêmes méthodes de dépôt est un facteur modifiant les propriétés tribologiques pour l'usure à sec mais pas en solution (Suzuki 2004b). Des tests tribologiques faits sur des échantillons de DLC déposés par 'ion-beam' avec du méthane démontrent de bons résultats sur le pin-on-disk. À une vitesse de frottement de  $0.05 \text{ ms}^{-1}$  et une force normale de 10 N, les coefficients de friction pour les différents substrats utilisés (acier, titane) varient entre 0.05 et 0.07 (Liu 1996). Ces mêmes résultats démontrent un taux d'usure moyen de  $1.6 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \text{m}^{-1} \text{N}^{-1}$ .

Le DLC peut aussi être déposé avec d'autres gaz comme le soufre, le tungstène, le fluore ou le silane. Dans le cadre de la revue de littérature de ce projet, seulement

l'ajout de silane sera discuté. Donc, un mélange de DLC avec le silane obtenu avec un bias de  $-250\text{V}$  obtient une dureté et un module de Young maximal de  $30\text{ GPa}$  et  $170\text{ GPa}$  respectivement avec un coefficient de friction de  $0.18$  contre l'acier (Soum-Glaude 2007). La méthodologie de dépôt n'est pas expliquée en détail alors il est difficile d'analyser la composition exacte du revêtement. Ohana *et al.* observent aussi un coefficient de friction inférieur pour les échantillons avec du silane ( $\mu = 0.08$ ) à comparer avec les échantillons réguliers de DLC ( $\mu = 1.4$ ) par le test de ball-on-disk avec de l'eau (Ohana 2006).

Dans un autre article, les mêmes auteurs observent aussi un faible coefficient de friction et d'usure pour le DLC dans un milieu aqueux mais rapporte un dommage sévère à la couche dans cet environnement (Ohana 2004). De plus, aucune différence significative est notée pour le coefficient de friction par rapport à quatre rugosités de surface différentes entre  $1.4\text{ nm}$  et  $263\text{ nm}$  et par rapport à trois forces normales entre  $1.9\text{ N}$  et  $9.4\text{ N}$ . Ces coefficients de friction sont tous aux alentours de  $0.075$  pour du DLC déposé sur de l'acier inoxydable AISI 440C contre une bille de ce même alliage. En ajoutant du silane à la couche de DLC sur le substrat d'acier inoxydable, la dureté de l'échantillon est diminuée à  $18\text{-}19\text{ GPa}$  par rapport au  $21\text{ GPa}$  obtenu avec le DLC seulement (Ohana 2005). Cette étude démontre aussi une différence des propriétés tribologiques par rapport à l'épaisseur de la couche de silicium. On note une différence du coefficient de friction d'un facteur de 3 entre un substrat d'acier revêtu d'une couche de DLC sans et avec silane par l'usure à sec passant de  $0.12$  à  $0.04$  respectivement (Oguri 1991). L'ajout de silane au DLC le rend insensible aux variations de l'humidité et



a déjà été associé à un stress de compression ainsi qu'à un coefficient de friction plus faible dans des conditions où le DLC seul serait endommagé (Gangopadhyay 1997). À l'opposé, le coefficient de friction du DLC seul tend à augmenter avec l'humidité, jusqu'à 0.6. L'ajout de silane à la couche peut donc améliorer les propriétés tribologiques de la couche.

Ronkainen *et al.* ont évalué plusieurs types de couches de DLC sur de l'acier inoxydable AISI 440B (Ronkainen 2001). Des couches de a-C :H, a-C :H avec silane et a-C ont été obtenues par plusieurs moyens de déposition et analysées par le test ball-on-disk avec une bille d'alumine pendant 50 minutes à 20 heures dans l'eau distillée. La couche a-C :H a eu la moins bonne performance avec une délamination complète après 4h. Les taux d'usure étaient de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$  avec un coefficient de friction d'environ 0.1 pour la majorité des autres matériaux à part les composés sans hydrogène où aucune usure n'a été mesurée et où le coefficient de friction a été mesuré à 0.04. Il y a aussi Yamamoto *et al.* qui se sont penché sur le DLC a-C et a-C :H mais les conclusions tribologiques sur l'échantillon ne sont pas aussi significatives (Yamamoto 2006). Par contre, l'élément d'acier inoxydable qui est en frottement avec l'échantillon de DLC dans une solution d'eau distillée subit les effets de la différence en dureté de l'échantillon par une plus grande usure. Pour ce qui est de la contrepartie en UHMWPE, tous les échantillons y ont produit un taux d'usure de l'ordre de  $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ .

Certaines études démontrent aussi les bonnes performances du DLC sur d'autres matériaux biocompatibles. Dorner-Reisel *et al.* ont démontré que l'épaisseur du revêtement de DLC sur le composé de joint de hanche a une grande influence sur l'usure

du polyéthylène (Dorner-Reisel 2004a). Les tests d'usure ont été performés dans du sérum de bovin pendant 5 millions de cycles avec un simulateur de joint. Les couches de 0.8, 2.7 et 4.5  $\mu\text{m}$  ont été déposées résultant en une augmentation respective de l'usure sur le polyéthylène. Les couches de 0.8 et de 2.7  $\mu\text{m}$  ont démontré une usure environ 30-50% inférieure au composé sans revêtement tandis que la couche de 4.5  $\mu\text{m}$  a causé un taux de débris plus élevé. Ce résultat serait dû à l'usure abrasive par adhésion et par «creep» qui est augmentée par une couche trop épaisse. De plus, le DLC déposé sur un composé Ti6Al4V démontre un coefficient de friction sur du UHMWPE à 0.16 à sec et 0.04 dans l'eau distillée sur le pin-on-disk (Xu 1999). Plus la couche de DLC est épaisse (ex. 1  $\mu\text{m}$ ) sur des échantillons de Ti-6Al-4A, plus la dureté (12.8 GPa) et la charge critique (20.3 N) sont augmentées tout en diminuant le coefficient de friction (Huang 2004).

## 2.8 Tribocorrosion

La tribocorrosion provient de la synergie de l'interaction physicochimique et mécanique à la surface de contact. L'effet est donc plus grand que l'addition simple de ces deux paramètres en plus d'être irréversible. Les métaux, comme l'acier inoxydable, font partie de la catégorie 'passive', c'est-à-dire qu'ils utilisent une fine couche d'oxyde à leur surface pour se protéger de la corrosion. Par le frottement à la surface, cette couche peut alors être détruite et induire une forte réaction de corrosion. Dans les expériences mesurées par le Potentiostat, l'oxydation est évaluée par rapport au courant.

En effet, l'oxydation du substrat implique un transfert d'électron du substrat, ce qui rend le taux d'oxydation proportionnel au courant anodique (Mischler 2001).

La littérature démontre clairement que le DLC améliore les propriétés électrochimiques du substrat. En comparant des substrats d'acier inoxydable et d'acier pur et ceux avec une couche de DLC dans une solution de NaCl, le potentiel libre de ces derniers est toujours plus élevé et varie entre -0.35 V et -0.5 V (Huang 2003). Cette même étude trouve un potentiel de piqûre pour l'acier inoxydable 2Cr13 avec revêtement à 0.32 V à comparer à 0.2 V pour le substrat seulement. Un second article de Dorner-Reisel *et al.* démontre aussi l'accroissement du potentiel de piqûre et la diminution du courant de corrosion plus il y a de DLC sur le composé Co26Cr6Mo (Dorner-Reisel 2004b). Avec une couche de DLC de 0.8  $\mu\text{m}$ , ils obtiennent un potentiel de piqûre de 0.956 V et un courant de corrosion de  $2.7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . L'augmentation de l'épaisseur de la couche de DLC augmente aussi la résistance à la corrosion et le bias est un facteur affectant la corrosion d'un échantillon (Liu 1998).

Une étude en solution 0.89% NaCl de Kim *et al.* avec du DLC déposé par PECVD sur de l'acier inoxydable 316L obtient un courant de corrosion et de passivation de  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$  et  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  pour le DLC à comparer à  $2.5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  et  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  respectivement, pour le substrat (Kim 2005a). Le potentiel de piqûre passe de 0.5 V avec le substrat à 0.9 V avec le revêtement. Avec l'ajout de silane durant le dépôt, le courant de corrosion est mesuré à  $6.5 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ , le courant de passivation à  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  et le potentiel de piqûre à 1.3 V, soit une nette amélioration. L'ajout d'une couche de DLC et, avec en plus une couche SiDLC, augmente aussi l'impédance à  $3.7 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$  et  $2.5 \times 10^6$

$\Omega\text{cm}^2$  comparé au substrat qui est mesuré à  $2.5 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ . Une maximisation des propriétés électrochimiques contre la corrosion par le DLC est aussi obtenue sur l'alliage Ti6Al4V (Kim 2005b) et sur le NiTi (Liu 2007).

Finalement, les études en simulateur de hanche (ISO 14242) sont aussi prometteuses. Ainsi, le titane avec un revêtement de DLC (PECVD et méthane), comparé aux têtes de fémur ordinaires, a donné le plus faible volume d'usure sur l'UHMWPE pour 5 millions de cycles dans le sérum de bovin à une force maximale de 2030 N (Affatato 2000). Dans le même ordre d'idée, des têtes de trois différents matériaux avec DLC (a-C) ont été testées sur l'UHMWPE dans un simulateur de hanche avec une force maximale de 3000 N pour donner une amélioration du coefficient de friction (0.03-0.11) et d'usure ainsi qu'une diminution de la corrosion par un facteur de 10 000 par rapport à une tête sans DLC (Lappalainen 1998).

## **2.9 Biocompatibilité**

Les matériaux implantés, surtout ceux avec un frottement, ont tous tendance à se décomposer légèrement dans le corps humain. Par exemple, certaines expériences sur les implants de la hanche démontrent que 6 mois après l'opération, les patients avec une hanche fonctionnelle peuvent avoir une augmentation de 3 fois de la quantité de titane ou de 5 à 8 fois de la quantité de chrome dans le sang et l'urine (Jacobs 1998). En général, les débris ont tendance à se former principalement à la tête de la prothèse pour ensuite se répandre à la circulation (Chassot 2003). Ce phénomène est dû aux contraintes mécaniques plus exigeantes à cette région.

Pour le DLC, les travaux d'Allen démontrent clairement sa biocompatibilité et son hémocompatibilité (Allen 1994). Plusieurs études ont par la suite confirmé ces résultats testant de multiples paramètres, dont la prolifération cellulaire, la viabilité cellulaire, leur adhésion et leur morphologie. Au niveau des tests *in vitro*, le DLC démontre une bonne biocompatibilité avec les monocytes du sang, cellules qui sont responsables de réactions inflammatoires de l'organisme (Linder 2002). De plus, il n'est observé aucun signe de toxicité du DLC sur les cellules ostéoblastes, les macrophages et les fibroblastes, qui font toutes parties des cellules alentour du joint de la hanche (Allen 1994). Les cellules fibroblastes et ostéoblastes ont aussi la possibilité de s'attacher et de proliférer sur le DLC sans causer de changement physiologique aux cellules (Cui 2000). Ceci fait en sorte que le DLC peut bien s'intégrer à l'os quand il est implanté. Au niveau des «stents» qui ont tendance à activer des plaquettes et causer des sténoses, les «stents» DLC répondent mieux que les conventionnels en acier inoxydable en réduisant la formation des plaquettes (Gutensohn 2000). Cette même étude démontre que le DLC est une barrière efficace contre le relâchement des ions métalliques de nickel et de chrome du substrat. Des résultats semblables avec le titane ont été obtenus par une autre étude démontrant la nature isolante du DLC (Dowling 1997).

L'hémocompatibilité du DLC a aussi été mesurée pour les applications en contact direct avec le sang. En mesurant le ratio d'adhésion albumine/fibrinogène et avec des tests d'hémolyse du sang, le DLC s'est avéré meilleur que des matériaux déjà utilisés en biomédical, comme le PMMA («polyméthylmethacrylate»), utilisé pour les implants intraoculaires (Cui 2000). Il y a déjà des applications du DLC en tant que

«stents» ou valve cardiaque disponible sur le marché, faisant nul doute sur son hémocompatibilité et biocompatibilité pour les applications en contact direct avec le sang (Hauert 2003).

La biocompatibilité du DLC a aussi été testée en exposant le corps à ses particules comme il y aurait avec un implant après usure. Schroeder *et al.* ont exposé des particules de DLC de 500 nm d'épaisseur à une culture de cellules osseuses (Schroeder 2003). Les cellules n'ont pas changé de morphologie et aucun effet sur leur prolifération, différenciation ou leur activité n'a été observé, concluant qu'il n'y avait pas d'effet toxique ou inflammatoire des particules de DLC pour l'organisme.

Des tests *in vivo* faits sur les implants en contact avec l'os semblent aussi démontrer une très bonne biocompatibilité du DLC. Une étude de Dowling *et al.* a été faite avec de l'acier inoxydable revêtu de DLC implanté dans l'os cortical et les tissus musculaires de moutons (Dowling 1997). L'évaluation des implants après un et trois mois n'a démontré aucun effet négatif autant sur l'os que sur les muscles. Une étude similaire faite par Allen *et al.* démontre des résultats semblables avec du chrome de cobalt revêtu de DLC et testé chez des rats (Allen 2001). De plus, le DLC a la capacité d'être mélangé à plusieurs éléments pouvant altérer sa biocompatibilité. De cette façon, plusieurs études ont analysé les différences causées par ces changements sur la biocompatibilité. On peut noter que les éléments déjà biocompatibles combinés au DLC ne causent pas de problème pour l'organisme. Finalement, par la multitude d'expériences de biocompatibilité que l'on trouve dans la littérature, il est clairement

démontré que le DLC est un matériau biocompatible pouvant être utilisé chez l'être humain.

## CHAPITRE III

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre relate des différentes techniques utilisées dans le cadre de ce mémoire et de la méthodologie utilisée. Le substrat est tout d'abord défini et ensuite, le système de dépôt qui formera les couches est expliqué. Ultérieurement, les différents appareils de caractérisation sont présentés, soit la machine d'usure et de corrosion, le Dektak, le 'micro Scratch tester', le nanoindenteur ainsi que le MEB (microscopie électronique par balayage). Pour chacun de ces appareils, une description de la méthodologie de recherche est exposée.

#### 3.1 Substrat

Cette recherche se concentre sur le substrat d'acier inoxydable 316L (SS316L), qui s'apparente à l'acier inoxydable utilisé en biomédical, mais à un prix beaucoup plus abordable. La composition de l'acier inoxydable 316L est donnée au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Composition du SS316L

SS316L	
Composition	Proportion (%)
Fe	65
Cr	17
Ni	12
Mo	2.5
Mn	2
Si	1
P	0.045
S	0.03
C	0.03



### 3.2 Système de dépôt

Le système de dépôt est un r.f.-PECVD ('radio-frequency - Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition) représenté à la figure 3.1. Il crée un plasma radio fréquentiel de 13.56 MHz et contient une pompe primaire et turbomoléculaire. Plusieurs gaz peuvent être utilisés avec cet appareil avec entre autres le  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Il contient un porte échantillon au centre d'un diamètre de 20 cm.

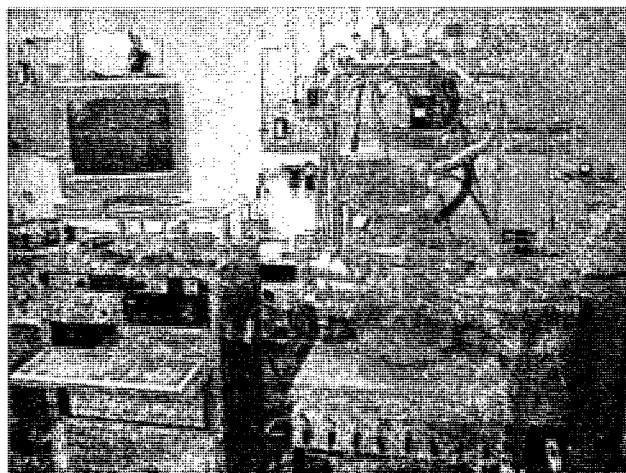


Figure 3.1 : Système de dépôt r.f.-PECVD

En soumettant les gaz présents à un champ électrique alternatif contrôlé par le générateur, le plasma ainsi formé dans la chambre devient actif tout en restant électriquement neutre. La source r.f. permet aux électrons de suivre les variations du champ électrique. Les chocs entre les molécules et électrons présents forment l'ionisation du gaz, créant une décharge lumineuse. On appelle le plasma froid, comme celui utilisé dans le cadre de ce mémoire, un plasma faiblement ionisé. Au niveau de la surface, on obtient une gravure alors que le plasma crée une espèce volatile

sur le substrat et un dépôt lorsque le plasma forme un film à la surface. La puissance elle, ou bias, sert à contrôler le nombre d'espèces réactives dans le plasma en modifiant sa dissociation.

Avant un dépôt, chacun des échantillons est tout d'abord poli. Durant les premiers mois du projet, les échantillons étaient polis manuellement en utilisant du papier à plusieurs rugosités, qui graduellement rendaient la surface de plus en plus lisse. Par la suite, le polissage s'est fait automatiquement à la machine pour obtenir une rugosité d'environ 5 nanomètres.

Ensuite, l'échantillon est nettoyé avant son introduction dans le système de dépôt. Le nettoyage est fait par un bain ultrason de 15 minutes dans le 1,1-dichloroéthylène, 5 minutes dans l'éthanol et 5 minutes dans l'acétone. Une autre méthode, en mettant le substrat en contact avec un mélange 1 :1 de HCl et H<sub>2</sub>O s'est révélée semblable au niveau des résultats.

L'échantillon est mis dans la chambre scellée et la pompe mécanique est allumée. À environ 100 mTorr, la pompe mécanique est transférée en arrière-plan de la pompe turbo-moléculaire, qui ouvre sa valve. La valve turbo-moléculaire permet de faire le vide dans la chambre après 30 à 60 minutes avec une pression d'environ  $10^{-6}$  mTorr. Un schéma du r.f.-PECVD est représenté à la figure 3.2.

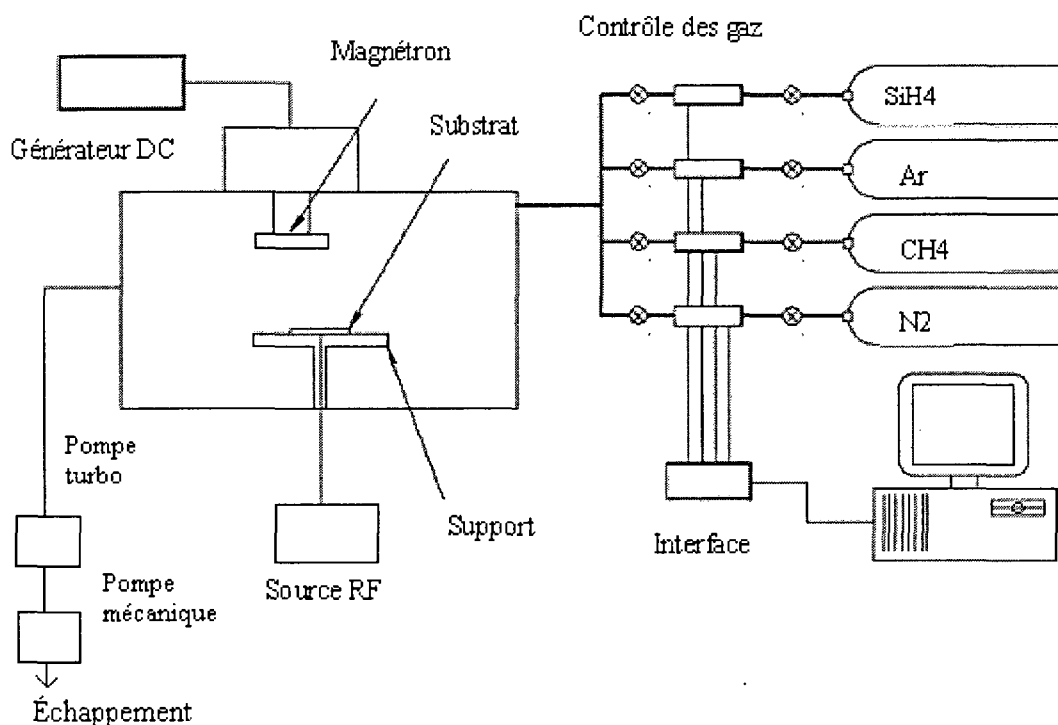


Figure 3.2 : Schéma du r.f.-PECVD

Par la suite, plusieurs paramètres de prétraitement ont été employés dont la nitruration à l'azote ( $V_B = -500V$ ) et le 'etching' ou gravure à l'argon ( $V_B = -800 V$ ) à une pression de 200 mTorr. La méthode initiale de prétraitement consistait en un nettoyage plasma à l'argon de 15 minutes suivi d'une période de nitruration (x) variant de une à huit heures. Par la suite, un dépôt constant de 30 minutes avec un mélange de 10 sccm Ar /40 sccm CH<sub>4</sub> à une pression de 100 mTorr et un bias de  $-300 V$ . Cette méthode résulte en un dépôt d'une couche de DLC d'environ 500 nanomètres (Snyders 2007). Entre chaque prétraitement ou dépôt de couches avec des gaz différents, le vide est refait dans la chambre. Le flux du nouveau mélange gazeux est ensuite introduit

jusqu'à l'atteinte de la pression désirée, soit 100 ou 200 mTorr. À ce moment, le plasma est allumé et le dépôt se fait à la surface. À la fin du protocole de dépôt, l'échantillon reste en chambre pendant 30 minutes avant d'être sorti.

Table 3.2 : Protocole de déposition initiale

Étapes	Pression (mTorr)	Mélange gazeux	Bias (V)	Temps	Nom de l'échantillon
Gravure	200	10 sccm Ar	-800	15 min.	SS
Nitruration	200	50 sccm N <sub>2</sub>	-500	1h à 8h	SS/N <sub>x</sub>
Dépôt DLC	100	10 sccm Ar/40 sccm CH <sub>4</sub>	-300	30 min.	SS/N <sub>x</sub> /DLC

Par la suite, plusieurs échantillons ont utilisé un intermédiaire entre le substrat et le DLC, par exemple du nitrure de silicium (SiN), pour optimiser l'adhérence du dépôt. À la fin de l'expérience, les substrats avec une interface SiN étaient prétraités avec une gravure d'un mélange égal d'argon et de d'hydrogène pendant 15 minutes. Ces variations suivent la nomenclature<sup>1</sup> qui suit :

Ex : SS/N4/DLC → Correspond à un échantillon standard d'acier inoxydable 316L qui a subi un prétraitement à l'argon de 15 minutes, une nitruration de 4h suivie d'un dépôt de DLC de 30 minutes à un bias de -300V, soit les conditions initiales.

Ex : SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 3.6) → Correspond à un échantillon standard d'acier inoxydable 316L qui a été prétraité à l'argon pendant 15 minutes. Ensuite, une couche intermédiaire de SiN a été déposée à un voltage de -400V suivi d'un dépôt de DLC à -500V avec un flot de silane de 3.6 sccm.

<sup>1</sup> L'utilisation de SS ou SS316L a la même signification comme seulement l'acier inoxydable 316L a été utilisé pour l'expérience.

### 3.3 Tests d'usure et de corrosion:

Les tests d'usure (ASTM G119-04) ont été performés sur un système de «ball-on-flat» (ASTM G133-05) fabriqué par Marwan Azzi, étudiant au doctorat à l'université McGill, photographié à la figure 3.3. Trois types de billes avec un diamètre de 4.76 mm ont été utilisées avec cette machine, soit en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en acier inoxydable (SS) et en polyéthylène (PE). Cette instrumentation permet de faire des tests en milieu sec et aqueux. De plus, plusieurs autres paramètres peuvent y être modifiés telles la force normale, la distance de l'usure et la vitesse de frottement. Dans le cadre de ce projet, l'usure de tous les tests s'est faite de façon réciproque sur une distance de 10 mm avec une vitesse de 0.01 m/s, soit à une fréquence de 1 Hz. Le nombre de cycles obtenus pour les tests étaient de 1800, ce qui équivaut à 30 minutes de frottement continu. La fréquence et le nombre de cycles sont calculés par un capteur lumière E3F2 et un récepteur digital métrique de marque PAX-1/8 DIN de la compagnie Red Lion.

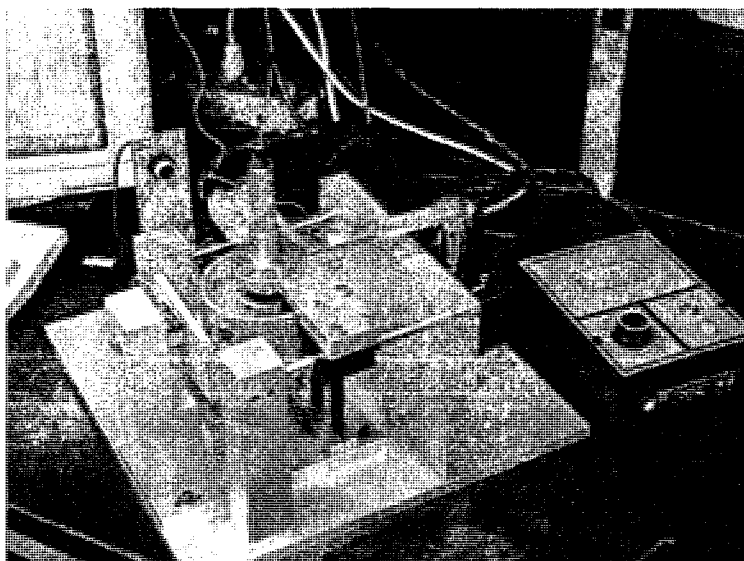


Figure 3.3 : Machine d'usure et de corrosion.

Pour les tests d'usure à sec, une force de 22.5 N a été utilisée. Par contre, pour les tests en milieu aqueux, une force de 10 N a été appliquée pour mieux détailler les événements de surface. La force normale est appliquée par un ressort compresseur et est calculée directement par le capteur de force SLB-50. De son côté, la force tangentielle est mesurée par le capteur de force MLP-25. Durant les tests, la force normale est gardée constante mais la force tangentielle est mesurée et enregistrée continuellement. La fréquence et le nombre de cycles sont aussi ajustés à 1 Hz pendant 30 minutes.

Le moteur DC, qui est joint à la barre de connection, crée un mouvement réciproque et linéaire de la bille, qui frotte sur l'échantillon, démontré à la figure 3.4 (Azzi 2007). La friction est constamment enregistrée et les informations sont extraites en fichier Excel et converties en coefficient de friction par rapport aux nombres de cycles. Le coefficient de friction est calculé en divisant la friction par la force normale, et ce à tout moment pendant l'expérience.

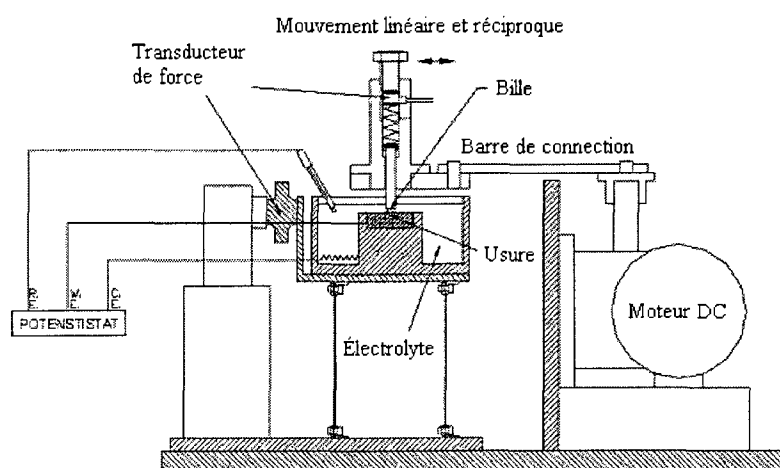


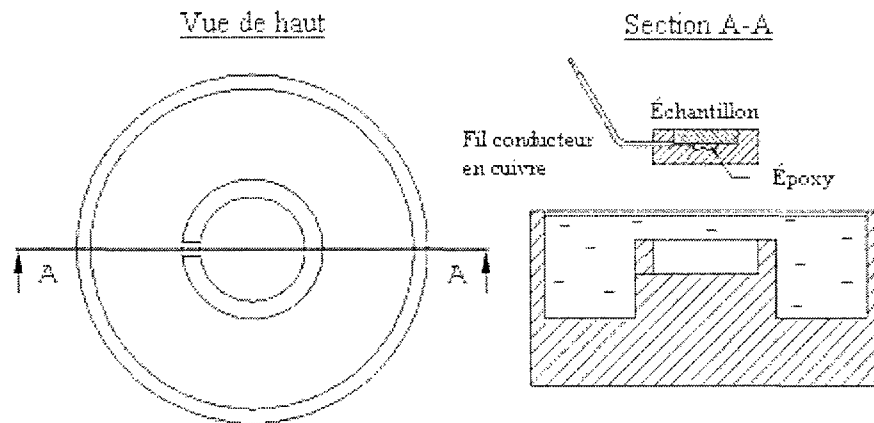
Figure 3.4 : Schéma de l'appareil d'usure et de corrosion (Modifié : Azzi 2007).

Pour les tests à sec, l'échantillon est placé sur une plateforme métallique et fixé par compression par un anneau de métal qui s'y joint par trois vis. Les échantillons ont besoin d'avoir une dimension se rapprochant d'un carré de 17 mm de côté pour être compatible à ce système.

Pour les tests en milieu aqueux, deux techniques ont été utilisées pour placer l'échantillon, schématisées à la figure 3.5. La première connecte l'échantillon à un fil de cuivre par une pâte d'époxy conducteur en argent et monté sur de la résine Tecknovit 4004. Le fil est tout d'abord installé sur la face postérieure de la surface à tester et stabilisé par l'époxy qui prend quatre heures à se solidifier. Ensuite, la résine est ajoutée sur cette même face postérieure laissant dépasser un surplus du fil de cuivre. Le moule à résine étant prédéterminé pour être compatible à la machine d'usure, l'échantillon devient alors monté sur un cylindre de 31 mm de diamètre et d'une hauteur de 14 mm.

La deuxième technique, qui reflète l'évolution de la machine, n'a plus besoin de monter les échantillons en s'ajustant directement à la machine par une force de compression. L'échantillon est alors placé au centre de la plateforme entre l'O-ring et le trou qui lui permettra le contact avec la solution. À sa face postérieure, l'électrode de cuivre, qui constitue un cercle de 20 mm de diamètre, y est automatiquement en contact en le pressant à l'échantillon et le fixant par quatre vis au système complet. Dans ces tests, une solution de Ringer est mise en contact avec l'échantillon juste avant le début du test d'usure. La solution est produite à partir des concentrations de produits suivants : 9.0 g/L NaCl, 0.4 g/L KCl, 0.17 g/L CaCl<sub>2</sub> et 2.1 g/L NaHCO<sub>3</sub> dans un litre d'eau distillée. Cette préparation est mélangée sur place avant les expériences.

A)



B)

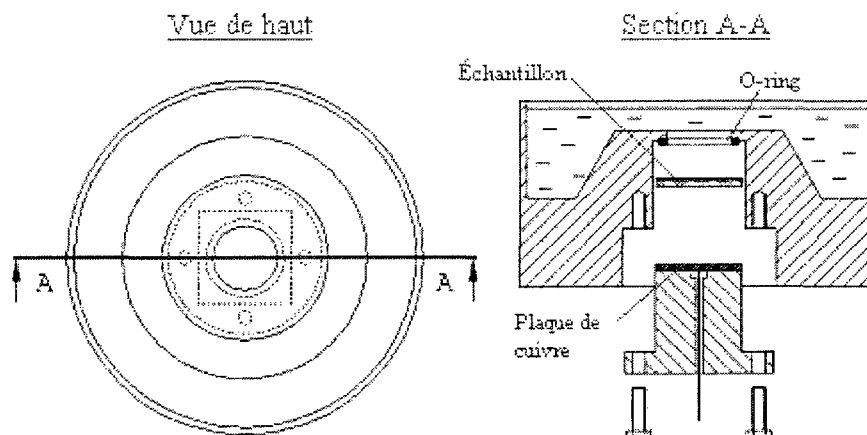


Figure 3.5: Schéma des différents mécanismes d'implantation de l'échantillon. A) model initial où l'échantillon doit être monté. B) nouveau modèle où l'échantillon est maintenu par pression. Modifié : Azzi 2007.

Finalement, la bille utilisée est pesée avant et après l'expérience pour mesurer le volume usé induit par l'usure. Une balance numérique (Sartorius BP1105) à 4 chiffres après la virgule est utilisée pour prendre les mesures. Il est important de garder la bille propre pour ne pas augmenter le poids par des saletés de l'environnement ou des doigts.



L'objectif des tests en solution Ringer est de bien caractériser la corrosion de l'échantillon avant, pendant et après l'usure. De cette façon, l'échantillon sert d'électrode et son potentiel est contrôlé par Autolab PGSTAT30 Potentiostat. Deux autres électrodes sont implantées dans la solution, soit un électrode de référence standard calomel SCE (+241 mV de l'électrode hydrogène standard) et d'un contre électrode qui est constitué d'un fil de platine.

Les trois tests de corrosion mesurés avec le Potentiostat (ASTM G59-97, 2003) au cours de ce projet sont le potentiel libre, l'impédance et le potentiel de piqure. Le potentiel de piqure nécessite un agencement différent de celui décrit précédemment et sera expliqué sous peu. Pour les tests impliquant l'usure en milieu aqueux, le potentiel libre et l'impédance sont mesurés selon les procédures suivantes :

- 1- Mesure du potentiel libre (OCP) avant l'usure (Durée de 1h)
- 2- Mesure de l'impédance avant (EIS) l'usure (Durée de 20 minutes)
- 3- Mesure du potentiel libre à l'usure (Les mesures commencent 2 minutes avant le début, durant les 30 minutes d'usure et pour les 30 minutes subséquentes)
- 4- Mesure de l'impédance après l'usure (Durée de 20 minutes)

L'analyse du potentiel libre se fait de plusieurs façons. Tout d'abord, la valeur de celui-ci détermine sa prédisposition à la corrosion ou non. Cette mesure est relative et non absolue, car un élément avec un potentiel plus faible qu'un autre sera celui qui subira la corrosion si les deux sont mis en contact. Ensuite, les mesures au début du mécanisme d'usure permettent souvent d'observer une chute dramatique du potentiel qui

correspond à la perte du revêtement à la surface. On observe généralement un plateau qui s'en suit. Celui-ci représente le potentiel du métal qui est maintenant en contact avec la solution. Les oscillations de ce plateau reflètent la formation incomplète de la couche protectrice d'oxyde qui est brisée à chaque passage de la bille. À l'arrêt du frottement, on constate une régénération de la couche d'oxyde qui ramène le potentiel vers le haut, comme démontrée à la figure 3.6.

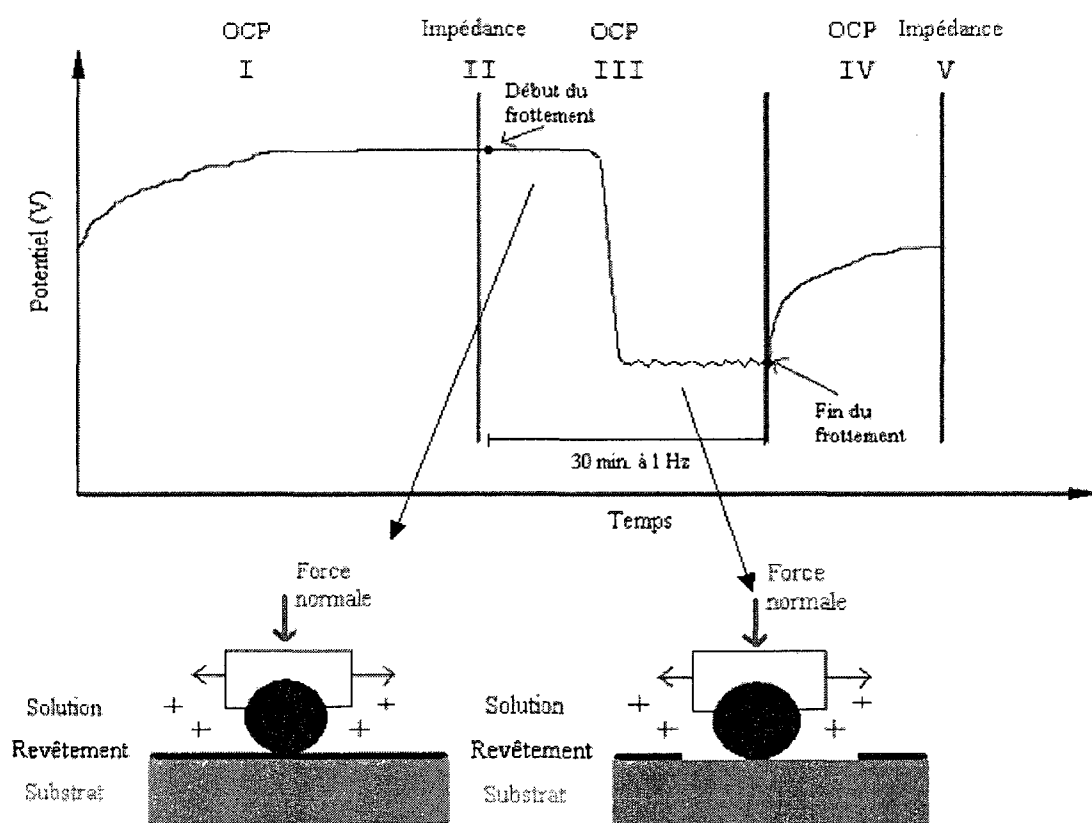


Figure 3.6 : Chronologie des tests électrochimiques et représentation du potentiel.

L'impédance est le comportement électrochimique de la surface en contact avec la solution. Le test est fait avant et après l'usure en mesurant 60 points entre la fréquence de  $10^{-2}$  Hz et  $10^5$  Hz. Le voltage de perturbation est fixé à 10 mV et le modèle de Randel ( $R_1(Q_1R_2)$ ) ou double Randel ( $R_1(Q_1R_2)(Q_2R_3)$ ) sont utilisés pour modéliser les spectres Nyquist et Bode avec Autolab. Le diamètre du cercle Nyquist (Ohm) représente la résistance au transfert de charges du matériau, ce qui représente sa résistance à la corrosion. Pour être comparable, cette mesure est multipliée par l'aire à la surface. Au contraire, la capacitance doit être divisée par l'aire pour être standard. Pour le spectre de Bode, on obtient une courbe de la longueur du vecteur ( $z$ ) sur la fréquence et une autre de l'angle ( $\Phi$ ) sur la fréquence.

Le test de piqure est utilisé de façon individuel sans usure par son altération de la surface. Il détermine la résistance à la corrosion par piqure. La cellule de corrosion représente l'échantillon qui est placé au milieu externe d'un demi-cylindre en Teflon (figure 3.7), sur sa face plate, où se trouve un trou qui le met en contact avec l'intérieur du contenant. Un O-ring sépare les deux pour garder l'étanchéité du système. Avec 4 vis, l'échantillon est pressé à sa position par une plaque de compression en plastique venant de l'extérieur. Entre les deux, une plaque de cuivre est installée pour former l'électrode actif. Par la suite, la solution Ringer est versée dans le demi-cylindre ( $V = 150$  ml) par son ouverture au-dessus et devient en contact avec l'échantillon par le trou au milieu. Le trou a un diamètre de 12 mm pour une aire de  $1.13 \text{ cm}^2$ . Les mêmes trois électrodes des autres tests électrochimique sont utilisés, soit l'électrode de référence et le

contre-électrode qui baignent dans la solution à l'intérieur du demi cylindre ainsi que l'électrode active qui est connectée à l'échantillon par la plaque de cuivre.

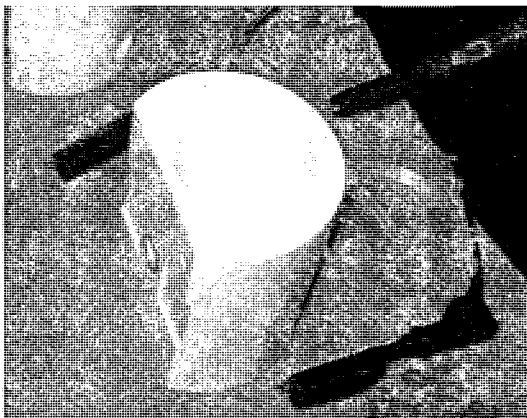


Figure 3.7 : Photo du demi-cylindre de Téflon pour le test de piqûre.

Avant un test de piqûre, un test d'OCP est fait pendant une heure. Par mesure standard, on soustrait ensuite 50 mV au potentiel libre final, qui est stable. Cette valeur devient le potentiel initial au test de piqûre et augmente à  $0.001 \text{ Vs}^{-1}$  jusqu'à l'atteinte d'un courant de  $0.001 \text{ Acm}^{-2}$  où il est inversé. Le potentiel de piqûre ( $E_p$ ) ainsi que le courant de passivation ( $i_p$ ) sont mesurés pour chacun des échantillons. Une troisième mesure, le courant à la jonction des pentes cathodiques et anodiques de Tafel est le courant de corrosion ( $i_c$ ).

### 3.3 Dektak

Le profilomètre Sloan Dektak 3030ST caractérise la trace d'usure d'un échantillon par une analyse de la topographie de surface. On doit tout d'abord placer l'échantillon sur la plateforme dans la direction voulue, soit dans notre cas, perpendiculairement à la trace. Ensuite, en utilisant les paramètres de base de la machine, cinq mesures sont prises à des endroits différents de la trace, donnant le diamètre du trou, sa profondeur, son aire ainsi que l'ondulation de la surface aux extrémités. Le volume usé est obtenu en multipliant la moyenne des cinq mesures de l'aire de la trace fois la longueur de la trace, soit 10 mm. Le coefficient d'usure (W) correspond alors à :

$$W = V/(XF) \text{ (m}^3\text{/m-N)}$$

Dans cette équation, V représente le volume usé, F la force (22.5 N à sec et 10N en solution) et X la distance d'usure. L'usure est faite de façon réciproque sur une distance de 10 mm, à 0.01 m/s et à 1Hz pendant 30 minutes.

Le Dektak permet aussi une analyse grossière de la façon dont l'échantillon s'est usé en regardant la topographie de la trace au fond et en périphérie. On peut surtout y déceler quelle bille s'y est frottée par la forme du trou. Une forme plate au fond représente une bille de polyéthylène qui s'est usée en même temps tandis qu'une courbe ronde avec un point clairement plus bas que les autres représente une bille qui s'est peu ou pas usée, comme le fait le plus souvent l'alumine.

### 3.4 Micro Scratch Tester

Le Micro Scratch Tester est un produit de la compagnie CSEM (Neuchâtel, Suisse) qui mesure l'adhérence de la couche sur le substrat. Il est équipé d'un détecteur d'émission acoustique (sensibilité = 7) et d'une caméra CCD. Le détecteur et la caméra sont branchés à un ordinateur principal et servent à reconnaître la charge critique ( $L_c$ ). La marque est produite par un indenteur Rockwell-C d'un radius de 200  $\mu\text{m}$ . L'échantillon, qui est placé sur une table mécanique est alors parcouru par l'indenteur qui laisse une marque de 10 mm avec une force qui augmente linéairement à partir de 0 N à une vitesse de 10 N  $\text{min}^{-1}$ . Pour chaque échantillon, cinq tests ont été faits et la moyenne a été rapportée. L'adhérence est définie par la charge critique qui représente la charge à laquelle la couche est séparée du substrat.

### 3.5 Nanoindenteur

Un Hysitron Triboindenter avec un indenteur de type Berkovich ISO 14577-1 a été utilisé pour calculer la dureté et le module de Young. Les forces de déplacements sont analysées par la méthode d'Olivier-Pharr par le logiciel de Hysitron. Avec des forces variant de 100 à 10 000  $\mu\text{N}$  et une profondeur de pénétration de 0 à 300 nm, 100 mesures ont été faites sur chaque échantillon pour obtenir la mesure de dureté et du module de Young.

### **3.6 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Il est utilisé pour imager les échantillons après les tests précédents. Le voltage d'accélération varie entre 10 et 20 KV et le détecteur d'électron secondaire a été utilisé pour toutes les images. Après avoir placé l'échantillon, la chambre est fermée et le vide est créé à  $3 \times 10^{-6}$  Pa. Les photos sont alors prises par rapport aux endroits d'intérêt, surtout les points de cassure et aux alentours de la trace d'usure.

Par EDX, la composition de surface est déterminée aux endroits d'intérêt. La collection se fait pendant 10 secondes et ensuite avec l'option 'Peak ID', la composition de surface est déterminée. Ce mécanisme implique que les électrons bombardent la surface, qui émet ensuite des rayons-X caractéristiques. L'énergie de ces rayons-X est alors détectée et rapportée sur un spectre. Ce spectre montre l'intensité par rapport à l'énergie électronique.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS

Les résultats les plus pertinents sont présentés dans cette section en ordre chronologique de leur obtention. On y retrouve d'abord des couches de DLC avec différents temps de nitruration, méthodologie de nitruration ainsi que différentes rugosités de substrat. Le coefficient d'usure ainsi que la charge critique sont les valeurs qui ressortent de cette partie, servant de référence pour les travaux suivants.

Plusieurs conditions de préparation et de dépôt ont été altérées pour obtenir la meilleure déposition possible. La technique de nitruration, la rugosité et le nettoyage du substrat sont les éléments clés des conditions de préparation tandis que la variation du taux de dépôt, le bias et la température caractérisent le dépôt même.

Les résultats en milieu aqueux sont ensuite obtenus pour les différents échantillons avec le potentiel libre et la résistance à la polarisation qui sont présentés. Par la suite, l'analyse des échantillons avec interface est faite avec la charge critique, le coefficient de friction et toutes les mesures électrochimiques pour chaque variante. Ces résultats sont comparés aux tests initiaux mais aussi observables avec le MEB, donnant une autre perspective de la trace d'usure laissée par la bille. Il faut noter que les résultats principaux sont représentés dans ce chapitre mais que d'autres résultats complémentaires sont disponibles dans l'annexe.



#### 4.1 Substrat et couche DLC

Tableau 4.1 : Caractéristiques mécaniques des échantillons à base d'acier inoxydable avec différents temps de nitruration.

Échantillons	Dureté (GPa)	Modulus de Young (GPa)
SS	6	220
SS/N <sub>2</sub> (1h)	14	220
SS/N <sub>2</sub> (1h)/DLC	18	140
SS/N <sub>2</sub> (3h)	15	220
SS/N <sub>2</sub> (3h)/DLC	18	140
SS/N <sub>2</sub> (5h)	16	220
SS/N <sub>2</sub> (5h)/DLC	16	140
SS/N <sub>2</sub> (8h)	14	220
SS/N <sub>2</sub> (8h)/DLC	18	140

Le tableau 4.1 (marge d'erreur < 5%) démontre l'augmentation significative de la dureté lors de la nitruration du substrat d'acier inoxydable (SS). Le module de Young n'est pas affecté par la nitruration et est le même pour tous les échantillons sans DLC, soit 220 GPa et le même pour tous les échantillons avec le DLC, soit 140 GPa. Pour les substrats avec le DLC, la couche représente une épaisseur de 0.5  $\mu\text{m}$ . La figure 4.1 démontre l'adhésion de la couche de DLC sur le substrat par rapport au temps de nitruration. Sans nitruration, on peut observer la délamination de la couche en quelques heures et la charge critique est nulle. Entre 0 et 3 heures, la couche augmente sa charge critique jusqu'à environ 6 N. Ensuite, on démontre la formation d'un plateau vers la 3<sup>e</sup> heure de nitruration où l'ajout de temps ne fait plus de différence marquante sur l'adhérence du DLC.

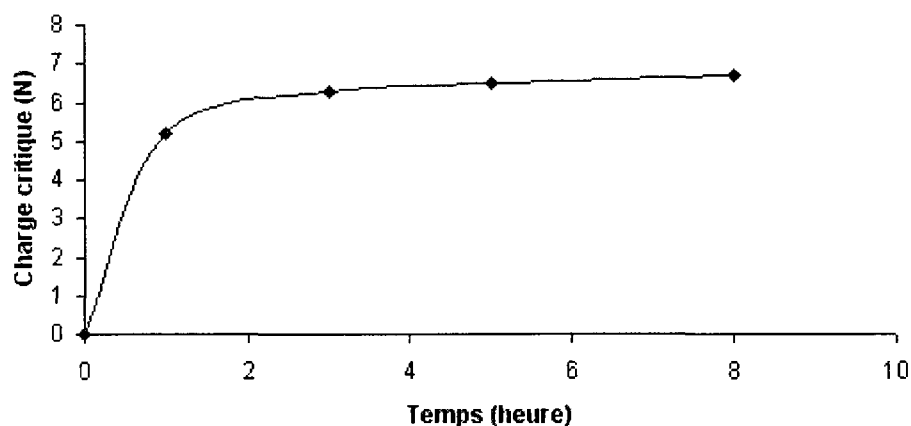


Figure 4.1: Charge critique par rapport au temps de nitruration des échantillons en DLC.

Tableau 4.2 : Effet de l'ajout d'hydrogène durant la nitruration et du changement de rugosité du substrat sur la charge critique.

	Condition	Charge Critique (N)
Nitruration $N_2+H_2$	$N_2$ (=60 sccm)	0
	$H_2$ (=50 sccm)	
	$N_2$ (=60 sccm)	0
	$H_2$ (=15 sccm)	
	$N_2$ (=60 sccm)	5.27
	$H_2$ (=5 sccm)	
	$N_2$ (=60 sccm)	5.35
	$H_2$ (=1 sccm)	
Rugosité	Grid 400	6.17
	Grid 2400	6.74
	Grid 4000	7.49

La tableau 4.2 démontre l'effet négatif sur la charge critique de l'ajout d'hydrogène durant la nitruration. Par contre, la diminution de la rugosité du substrat a tendance à légèrement augmenter l'adhésion de la couche. Pour les biens de la

préparation du substrat, la comparaison des deux méthodes de nettoyage détaillées au chapitre précédent démontre qu'il n'y a pas de différence entre celles-ci sur les propriétés de surface des échantillons.

De plus, on ne peut conclure d'un effet de la variation croissante ou décroissante du taux de déposition du méthane ou du bias durant le dépôt sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. Par contre, ces échantillons avec une variation croissante et décroissante résultent en une adhésion inférieure du DLC au substrat par rapport à un du taux de déposition et à un bias (-500 V) constant lors du dépôt. Avec les conditions de déposition optimisées pour l'adhésion, les tests d'usure à sec ont été performés avec le ball-on-flat. Après avoir calculé le volume usé par Dektak, les coefficients d'usure sont représentés à la figure 4.2 sous forme logarithmique. Il est important de noter que l'usure due à la bille de polyéthylène est trop faible pour être représentée. Les échantillons avec DLC démontrent un coefficient d'usure de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$  à comparer à ceux sans DLC qui se retrouvent aux environs de  $10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ .

Pour chacun des échantillons, le coefficient de friction (CF) a été enregistré tout au long de l'usure. Avec la bille d'alumine, les substrats sans DLC démontrent un CF d'environ 0.2 mais qui baisse par la suite à presque 0.1 pour le temps restant. Pour les échantillons avec DLC, le CF reste relativement stable à environ 0.1 du début à la fin. Avec la bille d'acier inoxydable, le CF de tous les échantillons est entre 0.10 et 0.15 et on peut observer une légère tendance à la baisse entre les premières et les dernières minutes du test. Pour les billes de polyéthylène, on ne peut tirer de différences

significatives entre les différents échantillons. Le CF est légèrement plus élevé qu'avec les autres billes oscillant entre 0.17 et 0.24.

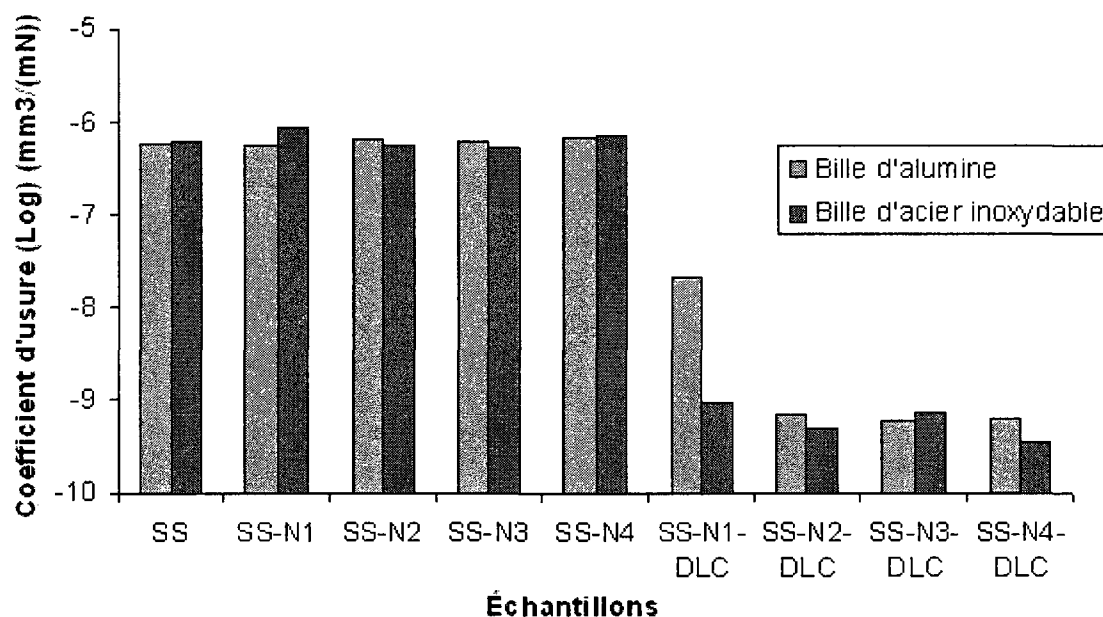
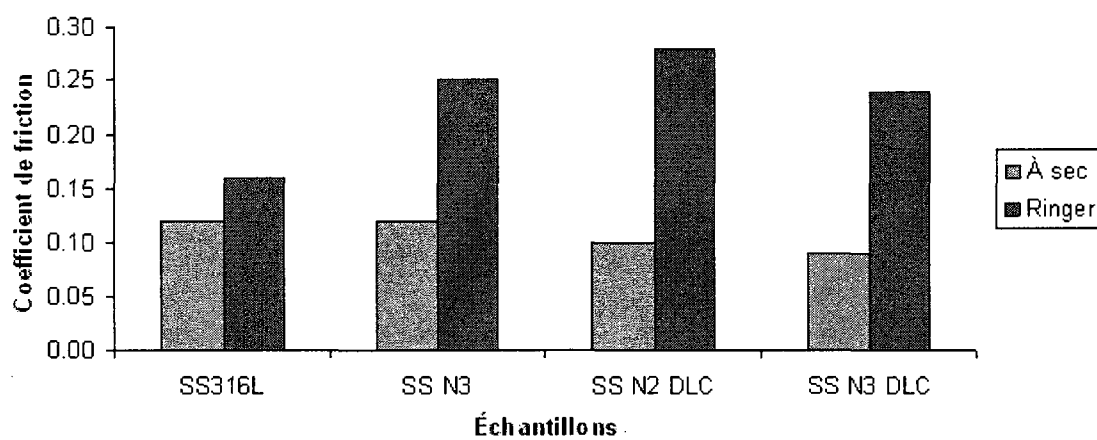


Figure 4.2 : Coefficient d'usure à sec sous forme logarithmique.

Les coefficients de friction ont aussi été obtenus par le test d'usure en milieu aqueux. Avec la bille d'alumine, les coefficients sont deux fois plus élevés pour tous les échantillons testés (0.25) à part le substrat d'acier inoxydable (0.16) sans modification, qui est tout de même supérieur au milieu sec. Par contre, avec la bille de polyéthylène, les échantillons sans DLC (0.03) obtiennent un CF nettement inférieur dans un milieu aqueux tandis que la variation pour les échantillons avec DLC (0.15) est légèrement inférieure dans ce milieu. Une représentation des coefficients de friction à sec et en usure avec les billes d'alumine et de polyéthylène est représentée à la page suivante par la figure 4.3.

A)



B)

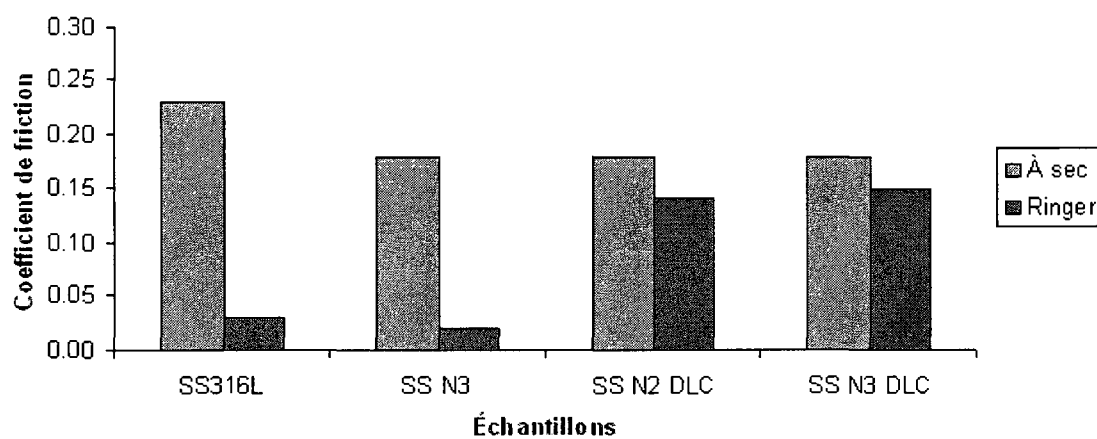


Figure 4.3: Représentation des tendances du coefficient de friction à sec et en solution sous une bille d'alumine (A) et de polyéthylène (B).

Les mesures électrochimiques sans usure démontrent que les échantillons avec du DLC ont un potentiel libre (OCP) entre 0.08 Volts et 0.15 Volts tandis que les échantillons d'acier inoxydable avec ou sans nitruration ont un potentiel plus faible. Le potentiel de 'pitting' est aussi meilleur avec le DLC avec des mesures supérieures à 1.2 Volts à comparer aux autres qui tendent vers 0.4 Volts. La figure 4.4 démontre la résistance à la polarisation des échantillons testés.

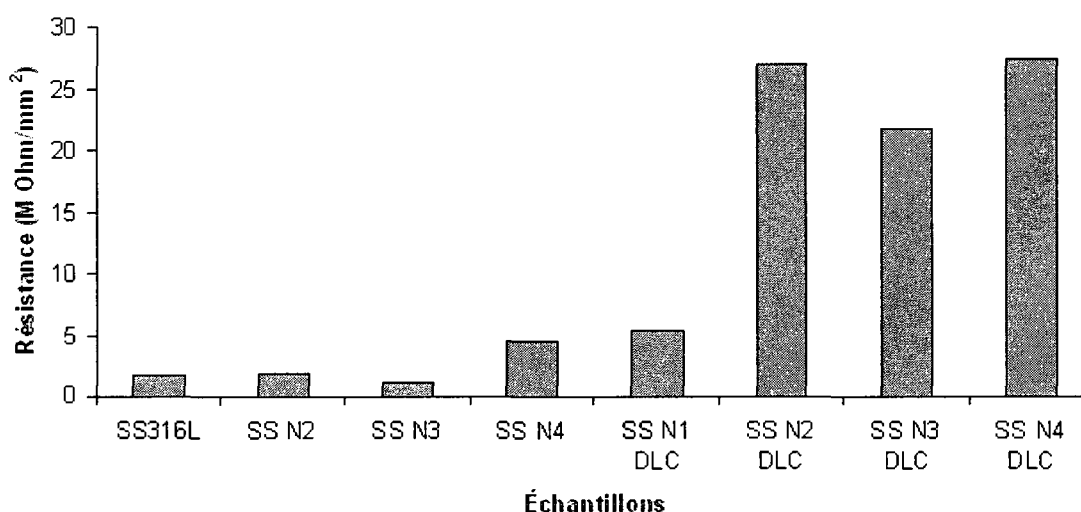


Figure 4.4: Résistance à la polarisation des échantillons avec et sans DLC.

Malgré les résultats supérieurs des échantillons avec DLC aux tests électrochimiques, ces mêmes tests durant l'usure sont quelque peu différents. On peut observer le bris de la couche protectrice très tôt lors de l'usure et ensuite voir le potentiel négatif de chacun des quatre échantillons comme démontré à la figure 4.5 et 4.6 avec respectivement la bille d'alumine et de polyéthylène.

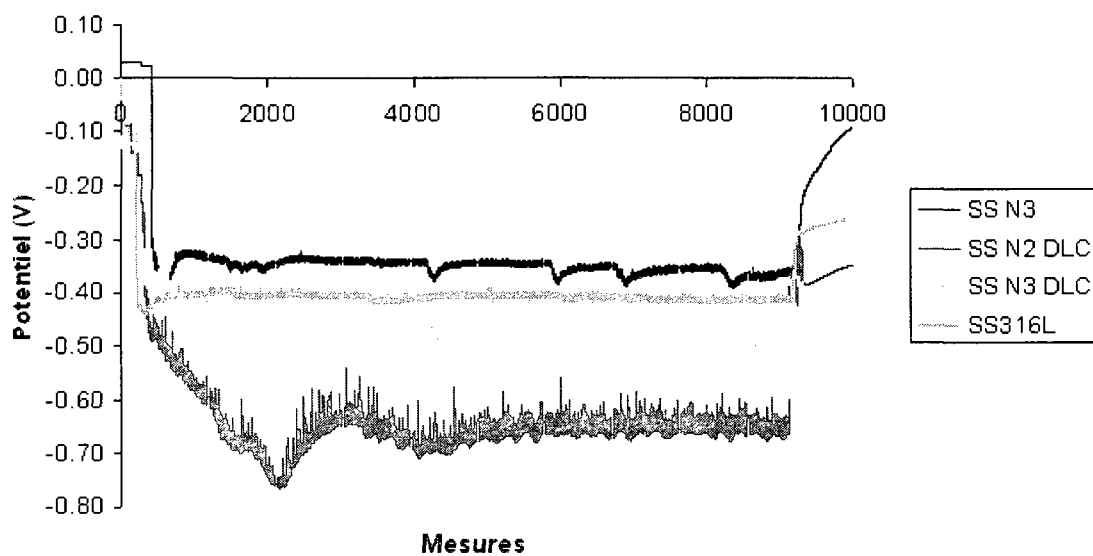


Figure 4.5: Potentiel OCP durant l'usure avec la bille d'alumine.

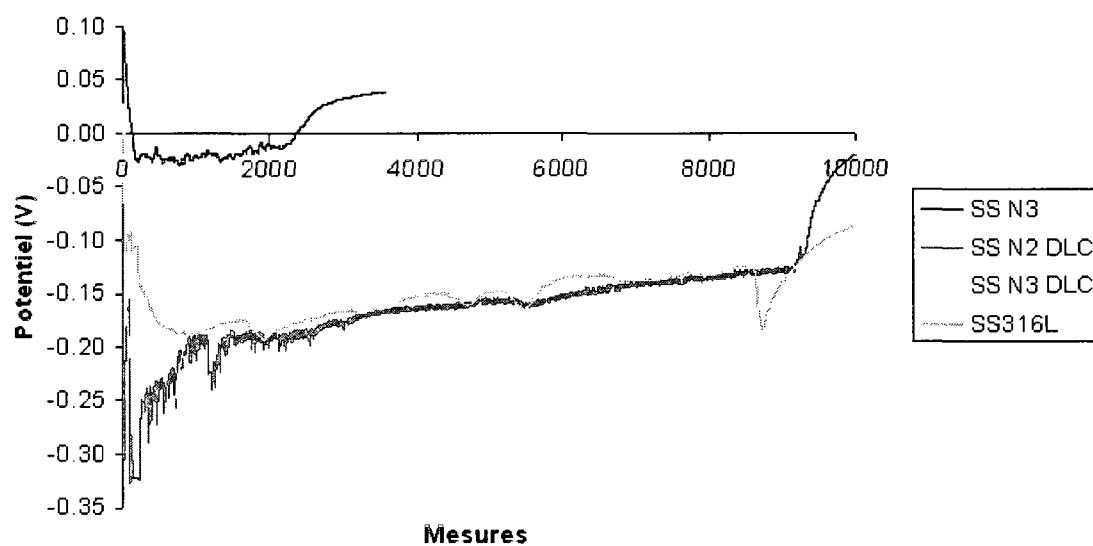


Figure 4.6: Potentiel OCP durant l'usure avec la bille de polyéthylène.

#### 4.2 Échantillons avec interface :

Pour améliorer les résultats d'usure en solution, le projet s'est par la suite dirigé vers l'introduction de couches intermédiaires qui semblaient de plus en plus propices à une augmentation des propriétés mécaniques et électrochimiques par rapport aux tests sans interface. On y retrouve des interfaces de silicium, de carbone et d'azote comme démontrées au tableau 4.3. Les charges critiques sont supérieures aux valeurs précédentes mais on peut surtout constater que certaines interfaces permettent à l'échantillon de mieux supporter des forces allant jusqu'à 20 N. À cette force, l'observation subjective de la couche donne une idée de l'état de la surface où excellent signifie aucun défaut visible et mauvais, une délamination totale de la couche. De ceux-ci, l'échantillon de SS/SiN/DLC démontre une charge critique élevée ainsi que la meilleure performance jusqu'à 20 N en plus de rester une interface simple.

Tableau 4.3 : Investigation de différentes interfaces entre l'acier inoxydable et le DLC par rapport à la charge critique et la qualité de la surface jusqu'à 20 N.

Interfaces	Charge critique (N)	Observation à 20 N
SS/a-Si/DLC	7.05	Bien
SS/a-Si/SiN/DLC	6.9	Acceptable
SS/a-Si/SiN/SiC/DLC	6.4	Acceptable
SS/a-Si/SiC/DLC	7.13	Bien
SS/SiN/DLC	8.58	Excellent
SS/SiN/SiC/DLC	9.86	Acceptable
SS/SiC/DLC	9.01	Mauvais
SS/SiCN/DLC	9.39	Acceptable
SS/SiN/SiCN/DLC	8.59	Bien
SS-N <sub>2</sub> (3h)/SiN/DLC	0	Mauvais



En se basant sur l'échantillon de SS/SiN/DLC, quelques paramètres ont été altérés pour optimiser ce modèle. En gardant un taux constant de silane à 6.6 sccm, l'ajout d'azote et d'argon en quantité variée a permis de trouver le meilleur mélange. Celui-ci consiste à 10 sccm d'azote et de 20 sccm d'argon pour un dépôt de 10 minutes donnant une charge critique de 10.7 N. Suivant ces paramètres, le bias a été modifié pour le dépôt de la couche intermédiaire entre -200 V et -500 V. La charge critique la plus élevée a été obtenue à -400 V à 9.56 N avec un coefficient de friction de 0.05 à sec et un stress interne minimum de 1.05 GPa. Pour les différents bias, la dureté reste généralement stable à environ 18 GPa avec un module réduit d'environ 150 GPa.

Ensuite, le DLC a été déposé en testant l'ajout de silane entre 3.6 et 9.6 sccm. La charge critique la plus élevée a été obtenue à 3.6 sccm résultant à 9.57 N. De façon croissante avec l'ajout de silane, le stress interne passe de 1.38 à 1.25 GPa et la dureté maximal est atteinte à 5.6 sccm à 17 GPa. Le module réduit est de 145 GPa pour tous. En dernier lieu, la différence dans le bias de déposition du Si/DLC a été investiguée entre -400 V et -800 V. La charge critique maximale a été obtenue à -500 V et les coefficients de friction à sec sont de 0.09 à 0.15. L'épaisseur des couches avoisinent 1  $\mu\text{m}$  et avec un bias de -400 V à -800 V, il en résulte un stress interne de 1.5 à 1.2 GPa, une dureté de 16 à 14.5 GPa et un module réduit de 145 à 120 GPa respectivement.

La caractérisation de l'usure et de la corrosion des échantillons avec interface de SiN démontre clairement leur supériorité face au SS316L à la figure 4.7. Les mesures du potentiel libre pour l'échantillon de SS316L/SiN/SiDLC (3.6 sccm, -500V) restent stables pendant l'usure à un potentiel supérieur au SS316L. À la fin de l'usure, le

potentiel augmente pour l'acier inoxydable à cause de la reformation de la couche d'oxyde. Pour l'autre échantillon, la variation à la fin représente un artéfact expérimental. De plus, les courbes de Nyquist augmentent de trois ordres de grandeur en rajoutant l'interface, augmentant ainsi la résistance à la polarisation. Finalement, pour certains échantillons avec le SiN, on retrouve presque qu'aucune différence d'impédance après le test, ce qui signifie que l'échantillon n'a pas été endommagé.

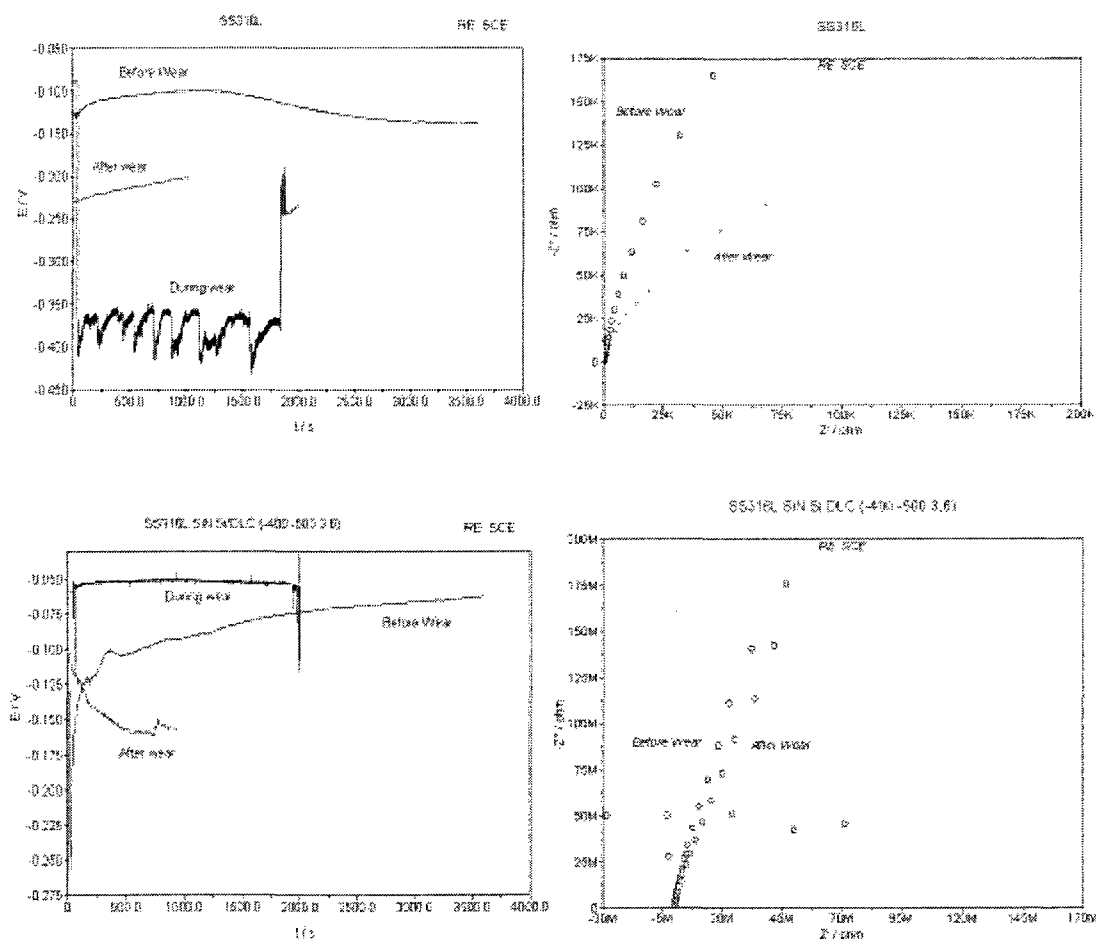


Figure 4.7: OCP et Nyquist pour l'échantillon de SS316L (haut) et celui avec interface en silicium (bas).

Le tableau 4.4 résume les données du potentiel libre ou ‘Open Circuit Potential’ (OCP) avant, pendant et après l’usure pour les échantillons les plus pertinents et commente les changements entre les mesures Nyquist prises avant et après l’usure. La variation des résultats de Nyquist sont déterminés étant soit non significatif, significatif ou très important. Non significatif équivaut à la même courbe autant avant qu’après, significatif démontre un changement d’un ordre de magnitude et très important relate d’un changement de plusieurs ordres de magnitude. Les trois échantillons avec les résultats les plus intéressants sont surlignés.

Tableau 4.4 : Résultats électrochimiques des échantillons.

Échantillons	OCP (V)			Changement Nyquist
	Avant	Pendant	Après	Avant à Après
SS316L	-0.125	-0.38	-0.2	Significatif
SS316L/N <sub>2</sub> (3h)/DLC	0.2	-0.5	-0.6	Significatif
SS316L/SiN	-0.2	-0.7	-0.28	Très important
SS316L/SiN/DLC(-500V)	-0.175	-0.07	-0.125	Non significatif
SS316L/SiN/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =3.6 sccm, -500V)	-0.06	-0.05	-0.15	Non significatif
SS316L/SiN/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =5.6 sccm, -500V)	-0.1	-0.72	-0.3	Très important
SS316L/SiN/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =9.6 sccm, -500V)	-0.15	-0.28 -0.58	-0.3	Très important
SS316L/SiN/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =3.6 sccm, -800V)	-0.11	-0.2	-0.21	Très important
SS316L/SiN(NH <sub>3</sub> @85°C)/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =3.6 sccm, -500V)	0.2	-0.72	-	Très important
SS316L/SiN(NH <sub>3</sub> @250°C)/DLC+ Si (SiH <sub>4</sub> =3.6 sccm, -500V)	-0.02	-0.03 -0.2	-	Significatif

Le graphique de l'OCP des échantillons avec nitrure de silicium pendant le test d'usure est représenté à la figure 4.8. On peut observer la différence entre les différents échantillons par rapport à l'acier inoxydable 316L. Pour ceux qui n'ont pas subi une destruction majeure de leur revêtement, le potentiel libre est plus élevé que le SS316L mais surtout stable même pendant l'usure. Par contre, quand la couche est perforée, le potentiel libre devient plus faible que le SS316L comme le démontre l'échantillon SS/SiN (-400) et SS/SiN/SiDLC (-400, -500, 5.6). La raison de cette baisse de potentiel sous celui de l'acier inoxydable reste mal connue.

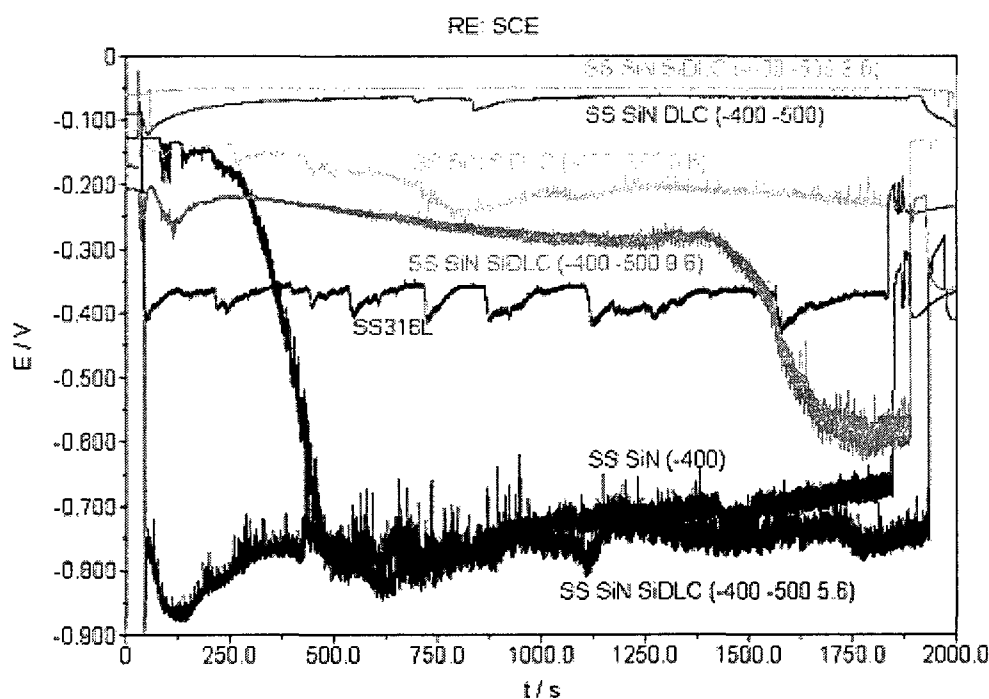


Figure 4.8 : Potentiel libre des échantillons avec interface de nitrure de silicium

Les échantillons où la nitruration se fait à partir du  $\text{NH}_3$  à  $85^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  sont représentés à la figure 4.9 par leur particularité. On peut apercevoir l'échantillon à  $85^\circ\text{C}$

qui diminue constamment jusqu'à environ  $-0.72$  V durant l'usure où il reste ensuite stable. Pour l'échantillon à  $250^{\circ}\text{C}$ , le test d'usure démontre l'OCP le plus élevé à  $-0.03\text{V}$  jusqu'au trois-quarts du test où il descend tranquillement à  $-0.2\text{V}$ .

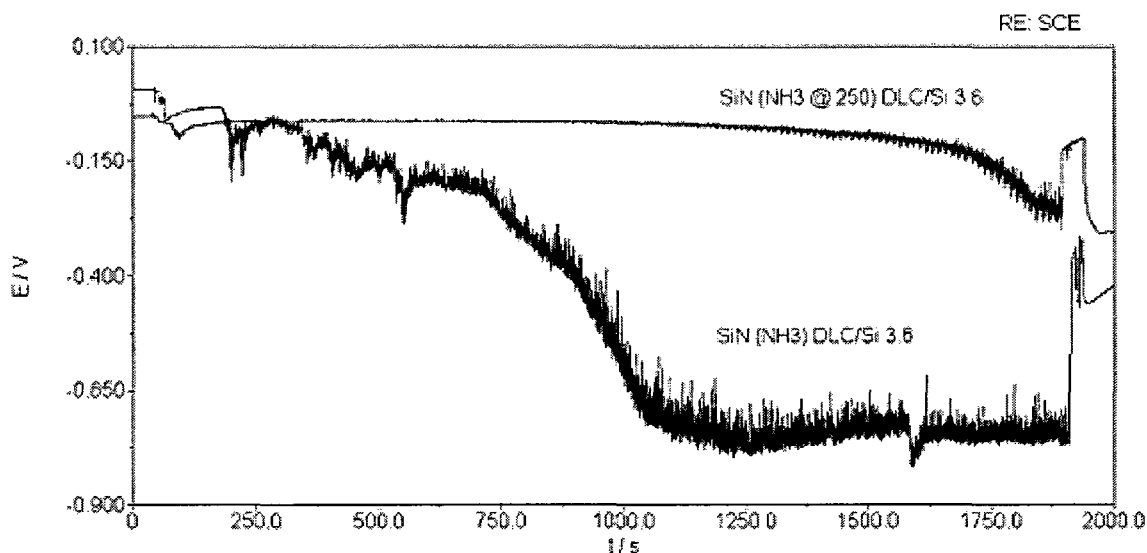


Figure 4.9: OCP des échantillons avec  $\text{NH}_3$  à  $250^{\circ}\text{C}$  et  $85^{\circ}\text{C}$ .

Les changements de courbes de Nyquist sont directement associés à la qualité de surface observée sur le MEB. De cette façon, les résultats avec un changement très important des valeurs Nyquist avant et après démontrent une délamination totale de la couche tandis qu'à son opposé, une différence non-significative montre seulement quelques défauts de surface. Sur la figure 4.10, on observe cette différence avec l'échantillon d'acier inoxydable comparé à l'échantillon SS316L/SiN/DLC+Si ( $\text{SiH}_4=3.6$  sccm,  $-500\text{V}$ ). On peut alors conclure que l'échantillon d'acier inoxydable a été affecté par l'usure au contraire de l'autre échantillon qui lui a résisté.

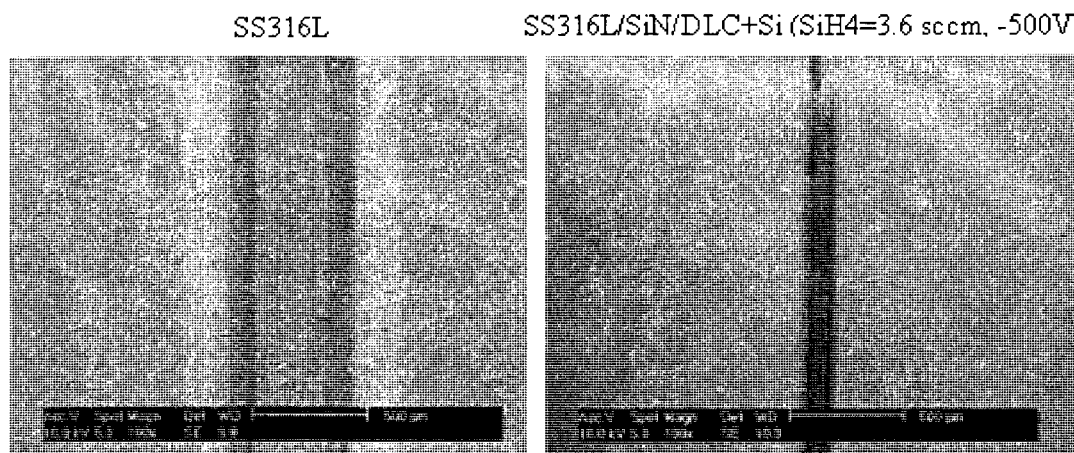


Figure 4.10: Comparaison de l'usure par MEB d'un échantillon de SS316L et d'un avec interface de silicium.

On peut observer sur l'échantillon SS316L les débris formés par la délamination du DLC sur les côtés, phénomène non présent sur l'autre échantillon. En se concentrant sur les imperfections de surface après l'usure à plus grande échelle, on retrouve tout de même certains défauts même avec les meilleurs échantillons. Par contre, il faut aller plus en précision avec le MEB pour observer ces défauts. De cette façon, même si les échantillons SS316L/SiN/DLC(-500V) et SS316L/SiN/DLC+Si(SiH<sub>4</sub>=3.6sccm,-500V) démontrent de très bonnes mesures OCP et presque aucune différence Nyquist, on y voit quand même une légère délamination de la couche de DLC qui garde tout de même sa composition générale. La couche intermédiaire n'est pas affectée et reste donc intacte. Ces images sont représentées à la figure 4.11.

SS316L/SiN/DLC+Si(SiH<sub>4</sub>=3.6sccm,-500V)

SS316L/SiN/DLC (-500V)

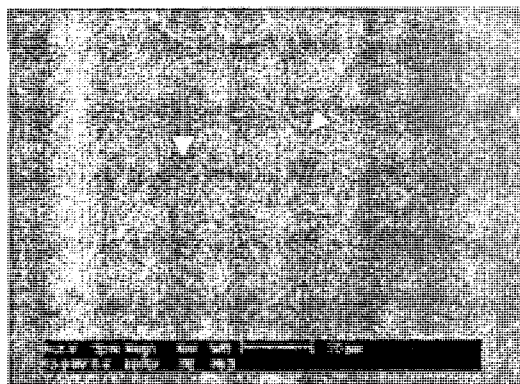


Figure 4.11: Comparaison de l'usure par MEB. A) DLC B) Interface de SiN.

SS316L/SiN(NH<sub>3</sub>@250°C)/DLC+Si(SiH<sub>4</sub>=3.6sccm,-500V)

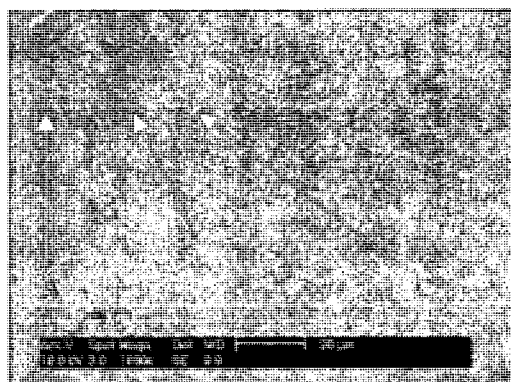


Figure 4.12: Observation de l'usure par MEB. A) DLC B) Acier inoxydable et interface C) DLC avec N.

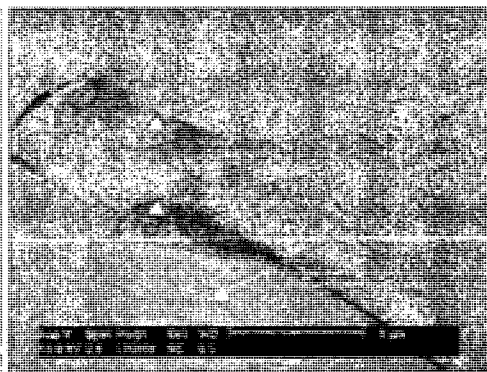
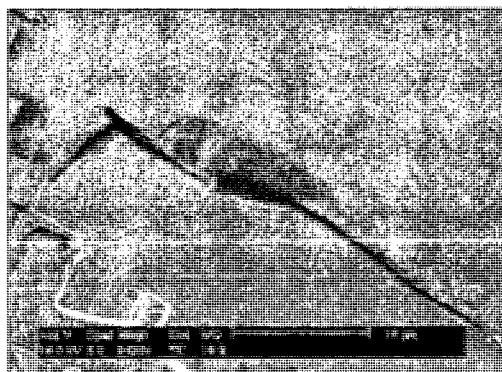


Figure 4.13: Observation sur la couche de l'échantillon avec interface de NH<sub>3</sub> à 250°C. A) DLC B) Interface C) Substrat d'acier inoxydable.

La figure 4.12 démontre que la couche peut être partiellement enlevée à certains endroits, donc qu'il y a une usure progressive dans certains cas avec les différents points représentant des caractéristiques de couches différentes. La figure 4.13 représente une vue rapprochée du substrat, de l'interface et de la couche de DLC. Malgré la nature amorphe du DLC, on y voit une structure lamellaire de la couche, qui pourrait être le résultat de la cassure. Pour plus de détails sur les résultats de chacun des échantillons et pour obtenir leurs images MEB, se référer à l'annexe.

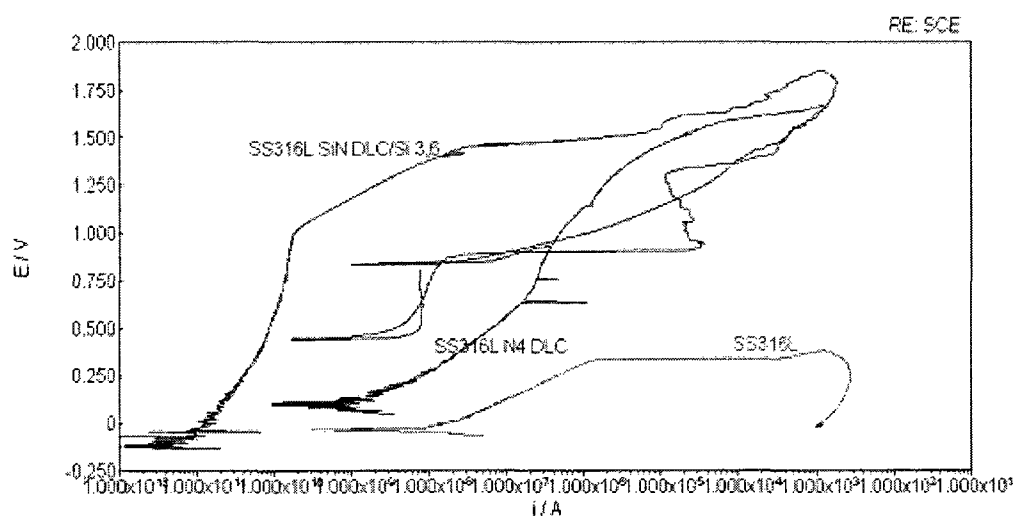


Figure 4.14: Résistance à la corrosion par piqûre.

Le potentiel de piqûre des échantillons a aussi été testé pour les différentes catégories de dépôt. La figure 4.14 résume bien les tendances pour chacune des catégories, soit l'acier inoxydable pur, l'acier inoxydable nitruré et les échantillons avec l'interface de SiN et une couche de Si/DLC. L'ajout de nitruration à l'acier inoxydable et ensuite avec l'interface améliore le courant de passivation ( $i_p$ ) de  $2 \times 10^{-8}$  A à  $2 \times 10^{-9}$  A.



et  $10^{-11}$  A respectivement. Le potentiel de piqûre est de 0.3 V pour l'acier inoxydable mais monte à plus de 1V pour l'échantillon avec revêtement par interface.

En comparant les tests de piqûre des échantillons avec du silane, on observe une similarité entre les résultats. D'ailleurs, à comparer au substrat d'acier pur ou avec un revêtement de DLC sans silane, les données de corrosion par piqûre de ces trois échantillons sont tous meilleurs, comme le démontre la figure 4.15.

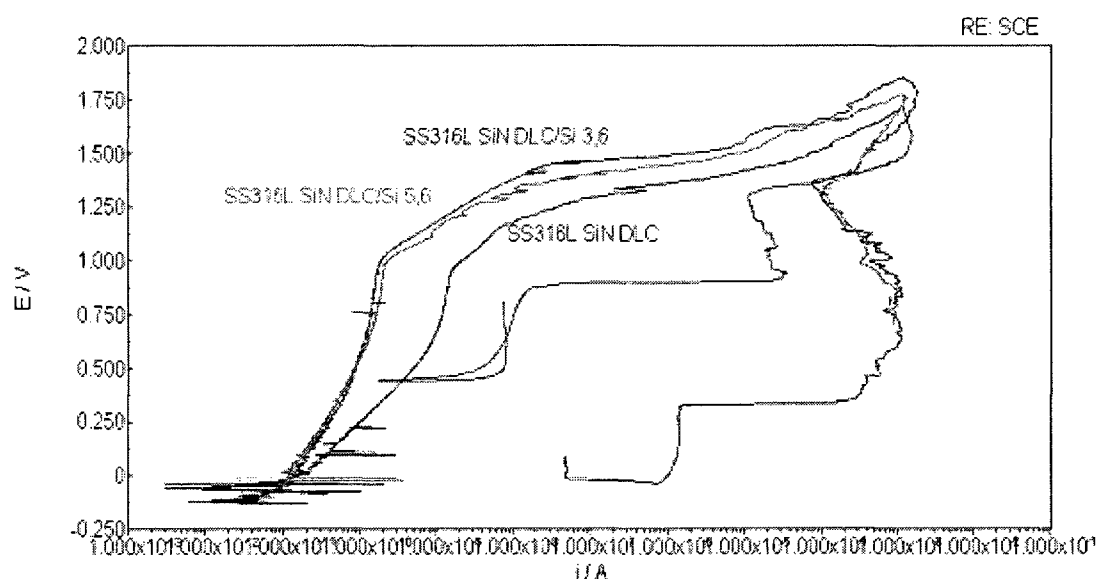


Figure 4.15 : Potentiel de piqûre des échantillons avec silane.

Au niveau de l'impédance des mêmes échantillons de la figure 4.14 représenté par le spectre de Bode à la figure 4.16, elle est améliorée par l'ajout de la couche intermédiaire. Le vecteur d'impédance ( $z$ ) représenté par les ronds augmente d'un ordre de grandeur avec l'ajout du DLC et de trois ordres de grandeur avec l'ajout de la couche intermédiaire de SiN avec le Si/DLC par rapport au SS316L. L'angle d'impédance ( $\Phi$ )

représenté par les signes + varie de  $90^\circ$  à  $80^\circ$ . L'échantillon avec interface a la meilleure capacitance et une forte résistance au transfert de charges. Les résultats sont représentatifs des échantillons de mêmes catégories qui ne sont pas représentés. Les quelques déviations sur les résultats n'empêchent pas de voir les tendances de chacune des courbes qui sont clairement observées à la figure 4.16 ci-dessous. Finalement, les données d'impédance du spectre de Nyquist pour les échantillons avec interface sont représentées à la figure 4.17.

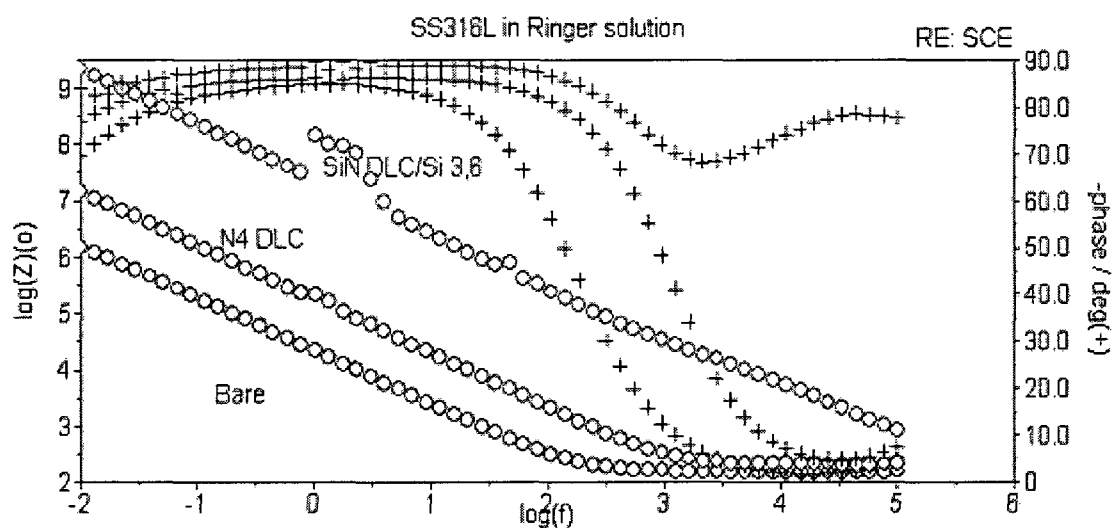


Figure 4.16: Spectre de Bode des trois catégories d'échantillons.

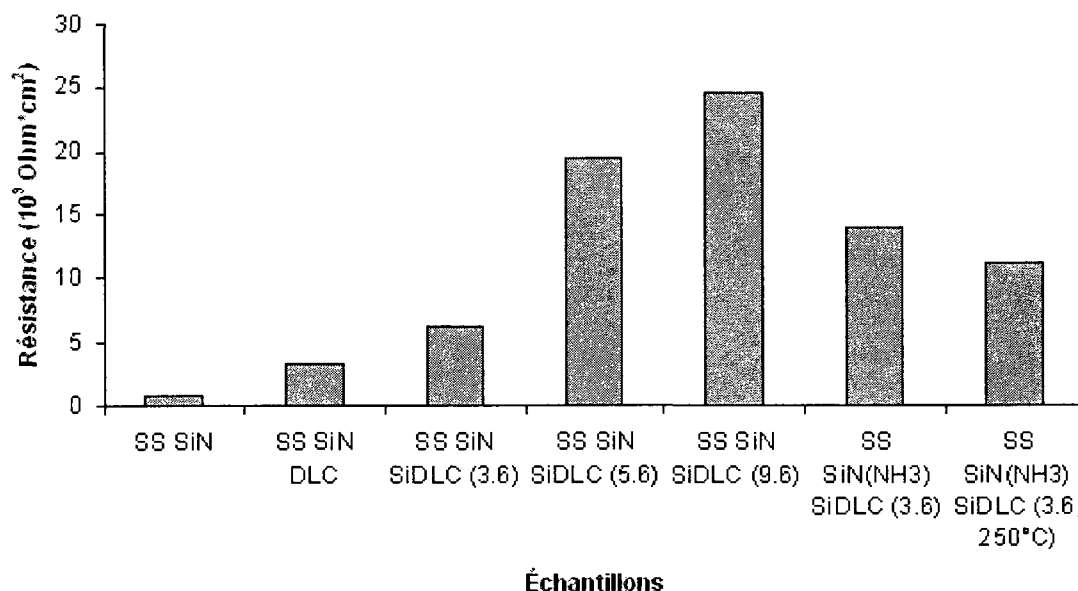


Figure 4.17 : Résistance à la polarisation des couches avec interface SiN.

Les résultats de ce projet démontrent clairement l'amélioration de chaque étape de dépôt sur le potentiel de piqûre. Comme mesure de base, l'acier inoxydable obtient un potentiel de piqûre de 0.33 V, un courant de passivation de  $1 \times 10^{-6}$  A et un courant de corrosion de  $1 \times 10^{-8}$  A. En nitrurant l'échantillon tout en ajoutant une couche de DLC, ces valeurs s'améliorent avec un potentiel de piqûre entre 0.4 et 0.7 V, un courant de passivation de  $2.3 \times 10^{-6}$  A à  $3 \times 10^{-7}$  A et un courant de corrosion de  $1 \times 10^{-8}$  A à  $8 \times 10^{-10}$  A. Finalement, avec l'ajout du silane, on note une autre amélioration de la couche avec un potentiel de piqûre d'environ 1.1 V, un courant de passivation de  $2 \times 10^{-9}$  A à  $2 \times 10^{-10}$  A et un courant de corrosion de  $8 \times 10^{-12}$  A à  $2 \times 10^{-11}$  A. Donc, on voit que pour chaque étape, le potentiel de piqûre tend à doubler et le courant de passivation ainsi que de corrosion à diminuer d'un ou deux ordres de grandeur. En divisant les courants obtenus par l'aire, soit de  $1.3 \text{ cm}^2$ , on obtient des valeurs semblables à la littérature (Kim 2005a).

En analysant les mesures tribologiques et électrochimiques, on peut affirmer que le DLC optimise les qualités d'acier inoxydable dans le cadre de nos tests de caractérisation. Quand une couche intermédiaire à base de silane est ajoutée en plus, ces résultats sont encore plus concluants. Avec les résultats obtenus, on peut conclure que les échantillons avec l'interface de nitrure de silicium sont donc beaucoup mieux armés face à la corrosion et l'usure du milieu biologique.

## CHAPITRE V

### DISCUSSION

Cette section a pour but l'analyse des résultats en essayant d'y comprendre leur raison d'être et de faire des liens avec la littérature. Ce chapitre est divisé en différentes sections, soit : propriétés mécaniques initiales, mécanismes d'adhésion, mécanismes tribologiques, mécanismes de surface, mesures électrochimiques et d'usure ainsi qu'une partie sur certaines considérations de ce mémoire.

Tout d'abord, la figure et le tableau 5.1 démontrent respectivement un schéma des grandes étapes de ce projet ainsi qu'une synthèse des principaux résultats. En ajoutant une couche de DLC directement au substrat d'acier inoxydable (SS316L), la couche se décompose instantanément, ce qui a amené à la recherche d'une couche intermédiaire par nitruration. Avec cet intermédiaire, la couche de DLC obtient une bonne adhésion au substrat ainsi que de meilleures propriétés électrochimiques mais reste précaire dans les tests d'usure en solution où elle se détache rapidement. L'ajout de silane durant le dépôt augmente encore plus la résistance du revêtement à l'usure et à la corrosion.

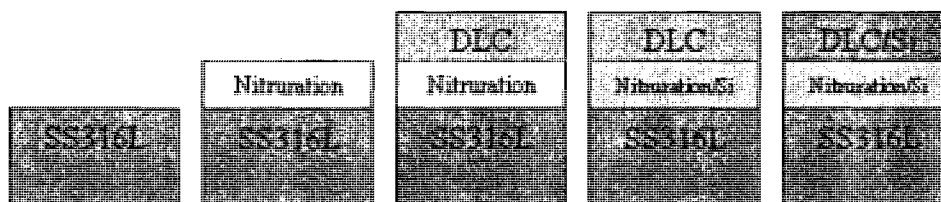


Figure 5.1 : Schéma des grandes étapes de ce projet.

Tableau 5.1 : Synthèse des principaux résultats.

Mesures	Acier inoxydable 316L	Revêtement sur l'acier inoxydable 316L	
		Nitruration + DLC	Nitruration + Si + DLC
Charge critique (N)	-	6.5	9.5
Coefficient de friction	0.15	0.1	0.09
Coefficient d'usure (mm <sup>3</sup> /(Nm))	10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-10</sup>
Module de Young (GPa)	220	140	140
Dureté (GPa)	6	17	17
Potentiel libre (V)	-0.13	0.03	-0.05
Potentiel libre pendant l'usure (V)	-0.38	-0.5	-0.05
Impédance (Ω/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	5x10 <sup>9</sup>
Potentiel de piqure (V)	0.36	1.1	1.6
Courant de passivation (A/ cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>
Courant de corrosion (A/ cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-11</sup>

### 5.1 Propriétés mécaniques initiales

Les propriétés mécaniques des échantillons de DLC sans interface sont semblables à la littérature. Par exemple, la dureté des couches varie entre 14 et 18 GPa avec des temps de nitruration variant entre 1 heure à 8 heures (Snyders 2007). Ceci représente une augmentation de deux fois par rapport au substrat. L'augmentation de la dureté vient de l'effet de la nitruration, qui crée une couche de 1-2 µm à la surface en

diminuant la couche d'oxyde pour la remplacer en une couche plus importante en nitrure de chrome et nitrure de fer (Snyders 2007). Les valeurs du module de Young démontrent que les échantillons nitrurés sans DLC sont pareils au substrat, à 220 GPa. Donc, le temps de nitruration entre 1h à 8h ne semble pas un facteur déterminant des propriétés de surface entre ces échantillons qui obtiennent des résultats semblables tant qu'ils sont prétraités.

## **5.2 Mécanismes d'adhésion**

Le temps de nitruration est un facteur déterminant de l'adhésion du DLC sur le substrat en y diminuant son pourcentage d'oxygène. Sans nitruration, les couches de DLC délaminent instantanément après le dépôt car le carbone ne peut pas former de liens chimiques avec le substrat. Ensuite, pour les nitrurations allant jusqu'à 3h, la charge critique augmente constamment pour se stabiliser entre 6.3 et 6.7 N. De plus, malgré la faible différence entre 3h et 8h de nitruration, la charge critique montre une tendance haussière plus le temps est élevé (figure 4.1). Il faut aussi mentionner qu'après plusieurs mois à rester à l'air ambiant, on peut observer une certaine délamination en surface. Finalement, une nitruration d'au moins 3 heures s'avère essentielle pour l'adhésion des couches à long terme.

L'ajout d'hydrogène durant la phase de nitruration s'avère néfaste pour l'adhésion à la surface, diminuant la charge critique obtenue. Même si l'hydrogène crée des liens forts avec le carbone et stabilise la couche, une trop grande quantité d'hydrogène devrait empêcher le carbone de se lier au substrat adéquatement pour

former, à la place, plus de composé C-H. L'hydrogène qui est présent avec le méthane serait alors suffisant pour créer des liens en surface efficace. De plus, on note une hausse de 20% de l'adhésion en diminuant la rugosité du substrat par un facteur de 10 avant la nitruration. Comme le DLC est amorphe, il prend la forme du substrat et une faible rugosité de l'ordre de quelques nanomètres ou moins est nécessaire pour maintenir une bonne adhésion. En comparant les charges critiques des échantillons avec leur délamination à moyen terme, soit quelques mois, on constate qu'une charge critique 6 N permet de combattre le stress interne du film et permet de contrer la délamination.

### **5.3 Mécanismes tribologiques**

Les tests tribologiques des substrats nitrurés démontrent que le temps de nitruration n'influence pas significativement les coefficients d'usure à sec (figure 4.3). Pour tous les échantillons nitrurés sans DLC ainsi que l'acier inoxydable 316L pur, le coefficient de friction est d'environ 0.12 avec la bille d'alumine et d'acier inoxydable. Avec la bille de polyéthylène, le coefficient est de 0.23 avec le substrat. Avec le DLC, la friction des couches est diminuée à 0.05 sur l'alumine, 0.09 sur l'acier inoxydable tandis qu'il est d'environ 0.18-0.2 avec la bille de polyéthylène. Ces valeurs sont semblables aux résultats obtenus par plusieurs auteurs dont Vercammen 2000, Platon 2001 et Kennedy 2003. On peut aussi y voir l'effet lubrifiant qu'a le DLC sur les billes d'alumine et d'acier inoxydable mais qui n'est pas aussi marqué par le frottement avec le polyéthylène. De plus, pour les billes d'alumine et d'acier inoxydable à sec, le coefficient de friction est souvent plus élevé (0.18) durant les premières secondes de



friction pour ensuite diminuer et se stabiliser à sa valeur mesurée (0.12), comme vue précédemment dans la littérature (Liu 1999). Il est donc possible que durant ces quelques secondes, ces deux matériaux plus durs et peut-être plus rugueux s'adaptent au frottement en devenant plus lisses et en diminuant le coefficient de friction. Pour sa part, le polyéthylène montre une tendance à la hausse durant les premières minutes, ce qui pourrait être dû à un transfert entre les deux corps en frottement. Aussi, il est possible que l'aire de la bille en frottement augmente durant l'usure avec la température créant ainsi plus de friction.

En solution, c'est le polyéthylène qui démontre une forte friction au tout début tandis que l'alumine tend à monter graduellement. Le coefficient de friction avec la bille d'alumine (0.24) a augmenté par plus de deux fois à comparer aux tests à sec (0.09) mais reste stable en comparant les couches avec et sans DLC. Il est normal de voir le coefficient de friction en solution de cette bille augmenter car la couche est totalement détruite, laissant l'alumine frotter sur l'acier inoxydable. En plus, les particules de DLC se détachant de la surface peuvent causer des débris pouvant endommager l'échantillon. Toujours en solution, mais avec la bille de polyéthylène sur le DLC, le coefficient de friction est à environ 0.15, donc plus faible qu'à sec (0.18). La présence d'eau, qui agit comme lubrifiant et qui a absorbé l'énergie au frottement en diminuant la température localement, explique cette baisse. Par contre, ce coefficient de 0.15 est plus élevé que la bille de polyéthylène sur le substrat d'acier inoxydable qui a été mesuré à 0.03. Il est probable que cette différence soit due à l'adhésion supplémentaire qui est remarquée entre les atomes de DLC et de polyéthylènes qui sont riches en atomes de carbone et

d'hydrogène à leur surface. Finalement, ces coefficients de friction sur DLC en solution sont plus élevés par rapport aux coefficients de friction d'environ 0.1 retrouvés dans la littérature (Vercammen 2000, Platon 2001, Kennedy 2003).

Au niveau de l'usure, sans surprise, on ne retrouve pas d'usure sur les échantillons qui étaient en contact avec la bille de polyéthylène. Ceci s'explique par la faible dureté du polymère de polyéthylène à comparer au DLC ou à l'acier inoxydable. Avec les deux autres billes, les coefficients d'usure obtenus sur les échantillons avec DLC et avec nitruration seulement sont sensiblement les mêmes à  $3-8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  et  $5-8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  respectivement. On note une diminution de l'usure de trois ordres de grandeur en passant du substrat au DLC par la grande dureté du DLC. Dans la littérature, les résultats sont dans les mêmes ordres de grandeur et la différence entre les couches avec et sans DLC est de 2 à 3 ordres de magnitudes (Kennedy 2003). Donc, la couche de DLC permet une diminution du coefficient de friction ainsi que du coefficient d'usure avec les tests performés avec une bille d'alumine et d'acier inoxydable mais ne démontre pas de différence significative avec l'utilisation de la bille de polyéthylène.

La bille d'alumine et d'acier inoxydable ne présentent pas de déformation observable après l'usure sur un échantillon de DLC. Par comparaison, sur un échantillon sans DLC, la bille d'alumine perd en moyenne 1% de sa masse (0.22 g) et celle d'acier inoxydable perd en moyenne 2% de sa masse (0.45 g). Sur les billes qui ont percé la couche, on observe aussi à l'œil nu une trace foncée à leur surface qui démontre un transfert de l'acier inoxydable à sa contrepartie durant l'usure.

Il est par contre surprenant que les billes de polyéthylène (0.05 g) en solution ne se soient pas usées de façon plus marquées face à l'échantillon que les deux autres. En effet, le volume usé varie entre 0.2 et 0.8% seulement, peu importe l'échantillon. Le faible taux d'usure des billes de polyéthylène peut s'expliquer par le fait que la bille continue de frotter contre le DLC et non contre le substrat car la bille ne détruit pas la couche. Par contre, il reste difficile d'expliquer pourquoi les billes de polyéthylène semblent avoir subi si peu d'usure malgré le coefficient de friction d'environ 0.2 sur la couche de DLC, qui possède en plus une dureté nettement plus élevée.

Avec l'interface de nitrure de silicium, une nette amélioration est remarquée à tous les niveaux. L'adhésion passe ainsi à 9.57 N, une augmentation de 40% par rapport aux couches DLC initiales. En portant la charge à 20 N, ces échantillons sont aussi clairement plus aptes à supporter cette force. Par contre, certains échantillons qui ont une charge critique élevée démontrent une très mauvaise résistance à une charge de 20 N (tableau 4.3). Dans cette étude, le développement de l'interface a été choisi sur l'échantillon avec la meilleure combinaison d'une forte charge critique ainsi qu'une bonne résistance à la charge de 20N. C'est donc le type SS/SiN(-400)/DLC(-500) qui a été poursuivi.

En milieu aqueux, les coefficients de friction sont toujours de l'ordre de 0.1. Avec l'alumine, les coefficients de friction augmentent avec l'ajout de silane au DLC passant de 0.09 sans silane à 0.15 avec 9.6 sccm. L'échantillon avec 3.6 sccm de silane (17% Si) durant le dépôt a un coefficient de friction de 0.125. Ces résultats sont deux fois plus bas que les meilleurs coefficients de friction sans interface. Le taux d'usure de

la couche était non significatif. De plus, comme il a été démontré dans la partie résultats, la dureté ainsi que le module réduit changent par rapport aux paramètres de dépôt mais restent tout de même semblables aux valeurs obtenues avec les échantillons précédents. On peut aussi voir que l'ajout de silane pendant le dépôt de DLC diminue légèrement le stress interne de la couche.

#### 5.4 Mécanismes de surface

En se penchant sur les mécanismes qui peuvent influencer les propriétés tribologiques à la surface, plusieurs explications sont possibles. La rugosité de surface est bien sûr importante. Comme le DLC est amorphe, le polissage du substrat donnera une couche lisse qui obtiendra un plus faible coefficient de frottement sur sa contrepartie vu que l'échantillon sera moins accidenté. On note ensuite plusieurs types d'interactions de surface qui peuvent tous avoir un lien avec la friction comme les forces fortes telles covalentes et métalliques ainsi que les forces faibles telles électrostatiques et de van der Waals. L'intensité de la formation de ces forces est un facteur important générant la friction (Erdemir 2000). Erdemir *et al.* évoquent alors l'exemple des liens métalliques entre deux métaux et les liens covalents et ioniques entre deux composantes de saphir créant des coefficients de friction élevés à cause des liens forts présents entre les deux composantes en frottement. Dans ce projet, on obtient ce type de lien fort métal-métal avec le substrat sans DLC et la bille d'acier inoxydable. On observe aussi ce mécanisme avec les échantillons de DLC car la couche de DLC se désintègre pour donner place au substrat.

Dans le cas du DLC, les liens covalents ( $\sigma$ ) entre deux atomes seraient la cause des interactions les plus fortes à la surface (Erdemir 2000). Cette affirmation provient du fait que sous vide, l'ajout d'hydrogène, d'oxygène ou de fluore diminuerait grandement le coefficient de friction en occupant les sites  $\sigma$ , ce qui empêcherait la création de liens covalents. Par contre, sous les conditions d'air ambiant ou en solution, les propriétés de friction changent encore une fois. Par exemple, l'humidité est supposée augmenter le coefficient de friction à sec par l'interaction des molécules d'eau présentes dans l'air. Il est donc normal de penser que l'eau dans l'air pourrait ainsi réagir avec l'hydrogène à la surface de la couche. Il a d'ailleurs été observé que les sites d'interactions à la surface passent d'une énergie de couplage de 0.08 eV par les forces van der Waals à 0.21 eV en augmentant l'humidité par les liens hydrogènes avec le carbone et l'oxygène (Donnet 1998). En milieu aqueux, où la présence de molécules d'eau est bien sûr très grande, on a constaté une variation positive ou négative de la friction dépendamment de la bille utilisée par rapport au test à sec. Par contre, on aurait dû avoir une utilisation presque complète des sites  $\sigma$  par l'oxygène et l'hydrogène présents, diminuant les liens avec la bille en frottement. Il est alors très difficile de comprendre le mécanisme exact à la surface qui découle probablement de plusieurs facteurs combinés.

Les forces de van der Waals pourraient aussi devenir plus importants avec l'augmentation de la température et de la charge à la surface de frottement (Erdemir 2000). Comme il semble y avoir une couche de carbone amorphe de type  $sp^2$  à la surface, ce qui expliquerait le transfert entre le DLC et la bille, les liens  $\pi$  deviendraient alors un élément important gérant la friction de l'échantillon. Par contre, les forces de

van der Waals seraient aussi diminuées par la présence de molécules d'eau (Erdemir 2004).

L'interaction spécifique du DLC avec l'UHMWPE est aussi importante. Avec une pression de contact entre les deux de moins de 1 GPa, la couche reste intacte et l'adhésion à l'UHMWPE reste minime (Dearnaley 2005). Donc, la friction à l'interface du DLC et de l'UHMWPE est faible et peut coexister longtemps. Il a été vu dans la partie 'Forces physiques du milieu humain' que le joint de la hanche reçoit généralement une force inférieure à 50 MPa, ce qui est au-dessous du 1 GPa augmentant l'adhésion. Ceci porte à croire que l'utilisation de DLC pour des tests tribologiques à long terme dans un simulateur avec l'UHMWPE devrait donc donner de bons résultats. Lappalainen *et al.* ainsi que Affatato *et al.* utilisent des forces entre 2000 N et 3000 N pour leur simulateur de la hanche mais ne mentionnent pas directement la pression de contact présente. Par contre, Affatato *et al.* utilisent des têtes de fémur de 28 mm, ce qui devrait faire une pression de 17 MPa. De plus, dans ces études, un million de cycles représentent une année normale. Comme les tests d'usure dans le cadre de ce projet sont beaucoup plus élevés et démontrent aussi de bons résultats à court terme, on peut estimer que l'utilisation d'un simulateur avec des forces plus faibles mais plus nombreuses devraient aussi donner de bons résultats.

L'hydrogène, qui avait été décrit dans la littérature (Robertson 2002) comme un élément déterminant des caractéristiques de la couche, devrait ainsi s'avérer une composante essentielle de la compréhension des interactions de surface. Le lien C-H ( $413 \text{ KJmol}^{-1}$ ) est un lien covalent qui est plus fort que les liens C-C ( $348 \text{ KJmol}^{-1}$ ), C-O

(360 KJmol<sup>-1</sup>) ou C-N (308 KJmol<sup>-1</sup>) (Erdemir 2000, Wikipedia 2007). La majorité des atomes d'hydrogène se lie ainsi aux sites  $\sigma$  et diminue la force d'adhésion avec la matière en frottement. La présence d'hydrogène favorise les liens C-H à la place de C=C, diminuant ainsi les liens résiduels  $\pi$  qui causeraient sinon une forte friction (Erdemir 2000). Ce même auteur présente aussi la possibilité que l'hydrogène crée une force électrostatique à la surface, qui serait probablement une force de répulsion. Toutes ces théories expliqueraient aussi pourquoi le méthane (CH<sub>4</sub>) est grandement utilisé dans les dépôts de DLC par son rapport à d'autres gaz (ex. acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) par son ratio de quatre hydrogènes pour un carbone. Ce ratio crée alors plus d'hydrogène dans le plasma qui peut interagir avec les sites  $\sigma$ . Cependant, les revêtements de DLC de type a-C peuvent aussi démontrer un faible coefficient de friction (Liu 1996), ce qui implique que l'hydrogène n'est pas un élément absolu régulant la friction. Pour ce genre de DLC, on peut estimer que la perte d'hydrogène est compensée par un taux élevé de sp<sup>3</sup> qui peut atteindre 80-90%. À ce stade, il est possible que les liens  $\pi$  deviennent localisés et perdent de leur importance (Ferrari 2000). De plus, l'hydrogène sert normalement à saturer les liens C=C pour former le carbone sp<sup>3</sup>. Donc, si la méthode de déposition sans hydrogène donne du DLC a-C tout de même en phase sp<sup>3</sup>, il y a probablement moins de sites non-occupés et une faible friction est possible.

### 5.5 Mesures électrochimiques et d'usure

Comme mentionné au tableau 5.1, le potentiel libre de l'acier inoxydable est calculé à -0.13 V. Pendant l'usure, ce potentiel oscille aux environs de -0.38 V avec la

bille d'alumine et à  $-0.18$  V avec la bille de polyéthylène. L'oscillation durant cette phase est due à la couche d'oxyde qui se défait et se refait partiellement entre chaque passage de la bille créant l'usure. De cette façon, l'alumine étant plus dure que le polyéthylène, la couche est plus affectée par la bille en alumine diminuant encore plus le potentiel durant l'usure. L'impédance est peu affectée car il s'agit du même matériau mais est faible à environ  $1.65 \times 10^6$  Ohm-cm<sup>2</sup> par rapport aux échantillons avec interface et DLC par exemple. Après l'usure, la couche d'oxyde se régénère pour tranquillement revenir vers la normale. Par contre, avec l'usure à la surface créée par la bille d'alumine, cette valeur reste inférieure à celle de départ. Au MEB, on observe des débris d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome laissés à côté de la trace. Il est normal que ces éléments se retrouvent en grande quantité comme débris car ils sont les deux composants principaux de l'acier inoxydable 316L. Comme la bille de polyéthylène n'a pas créé d'usure de surface, le potentiel revient sensiblement au point initial.

Ce même phénomène est observé pour les échantillons où on constate l'usure du revêtement. Par exemple, le potentiel libre de SS/N3/DLC est supérieur à l'acier inoxydable 316L avec une valeur de  $0.03$  V. Mais lors du test d'usure avec l'alumine, ce potentiel descend à  $-0.5$  V, un gap encore plus grand qu'avec le SS316L. Par contre, pour les échantillons qui sont seulement nitrurés, le potentiel libre au départ est à  $0.01$  et pendant la perte de la couche d'oxyde, ce potentiel descend à  $-0.35$  V avec la bille d'alumine. On observe alors que lors de la destruction de la couche pendant l'usure, les échantillons avec du DLC ont un potentiel libre inférieur aux échantillons qui sont seulement nitrurés ou même au SS316L. Le même résultat est observé pour l'échantillon



avec seulement la couche de nitrure de silicium. L'oxydation partielle après chaque passage de la bille crée une oxydation à la surface, libérant des électrons. Avec un échantillon complet d'acier inoxydable, ces électrons sont ensuite réduits avec l'oxygène dissout présent pour former des ions  $\text{OH}^-$ . Par contre, pour les échantillons qui ont eu un dépôt, le taux de réduction est plus faible et plus d'électrons transitent sous la surface, créant un potentiel plus faible durant l'usure.

Au niveau de l'impédance, on se rend compte que les couches avec DLC améliorent grandement la résistance à la polarisation. À la place d'une impédance aux alentours de  $1.6 \times 10^6 \text{ Ohm-cm}^2$  pour l'acier inoxydable, cette valeur devient un ordre de magnitude plus grand à  $2\text{-}3 \times 10^7 \text{ Ohm-cm}^2$ . Par contre, après le test d'usure à l'alumine, tous les échantillons démontrent une résistivité diminuée à environ  $2 \times 10^5 \text{ Ohm-cm}^2$ . Avec la bille de polyéthylène, on n'observe pas de différence significative entre le test d'impédance avant et après l'usure. On peut donc conclure que la surface n'a pas été altérée et maintient ses propriétés tribologiques et électrochimiques. Pour ce qui est des couches avec interface de nitrure de silicium ainsi que celles où il y a ajout de silicium durant le dépôt, l'impédance est grandement augmentée plus il y a de silicium dans l'échantillon jusqu'à  $2.45 \times 10^{10} \text{ Ohm-cm}^2$  pour l'échantillon avec un taux de 9.6 sccm. Ceci représente une amélioration de 3-4 ordres de magnitude. Le DLC avec le silicium possèdent donc des propriétés qui ralentissent considérablement l'atteinte du substrat par la solution.

À tous les niveaux de mesures durant l'usure, l'interface de nitrure de silicium et la couche de DLC ont grandement améliorés les résultats, surtout pour les deux

meilleures couches, soit SS/SiN/SiDLC (-500, 3.6) et SS/SiN/DLC (-500). Les images MEB de ces échantillons (figure 4.11) démontrent alors une couche presque intacte après l'usure à l'alumine. Il y a quelques endroits où on peut observer des dommages de surface et la spectroscopie rayon-X (figures A.14 et A.18) démontre que ces endroits sont constitués de SiN, soit l'interface. On n'a pu trouver le substrat de SS316L sur ces échantillons. Comme l'usure n'atteint pas le substrat de ces échantillons qui est protégé par la couche d'oxyde, il n'y a pas de perte de potentiel durant l'usure. Le potentiel reste stable à  $-0.06$  V pour le premier et  $-0.05$  V pour le second. Ce potentiel est pratiquement le même que celui de départ. La différence des spectres de Nyquist (figures A.16 et A.20) avant et après l'usure démontre aussi les mêmes mesures pour le premier et une légère baisse pour le second. Par contre, reste que la baisse ne se compare en rien à celle des autres échantillons qui diminue généralement de quelques ordres de magnitude.

De plus, en regardant le graphique de Bode (figure 3.16), on s'aperçoit qu'à la base, les échantillons du type SS/SiN/DLC ont un module d'impédance supérieur de deux ordres de grandeur sur les échantillons de type SS/N/DLC, qui eux ont aussi un module d'impédance d'un ordre de grandeur supérieur aux échantillons sans revêtement. Même si le graphique de Bode possède quelques points qui sont hors ligne, il reste que la tendance est claire et que les mesures sont fiables, surtout en terme de comparaison.

Les échantillons SS/SiN/SiDLC (-500, 3.6) et SS/SiN/SiDLC (-500) sont alors les seuls où la résistance à la polarisation est sensiblement la même avant et après l'usure. Avec les mesures d'impédance, de potentiel libre et l'observation par MEB, on

peut donc conclure que ces deux échantillons sont les premiers à avoir résisté au frottement de la bille d'alumine en solution. En comparant leur image MEB (figure 4.11), on observe aussi que l'échantillon avec introduction de 3.6 sccm de silane durant le dépôt semble être encore plus intact que l'autre.

Sans surprise, l'échantillon SS/SiN a très mal réagi à l'usure (figures A.9 à A.12). Comme il n'a pas de couche de DLC, la bille atteint automatiquement le substrat. De plus, la couche de SiN est de 350 nm, soit relativement fine à comparer aux autres échantillons. Il est intéressant de noter que le potentiel de celui-ci est inférieur à celui du SS316L par un facteur de 2. On peut en conclure que l'interface de SiN diminue les propriétés tribologiques à comparer à l'acier inoxydable. La moins bonne performance mécanique du silicium pourrait expliquer ce phénomène.

Pour les échantillons avec inclusion de 5.6 sccm de silane pendant le dépôt (figures A.21 à A.24), on observe une délamination beaucoup plus marquée de la couche après l'usure. Le potentiel libre de ce dernier démontre une baisse rapide, celui-ci au quart du test d'usure, ce qui est semblable aux échantillons sans interface. Même que l'OCP diminue jusqu'à  $-0.75$  V pendant le reste du test d'usure. Avec les images MEB, on observe aussi la destruction totale du revêtement.

Ce qui est contradictoire est que l'échantillon avec 9.6 sccm de silane a mieux réagi à l'usure que celui de 5.6 sccm. Pourtant, à part le taux de silane, les deux échantillons ont subi le même protocole de dépôt. Le graphique de l'OCP (figure A.27) démontre une légère baisse pendant l'usure jusqu'à la chute du potentiel au trois quarts du test pour atteindre  $-0.6$  V. L'échantillon démontre une délamination partielle du DLC

au MEB (figure A.25) et une diminution marquée de l'impédance par l'atteinte du substrat. Malgré tout, il reste que ces deux échantillons sont les seuls avec l'interface de nitrure de silicium et le DLC à avoir été perforés par le test d'usure. Donc, l'ajout de trop de silane ( $> 3.6$  sccm) durant le dépôt semble diminuer les propriétés tribologiques de la couche. En variant le bias à  $-800\text{V}$  pendant le dépôt du DLC et du silane à  $3.6$  sccm, on obtient aussi une baisse du potentiel libre sous usure à  $-0.2\text{ V}$ . Sur le MEB (figure A.29), on observe une délamination partielle de la couche de DLC et on peut aussi observer la couche de SiN ainsi que d'acier inoxydable. Par contre, cette dernière ne semble pas endommagée mais seulement exposée. Cela signifie que le revêtement a protégé le substrat qui a été exposé par la rupture d'une partie du revêtement et non par l'usure totale de ce dernier. La mesure d'impédance (figure A.32) de cet échantillon diminue grandement après le test par l'exposition de l'acier inoxydable confirmant un dommage à la couche.

Deux autres échantillons ont été testés en regardant la différence de température durant le dépôt, de  $85^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$ . De plus, le dépôt de l'interface s'est fait à l'aide de  $\text{NH}_3$  à comparer au silane pour les autres. En regardant le graphique de potentiel libre de celui à  $85^{\circ}\text{C}$  (figure 4.9), on observe une pente descendante lente et non abrupte comme la majorité des autres échantillons sous frottement. Comme la couche d'oxyde ne se brise pas instantanément, il est possible que la surface se dégrade tranquillement avant l'atteinte du substrat. Environ au milieu du test d'usure, on aperçoit le plateau typique à un faible potentiel, dans ce cas  $-0.7\text{ V}$ , avec les oscillations dues à la couche d'oxyde qui tente de se reformer constamment. L'impédance diminue substantiellement

après l'usure avec le dommage créé sur la couche qui est observable sur le MEB (figures A.12 et A.13) en cassures partielles de la surface et non en une usure continue. Sur ces mêmes images, on peut observer sur cet échantillon le DLC sous une forme lamellaire. Il est possible que le DLC puisse se briser de cette façon malgré sa composition amorphe.

Par contre, pour l'échantillon déposé à 250°C, il n'y a pas de dégradation de la surface à part pour une légère baisse à la toute fin. La littérature démontre la stabilité thermique pour le DLC à moins de 400-600°C (Erdemir 2006) comme c'est le cas pour nos échantillons. Au MEB avec EDX, on peut observer un pic pour Si, C et N. Si et C représentent la couche de DLC et la présence de N signifie que la couche s'est amincie par l'usure et s'approche de l'interface de SiN. Avec les résultats actuels, il semble qu'à 250°C, les propriétés tribologiques peuvent être augmentées selon les procédures de dépôt. On peut donc en conclure que la température de dépôt affecte grandement les propriétés tribologiques et que cet échantillon résiste bien à l'usure en solution.

Pour les tests de piqure en général, à mesure que le potentiel augmente, on peut normalement y voir 3 phases distinctes, soit active, passive et transpassive. La phase active est au début alors que le courant anodique augmente sans pour autant monter le potentiel. La phase passive correspond à une augmentation du potentiel et une diminution du courant alors que l'échantillon forme une couche protectrice d'oxyde à la surface. Finalement, au moment où cette couche ne peut plus supporter le potentiel montant, elle se désintègre et le courant anodique tend alors à augmenter rapidement, ce qui correspond à la phase de transpassivité. Pour nos échantillons, comme ils sont immergés dans une substance contenant des ions de chlore, il n'y a pas de phase

transpassive, car la couche d'oxyde se brise avant d'y arriver. De plus, la phase active est discutable car il y a déjà une couche d'oxyde à la surface. Donc, les résultats représentent plutôt la phase passive. Après que le potentiel de piqûre est atteint, le potentiel est inversé. À cause du dommage à la surface, le courant ne suit plus celui représentant le même potentiel avant la piqûre car la couche d'oxyde est maintenant brisée et le substrat endommagé. Éventuellement, il y a formation du potentiel de récupération où la couche d'oxyde s'est reformée et où le matériau est stable par rapport au plus faible voltage. Ce phénomène explique les courbes descendantes qui reviennent sur la courbe de passivation. Ces valeurs ne sont donc pas représentatives et surtout non comparables car la surface de l'échantillon est alors altérée.

Il peut être difficile d'analyser où se situe le potentiel de piqûre ou le courant de passivation car le point de cassure peut sembler progressif. Par contre, en se basant sur le moment où le graphique (ex. figure 4.15) semble plus porté vers une augmentation linéaire du courant anodique (droite) plutôt que d'une augmentation du potentiel (haut), une bonne approximation de ces points peut être obtenue. Pour pouvoir être certain de ce point, une étude plus poussée aurait été nécessaire, soit en renversant le potentiel juste après le point désiré et en regardant si la nouvelle ligne suit la ligne initiale. Comme le phénomène de piqûre est irréversible, la courbe tend vers un potentiel plus faible et on peut conclure qu'il y a eu création de piqûres. Si par contre elle suit la courbe initiale, alors il n'y a pas encore eu de piqûre sur la surface. Par contre, même si certains échantillons sont plus difficiles à évaluer, il reste que ces estimations ont probablement une faible marge d'erreur.

## 5.6 Considérations

Malgré que le revêtement de DLC se soit grandement amélioré au cours de cette étude, on en connaît très peu sur l'effet qu'il aurait sur sa contrepartie potentiel d'UHMWPE dans un implant. Sans surprise, on sait que la couche de DLC reste intacte après l'usure par l'UHMWPE mais on ne connaît pas vraiment les effets du DLC sur l'UHMWPE. Les mesures de la bille ne sont pas assez efficaces et significatives pour déceler l'effet du revêtement. Il faudrait alors faire des tests d'usure dans un simulateur d'implant (ex. ISO 14242) où on peut vraiment mesurer l'effet qu'un a sur l'autre. De plus, il serait important de contrôler la température à celle du corps pour les expérimentations futures dans le but de voir l'effet de celle-ci sur les revêtements.

Comme il a été constaté en comparant la majorité des résultats à la littérature, je crois que le facteur d'erreur de la recherche présente est très faible. Par exemple, la machine d'usure utilisée pourrait être en cause car l'utilisateur doit ajuster le poids normal s'il est diminué par l'usure à la surface. De cette façon, cette procédure donne droit à de potentiels artéfacts expérimentaux mais reste minime avec des variations de 1-2 % du poids reçu à la surface. Par l'entremise de plusieurs moyens de caractérisation tel que le MEB, le Dektak et les mesures électrochimiques, il a de plus été possible d'arriver aux mêmes conclusions en regardant ces différentes méthodes. De plus, tous les échantillons ont suivi les mêmes procédures donc il est plus facile de pouvoir les comparer entre eux et on y voit les tendances présentes selon leur nature. Finalement, même avec les deux modèles différents de fixation de l'échantillon sur la machine

d'usure et de corrosion, les deux ont été comparés et ne démontrent pas de différences significatives.



## CHAPITRE VI

### CONCLUSION

Le développement et la caractérisation de nouveaux revêtements pour les implants humains sont des domaines qui devraient prendre de plus en plus d'ampleur dans le futur. La revue de littérature démontre l'intérêt grandissant des dernières années pour ce genre de procédé, en commençant avec les couches de DLC. Cette étude a permis de constater les changements des propriétés tribologiques et électrochimiques par la modification de la température, du bias et des gaz utilisés lors du dépôt.

#### 6.1 Synthèse des principaux résultats

Plusieurs mesures semblables à ce qui était déjà dans la littérature ont été trouvées. À sec, les coefficients de friction sur le SS316L nitruré est de 0.12 avec la bille d'acier et d'alumine et 0.23 avec celle de polyéthylène. En ajoutant une couche de DLC, les billes d'alumine, d'acier et de polyéthylène donnent des coefficients de friction de 0.05, 0.09 et 0.18 respectivement. Avec ces test, le taux d'usure est de l'ordre de  $5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  mais indétectable avec la bille de polyéthylène. En solution Ringer, le coefficient de friction baisse à 0.15 pour le polyéthylène et monte à 0.1 pour l'alumine. Pour la majorité des échantillons avec DLC, une charge critique d'adhésion entre 6 et 9.5 N est retrouvée. On vient aussi à la conclusion qu'un processus de nitruration d'au moins 3 heures est nécessaire pour qu'il y ait adhésion du DLC sur le substrat. Les mesures à sec sont très prometteuses mais le revêtement de DLC se détériore totalement durant le test d'usure en solution Ringer. Par contre, on note une grande amélioration

des propriétés électrochimiques de la couche de DLC par rapport au substrat autant pour le potentiel libre, l'impédance et le potentiel de piqure.

Le développement de nouvelles couches dans le cadre de ce projet a permis de créer l'interface de nitrure de silicium qui améliore grandement les propriétés tribologiques déjà trouvées dans la littérature. Le coefficient de friction le plus faible a ainsi été mesuré à 0.09. L'adhésion est augmentée de 40% par rapport aux autres échantillons et l'usure de certains échantillons est tellement faible qu'on ne peut que l'entrevoir sur le MEB. La différence majeure avec ces échantillons est le fait qu'ils peuvent résister au test d'usure en solution sans perte de leur revêtement en DLC.

Les propriétés électrochimiques des échantillons ont tous été grandement améliorées par plusieurs ordres de magnitude par l'ajout de DLC et en plus par l'ajout de l'interface de nitrure de silicium. Le potentiel de piqure a atteint 1.6 V, le courant de passivation  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> et le courant de corrosion  $10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>. De plus, le potentiel libre reste stable à - 0.05 V même pendant l'usure à l'alumine en solution pendant 30 minutes. De plus, les données d'impédance de l'ordre du giga Ohm-cm<sup>2</sup> et les images du MEB démontrent que ces échantillons n'ont pratiquement subi aucune altération en surface. Les échantillons les plus performants au niveau tribologique et électrochimique sont SS/SiN(-400V)/SiDLC (-500V), SS/SiN(-400V)/SiDLC (-500V, 3.6 sccm SiH<sub>4</sub>) ainsi que SS/SiN(NH<sub>3</sub>@250°C, -400V)/SiDLC (-500V, 3.6 sccm SiH<sub>4</sub>).

Ces trois échantillons mentionnés précédemment démontrent que le but principal de notre étude est atteint, soit de trouver un nouveau revêtement en DLC ayant les caractéristiques de faire partie d'un implant de la hanche. Le DLC est déjà

biocompatible et on peut maintenant le produire avec des propriétés tribologiques et électrochimiques extrêmement performantes.

## **6.2 Perspectives futures**

Plusieurs études restent encore à faire sur les couches de DLC. Tout d'abord, il semble que plusieurs des mécanismes de surface lors de la déposition soient encore mal connus. On constate alors les résultats mais on ne peut qu'extrapoler sur les causes. De façon très concrète, on doit investiguer ces mêmes revêtements dans un simulateur d'implant (ex. ISO 14242) pour imiter le plus possible le comportement humain. On pourrait ainsi y déceler l'effet du DLC sur la contrepartie potentielle d'UHMWPE dans cet environnement. Des recherches pourraient aussi se diriger vers du DLC qui frotte sur le DLC par la qualité de ces couches ainsi que la littérature qui démontre le potentiel de cet agencement.

Ensuite, on pourrait les implanter chez les animaux pour faire des recherches cliniques plus poussées avant d'entreprendre la vraie conception des implants à base de DLC chez l'humain. Avec le prix d'achat de l'acier inoxydable et une production de DLC à grande échelle, tout porte à croire que le coût de ces implants soit raisonnable au niveau de l'industrie médicale. Mais bien sûr, on est encore loin de cette étape ultime et donc rien ne garantit le succès de ces revêtements au niveau humain. Comme on a pu le constater, les couches initiales de DLC qui étaient très performantes dans un environnement à sec se sont avérées un échec avec une usure en solution. Donc, il reste impossible de prédire ce qui adviendra des revêtements les plus performants de cette

étude. Par contre, avec le travail qu'il reste à faire dans ce domaine, il se passera encore quelques années avant de voir un implant avec du DLC sur le marché. Mais, au moins je l'espère, ce projet permettra aux futurs ingénieurs, scientifiques et chercheurs de partir avec une longueur d'avance vers la conception d'implants qui ont une durée de vie plus longue que celle des patients.

## ANNEXE

L'annexe représente l'information supplémentaire et complémentaire au texte, surtout visuelle. Les échantillons caractéristiques de ce projet y sont présentés. Pour chacun d'entre eux, une représentation des images MEB de la trace d'usure en solution Ringer prises selon différents agrandissements y est illustrée sur la première page. Certains points d'intérêt sont notés sur ces images et leurs spectres au rayon X y sont représentés à la page suivante. On peut alors distinguer la composition de la structure à ces endroits bien définis.

La troisième page de chacun des échantillons est représentée par deux graphiques. Le premier est la mesure du potentiel libre de l'échantillon (OCP) avant, pendant et après l'usure avec une bille d'alumine. Le second graphique est celui de Nyquist qui est la mesure de l'impédance avant et après le test d'usure. Toutes ces mesures apparaissent échantillon par échantillon selon l'ordre suivant :

- 1) SS316L,
- 2) SS316L/N3/DLC
- 3) SS316L/SiN
- 4) SS316L/SiN/DLC(-400,-500)
- 5) SS316L/SiN/DLC(-400,-500,3.6)
- 6) SS316L/SiN/DLC(-400,-500,5.6)
- 7) SS316L/SiN/DLC(-400,-500,9.6)
- 8) SS316L/SiN/DLC(-400,-800,3.6)

## Échantillon SS316L

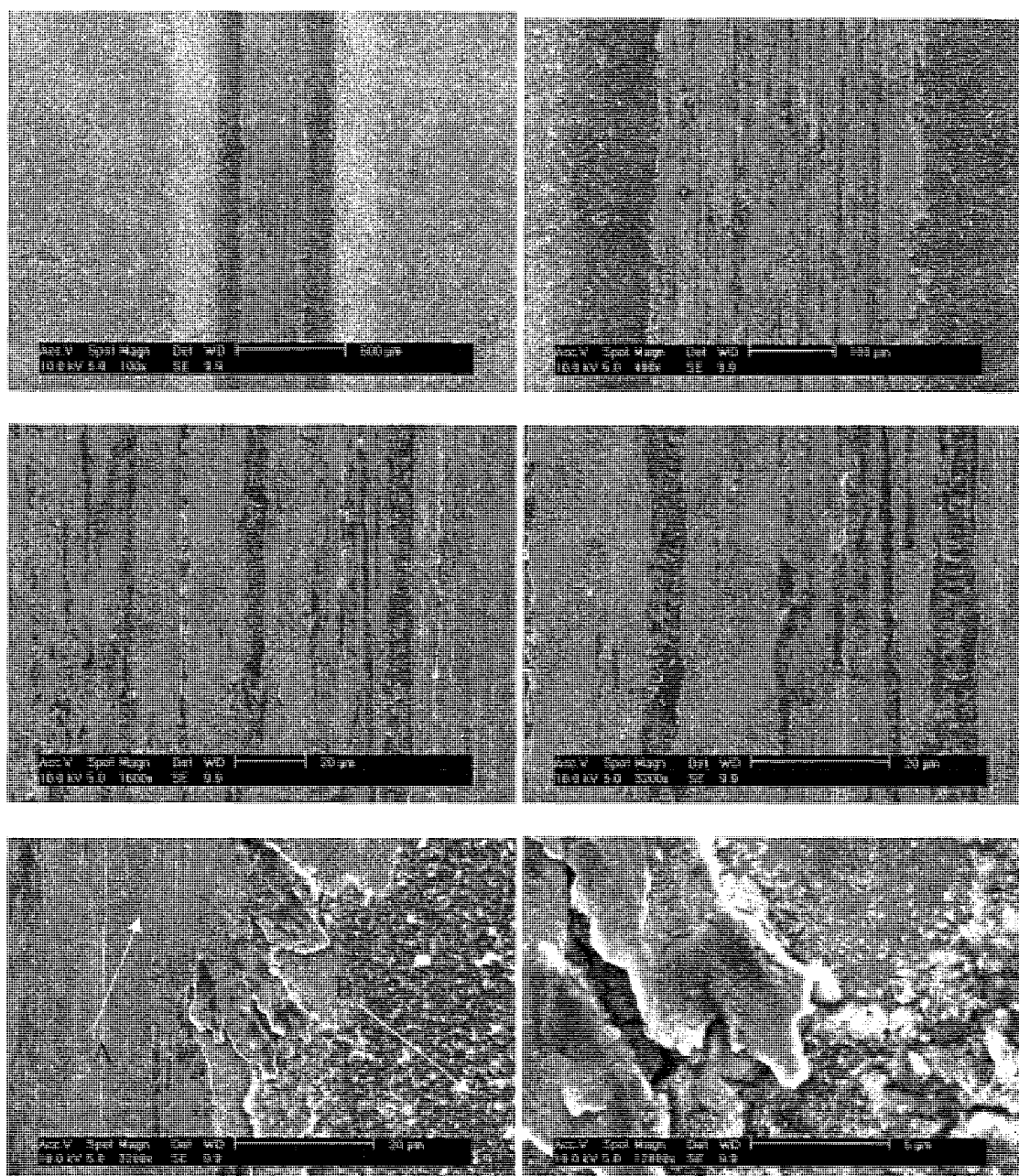
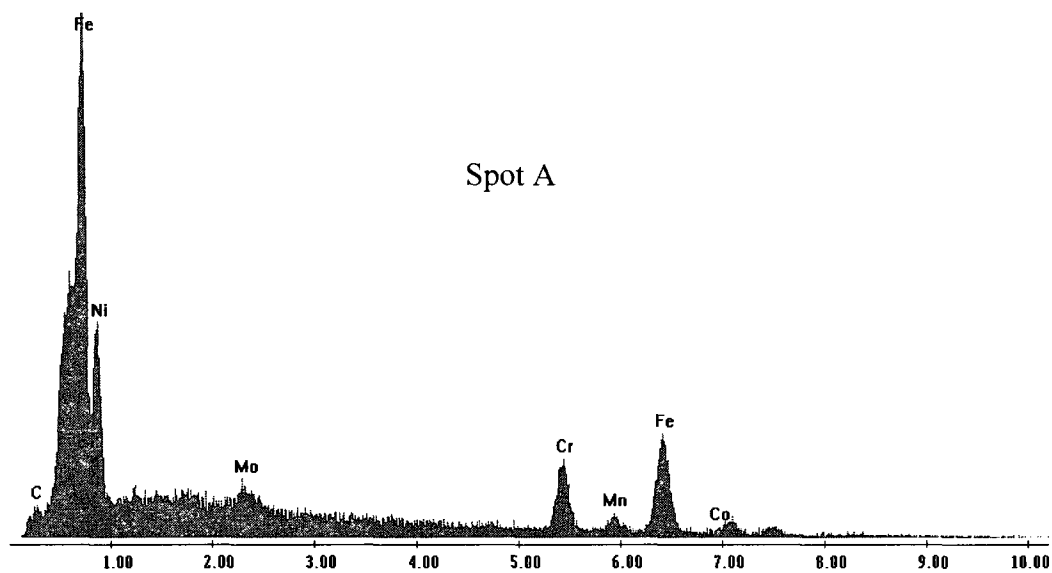


Figure A.1: Image MEB de l'usure pour SS316L.

D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\SS316L\SS substrate e3200 spot smeard layer in:

Label A:



D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\SS316L\SS substrate e3200 spot debris bottom.s

Label A:

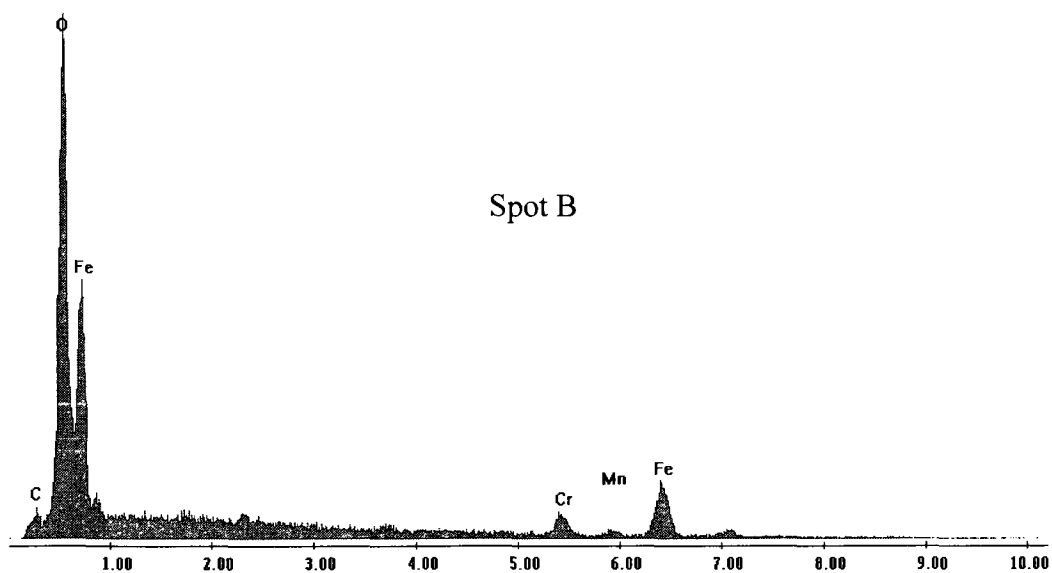


Figure A.2: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.1.

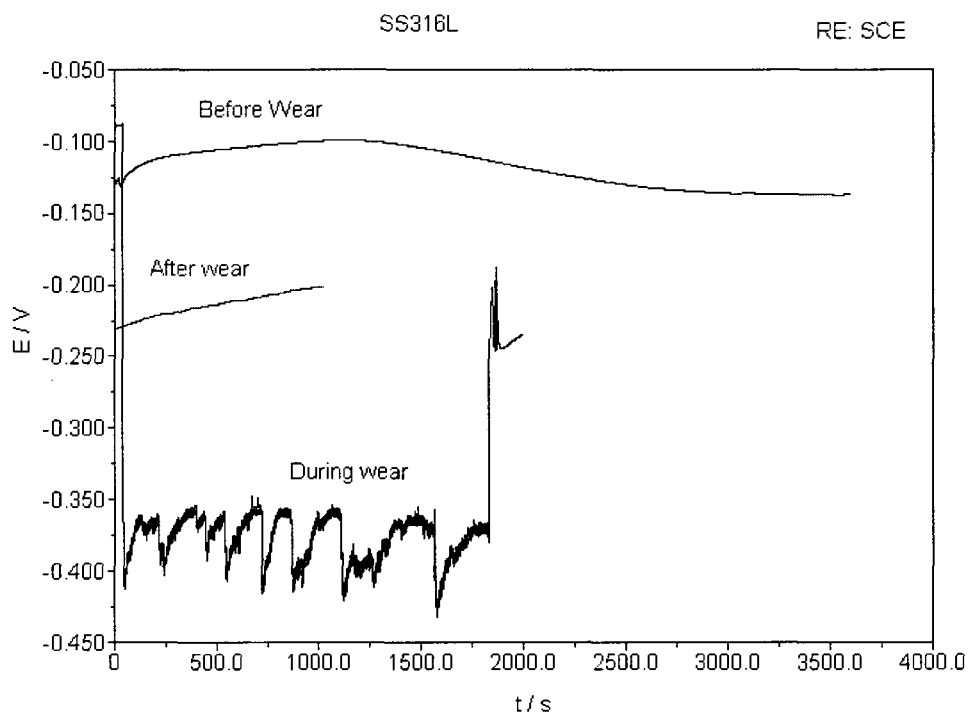


Figure A.3 : OCP de l'échantillon SS316L.

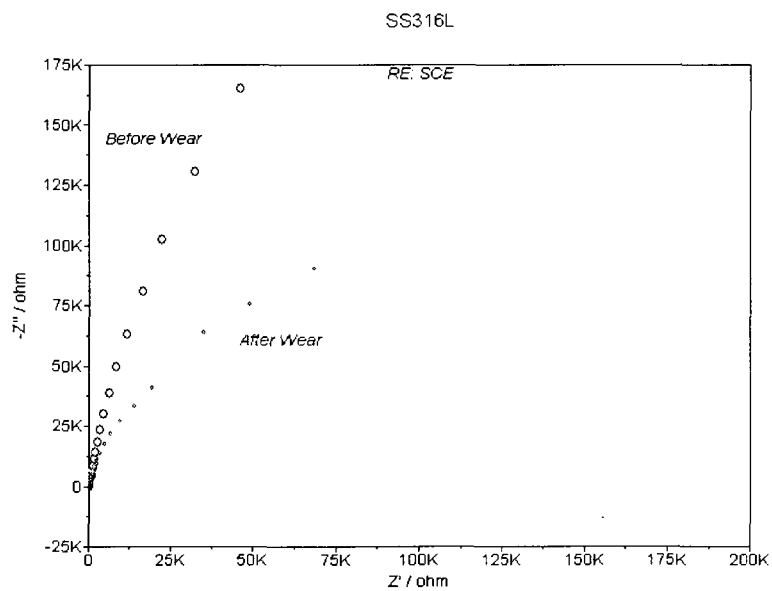


Figure A.4: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L.



## Échantillon SS316L/N3/DLC

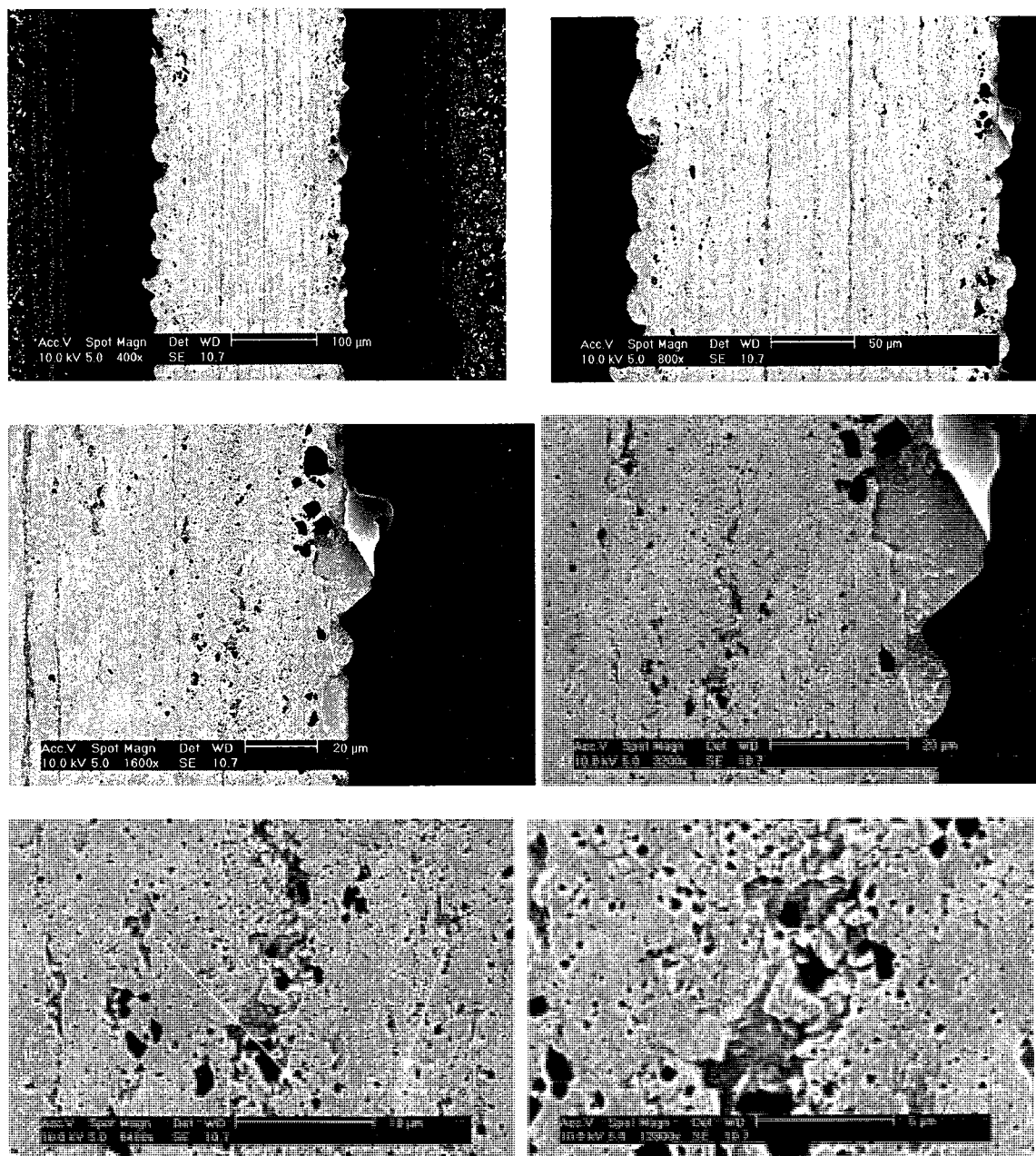


Figure A.5: Image MEB de l'usure pour SS316L/N3/DLC.

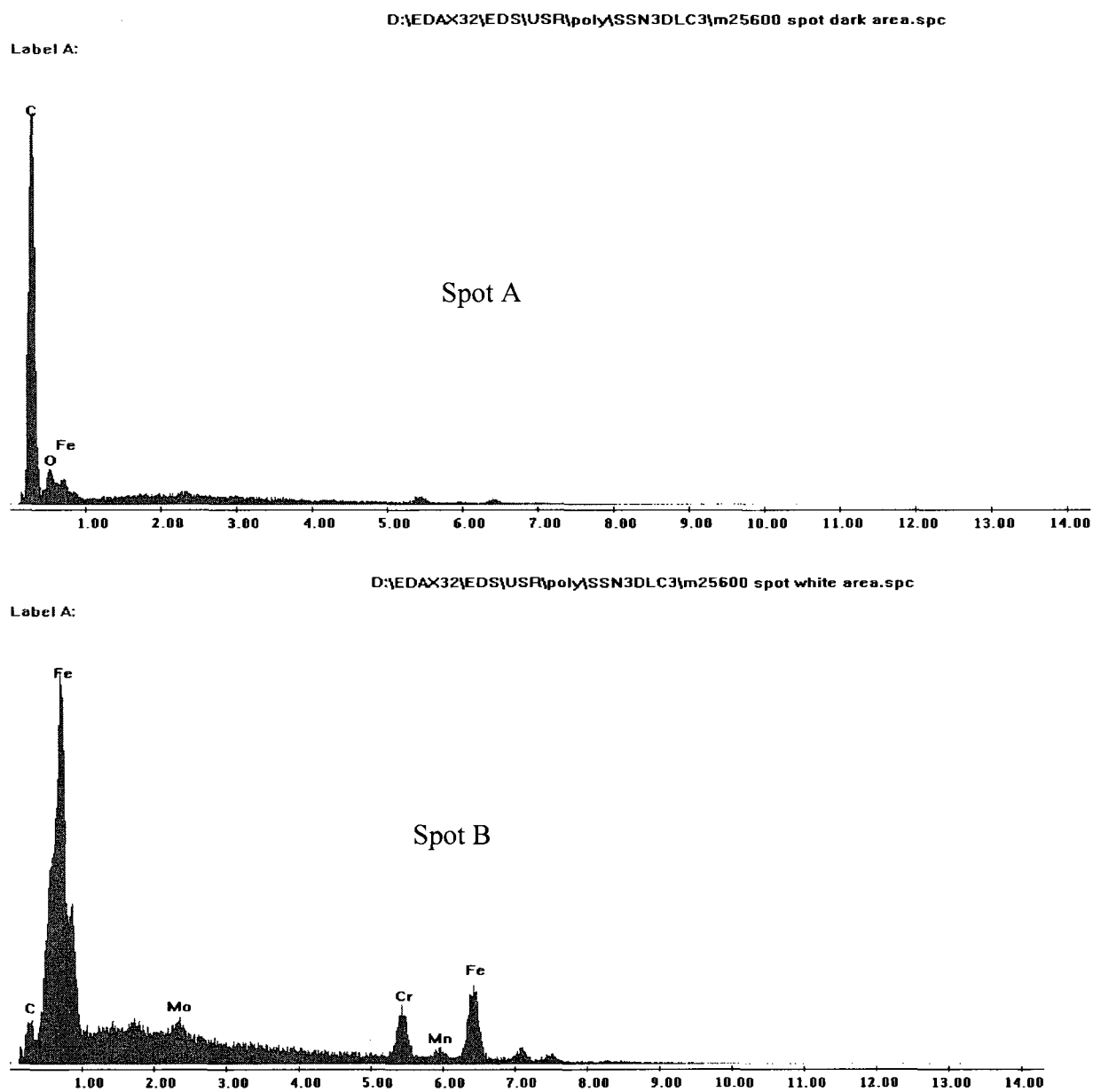


Figure A.6: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.5.

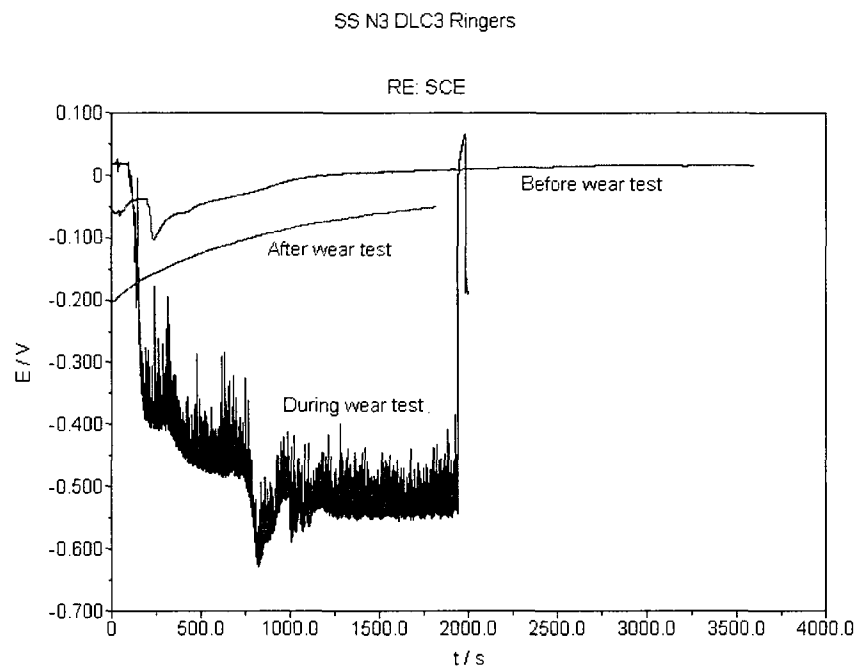


Figure A.7: OCP de l'échantillon SS316L/N3/DLC.

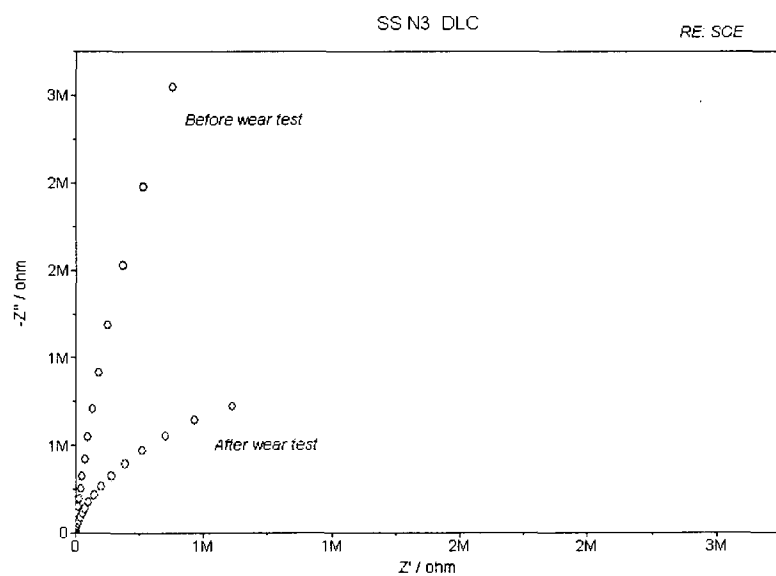


Figure A.8: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/N3/DLC.

### Échantillon SS316L/SiN

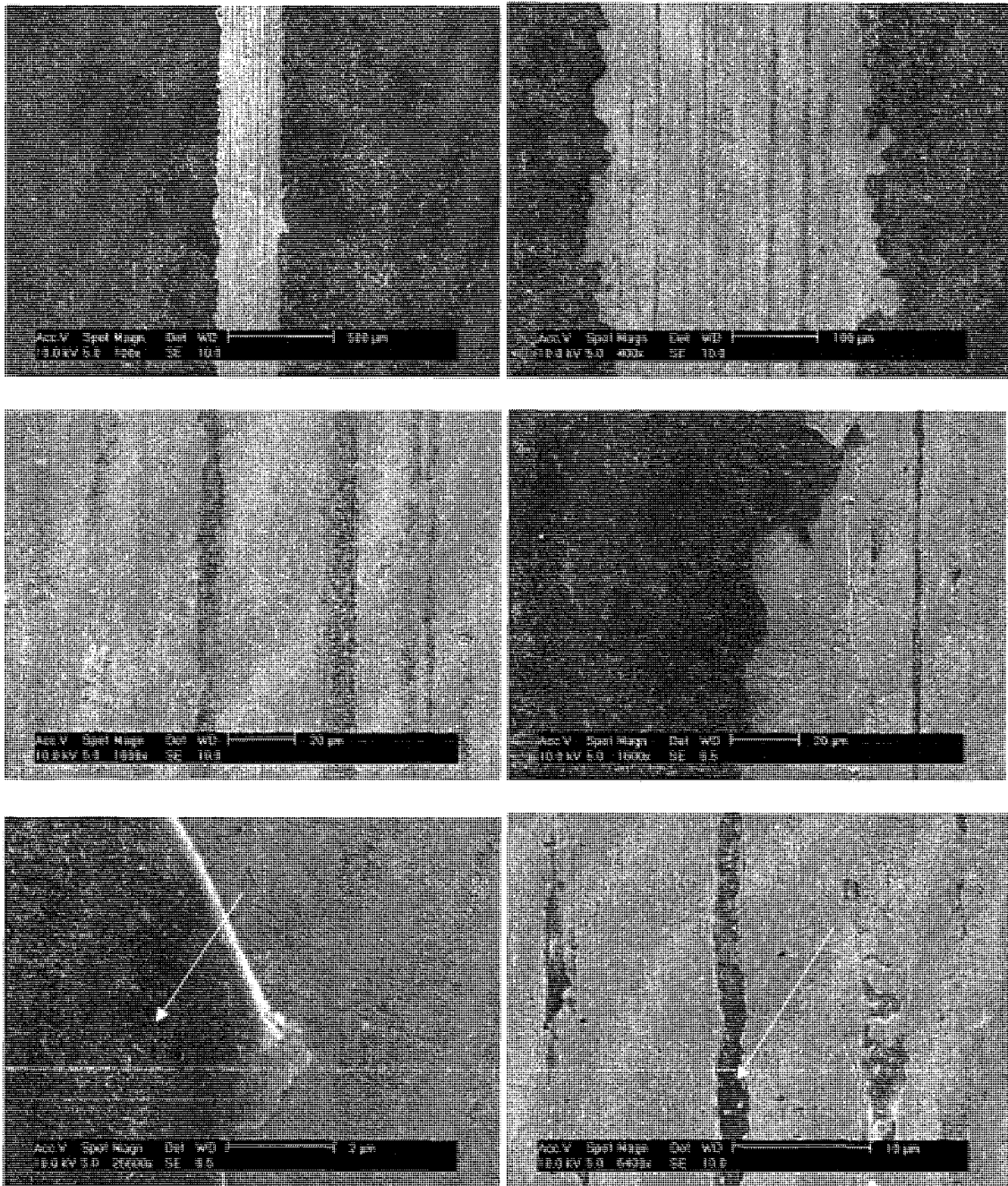
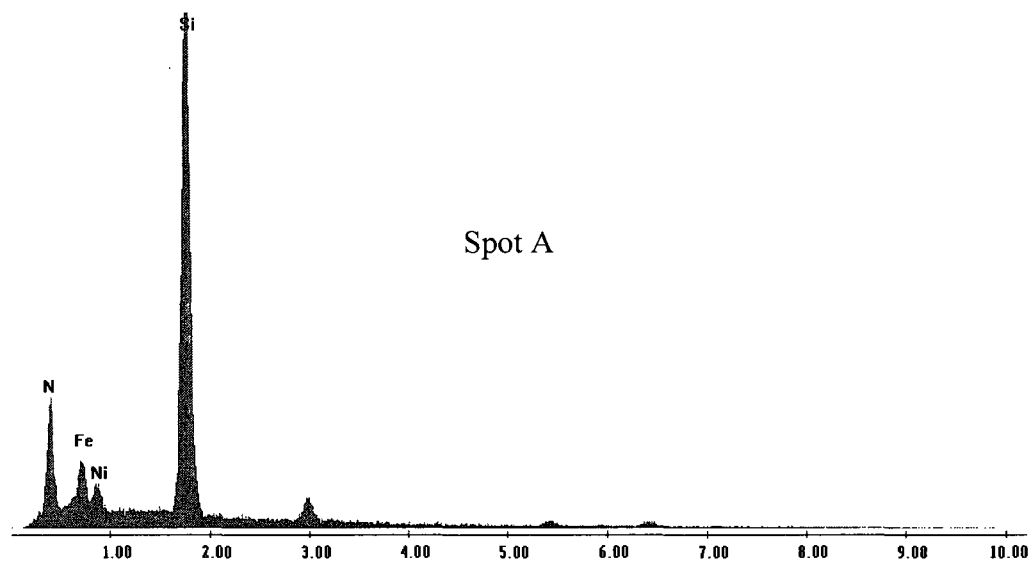


Figure A.9 : Image MEB de l'usure pour SS316L/SiN.

D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\01080603\SS SN -400 p1600 spot dark area.spc

Label A:



D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\01080603\SS SN -400 p6400 spot inside inclusion

Label A:

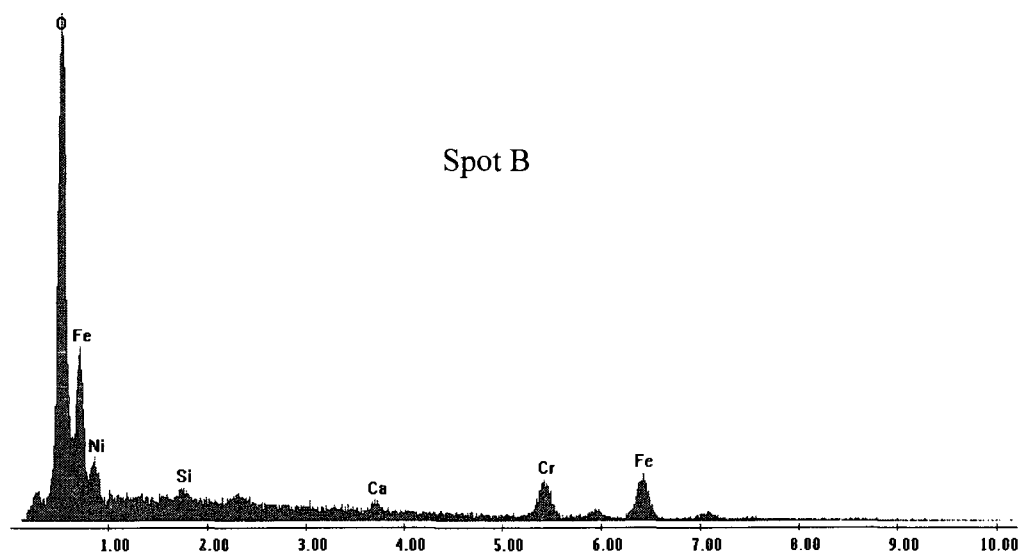


Figure A.10: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.9

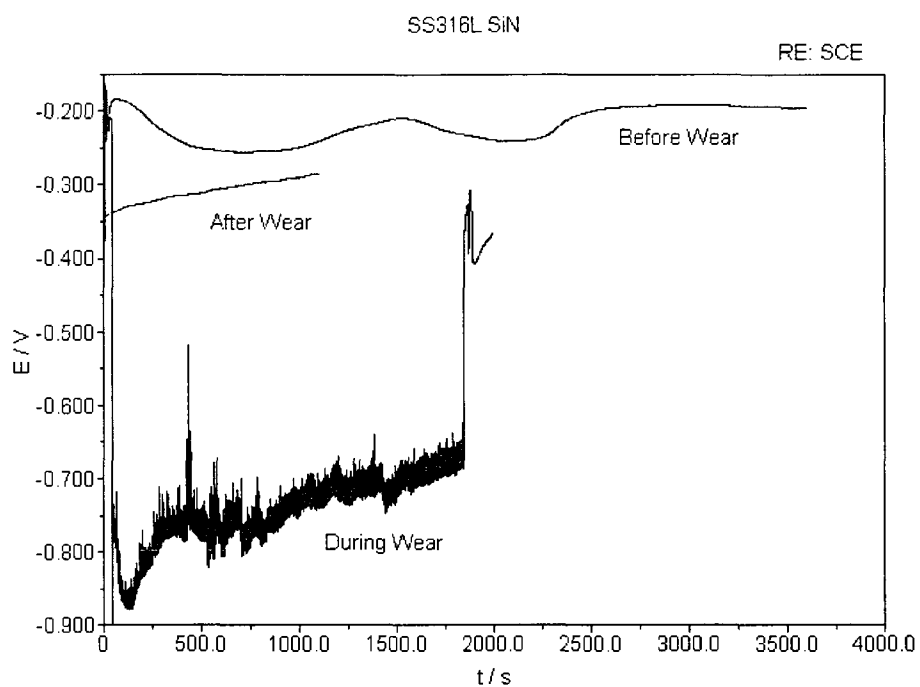


Figure A.11: OCP de l'échantillon SS316L/SiN.

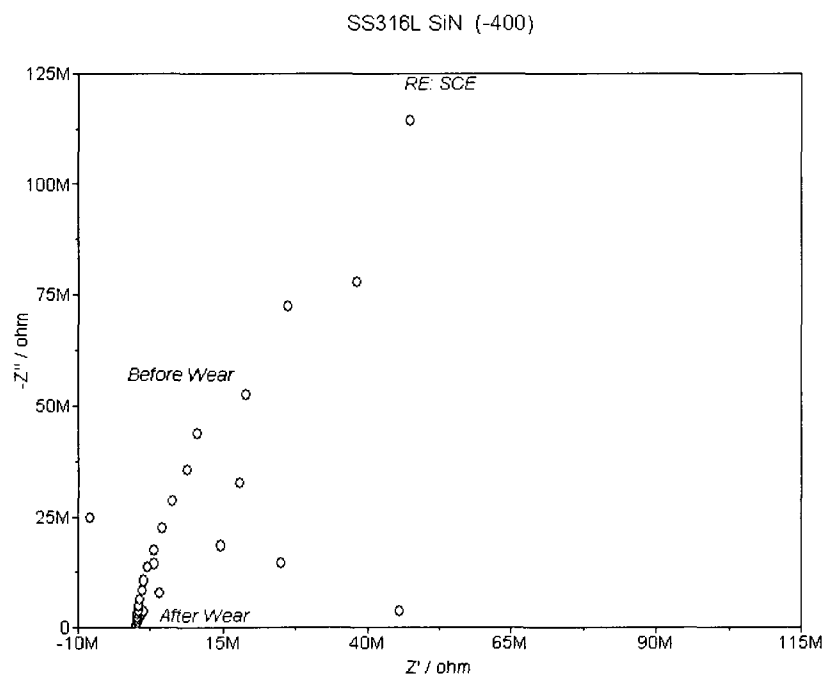


Figure A.12: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN.

**Échantillon SS316L/SiN/DLC(-400 -500)**

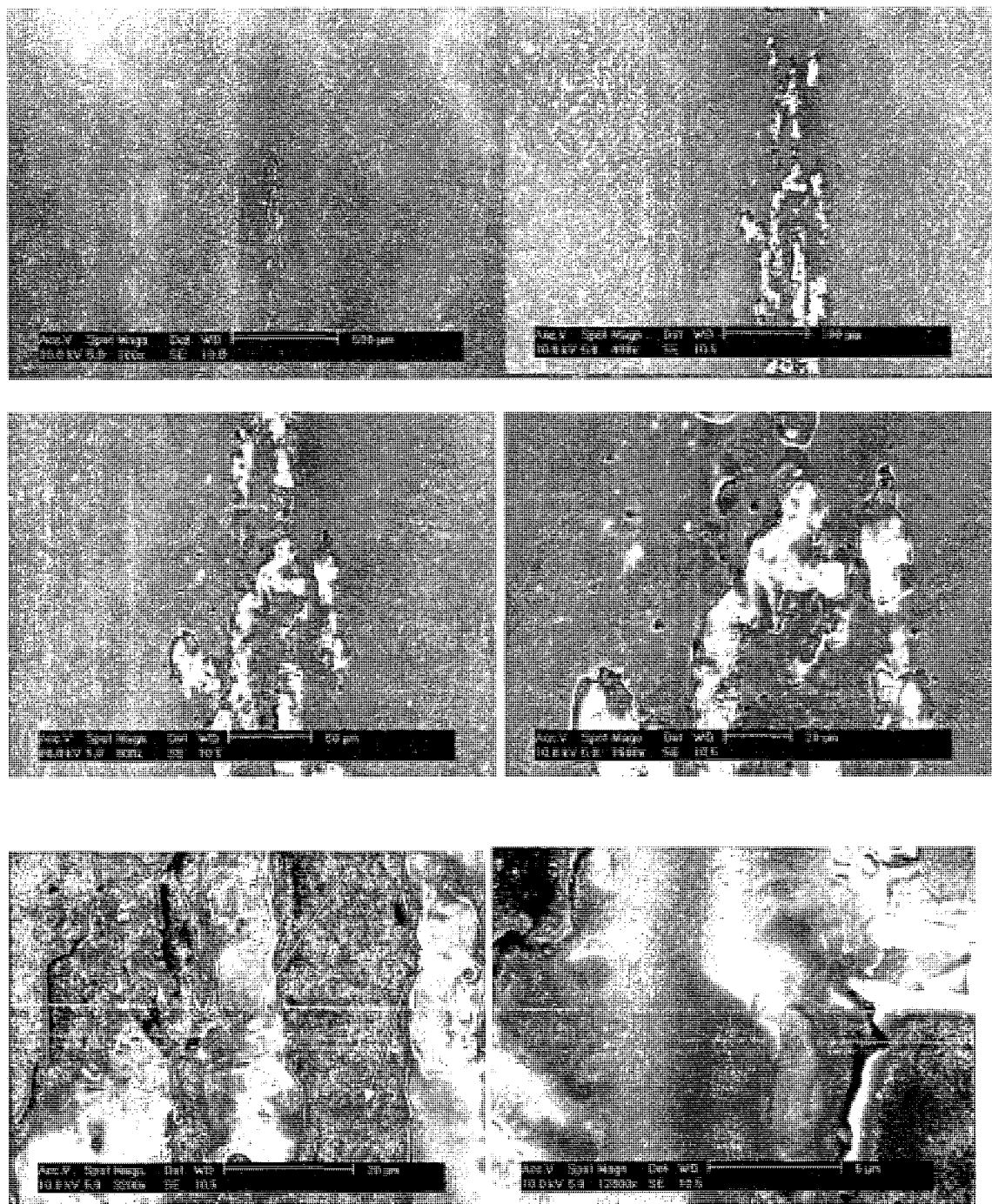


Figure A.13: Image MEB de l'usure pour SS316L/SiN/DLC (-400, -500).

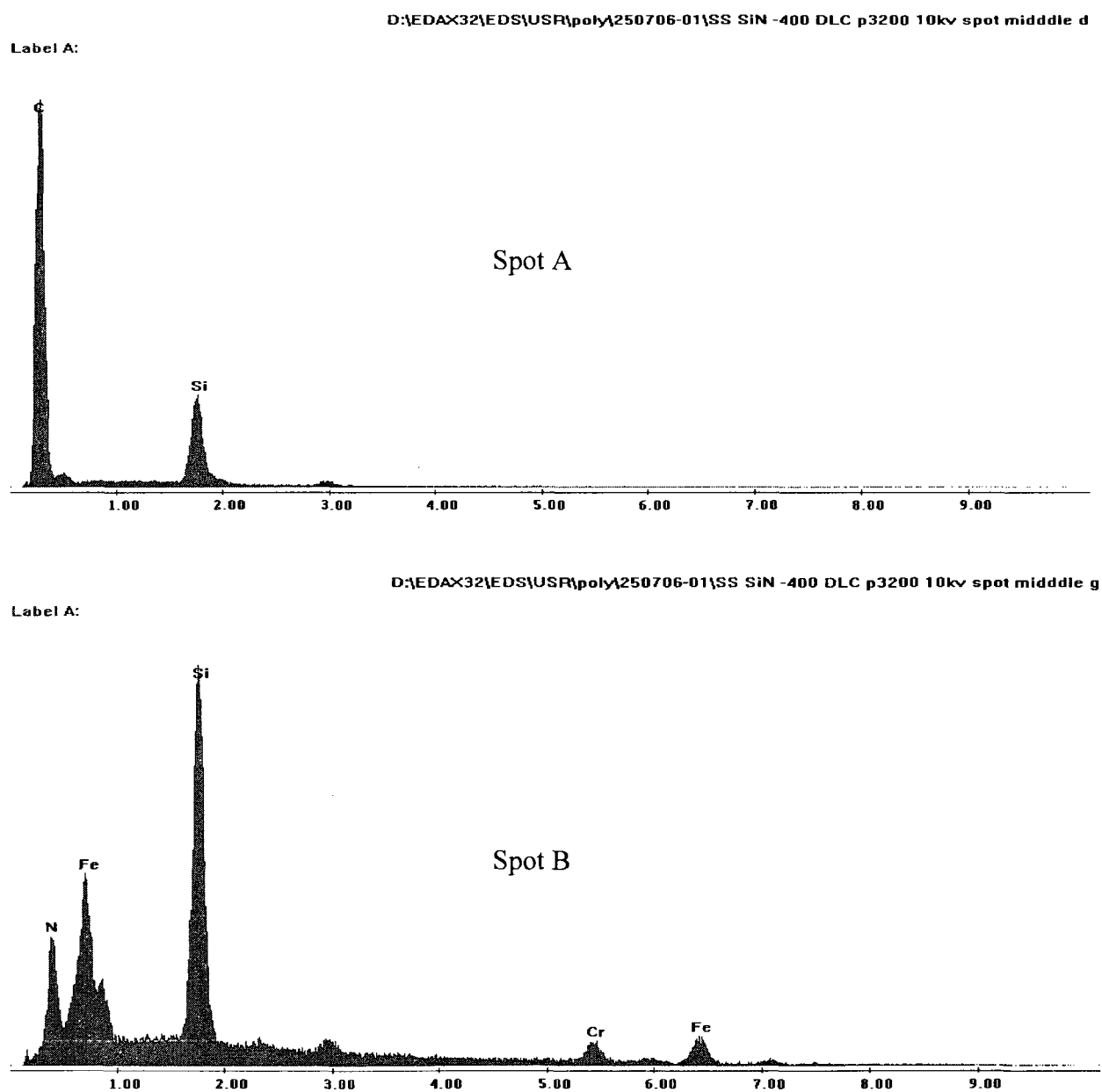


Figure A.14: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.13.



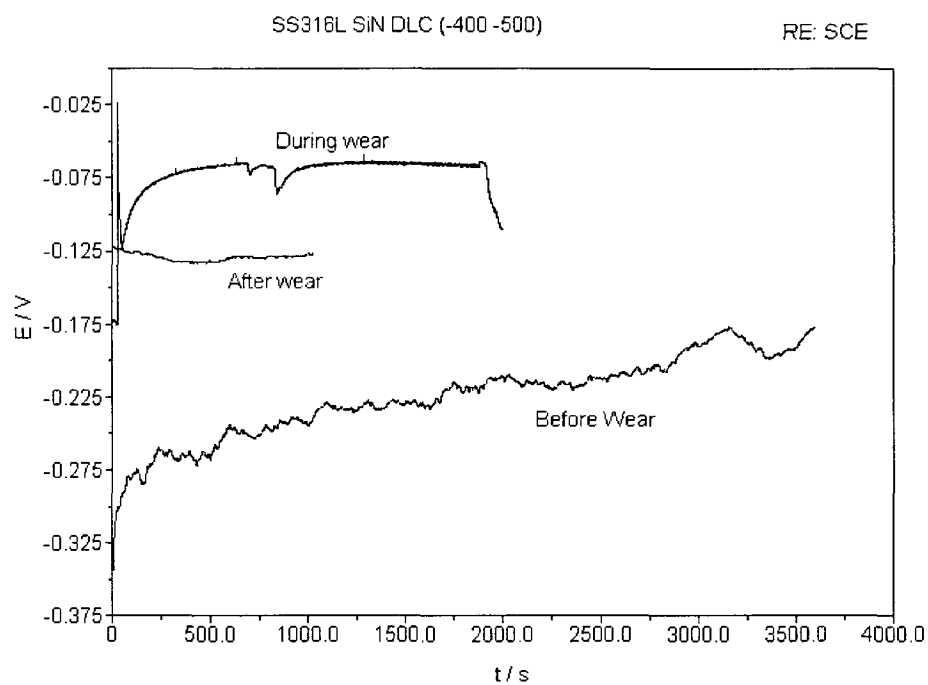


Figure A.15: OCP de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500).

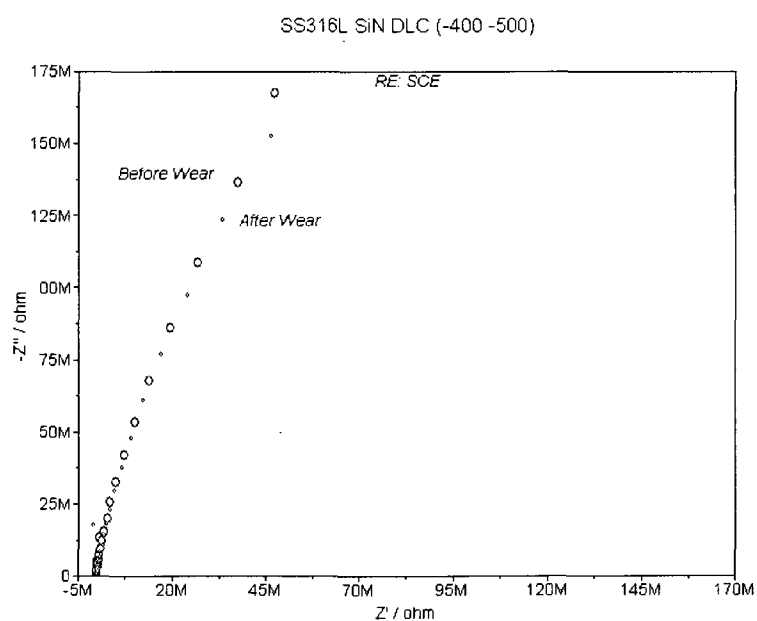


Figure A.16: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500).



113

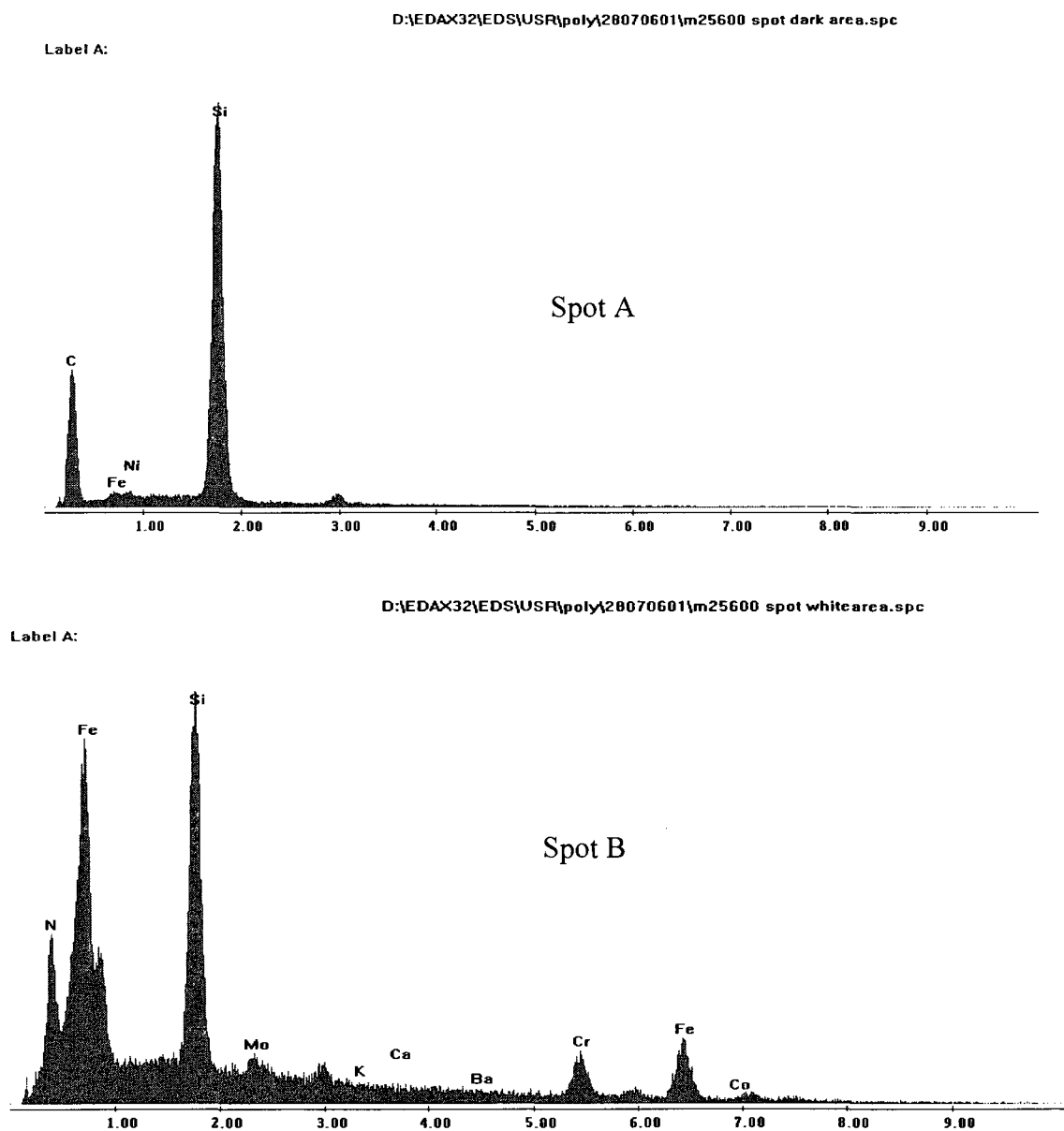


Figure A.18: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.17.

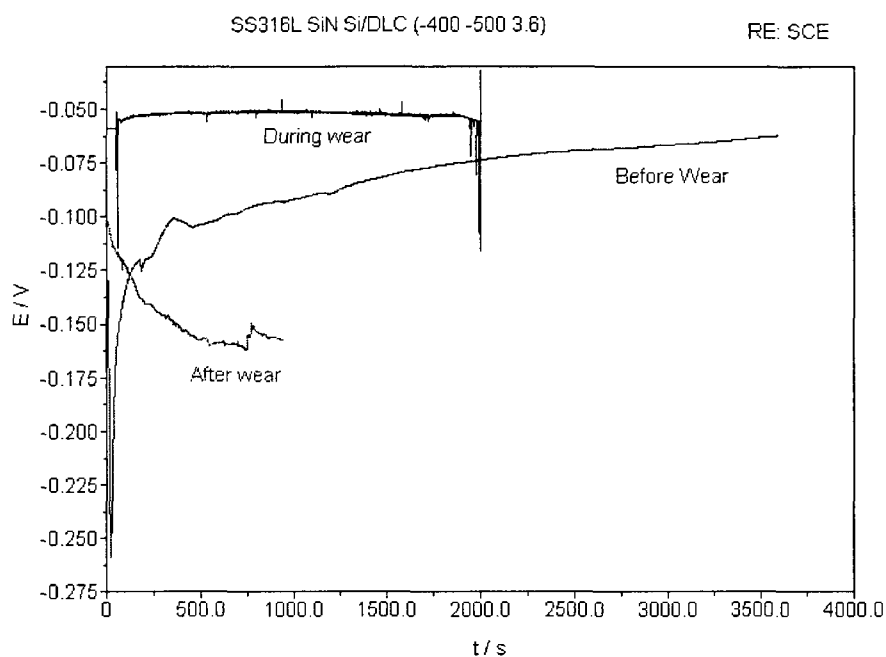


Figure A.19: OCP de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 3.6).

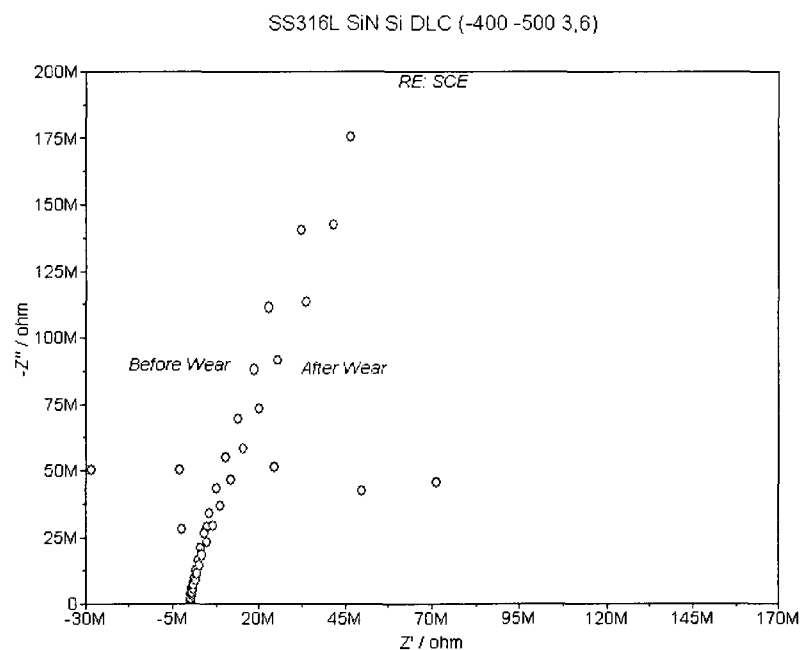


Figure A.20: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 3.6).

### Échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 5.6)

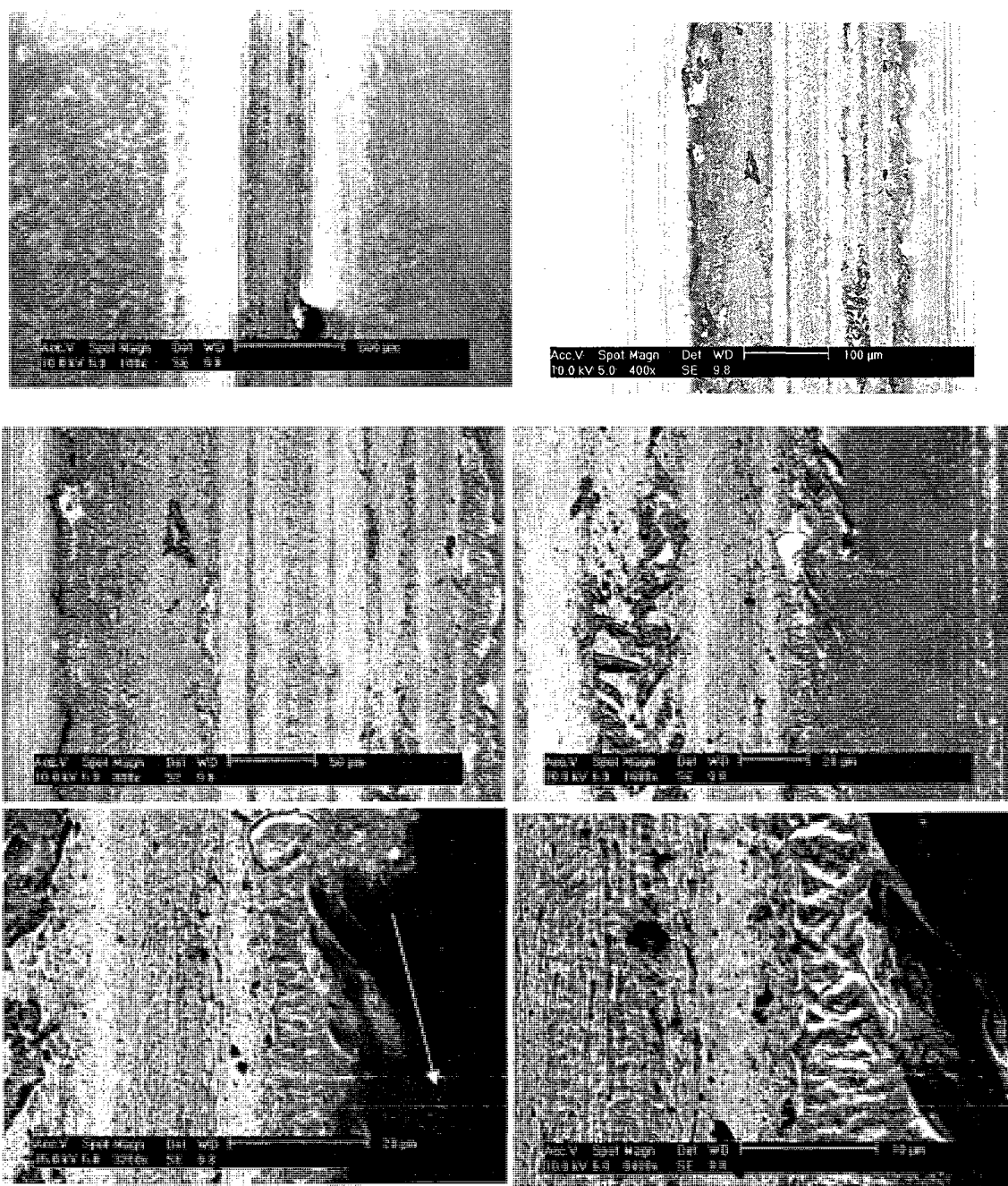
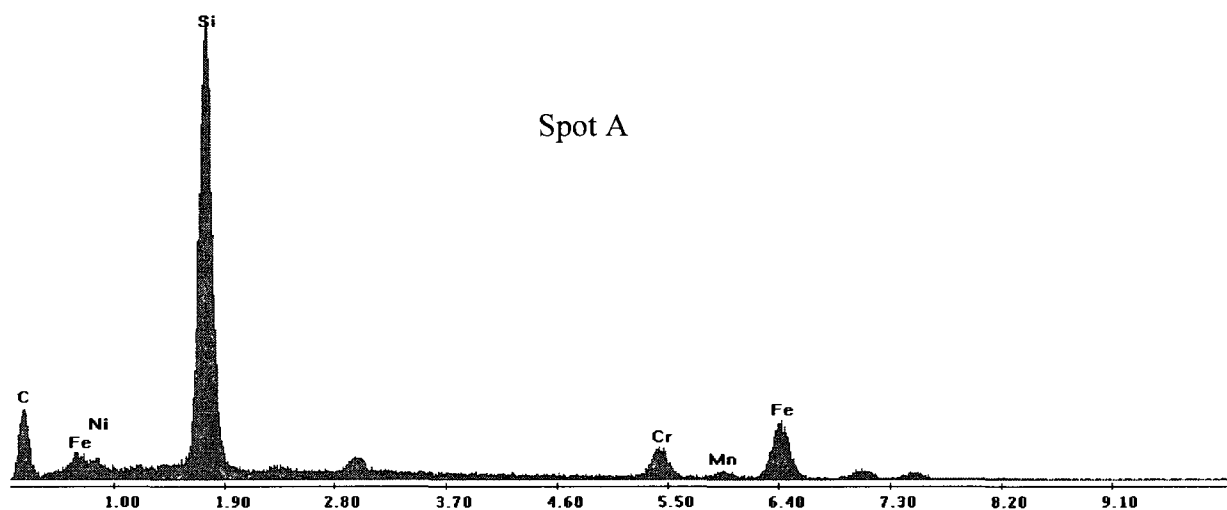


Figure A.21: Image MEB de l'usure pour SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 5.6).

D:\EDAX32\EDS\USR\poly\280706-02\280706-02 Ss316 SiN Si-DLC ceramic wear n

Label A:



D:\EDAX32\EDS\USR\poly\280706-02\280706-02 Ss316 SiN Si-DLC ceramic wear n

Label A:

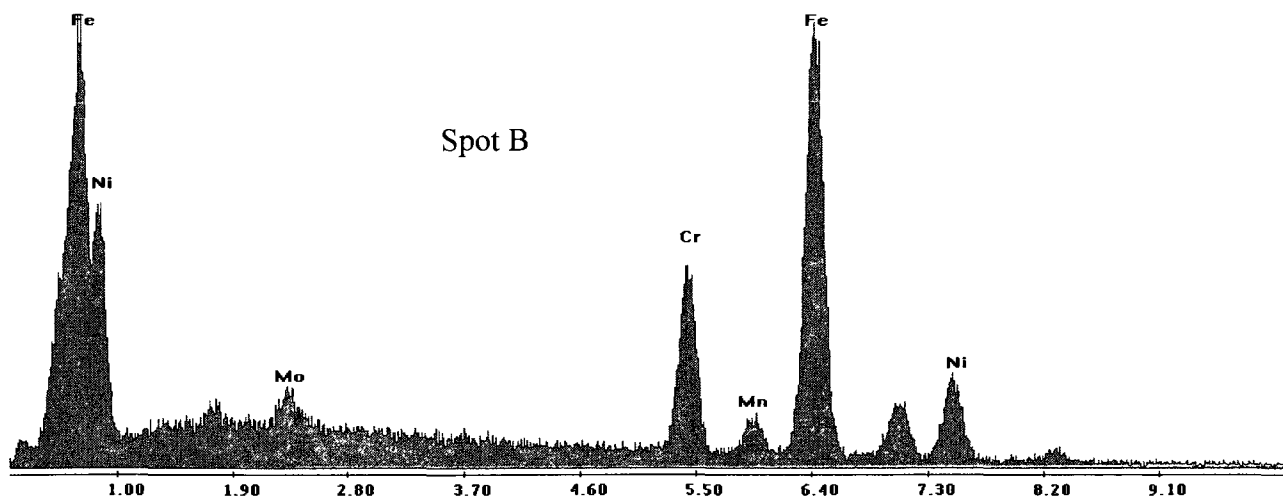


Figure A.22: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.21.

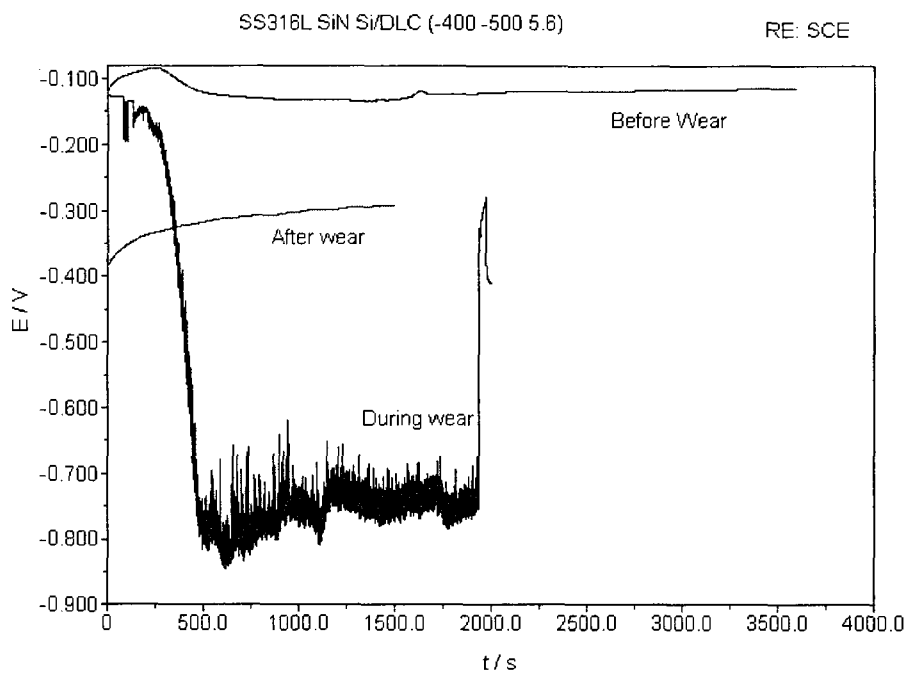


Figure A.23: OCP de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 5.6).

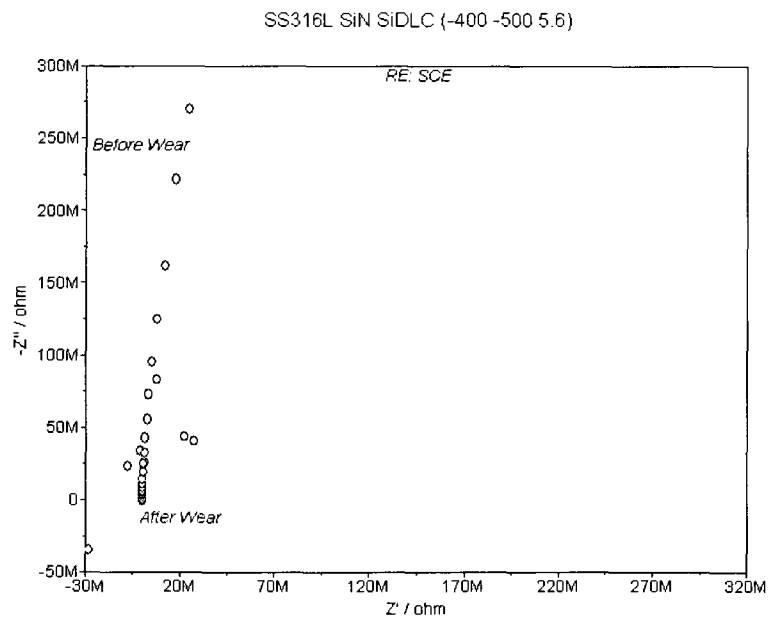


Figure A.24: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 3.6).

### Échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 9.6)

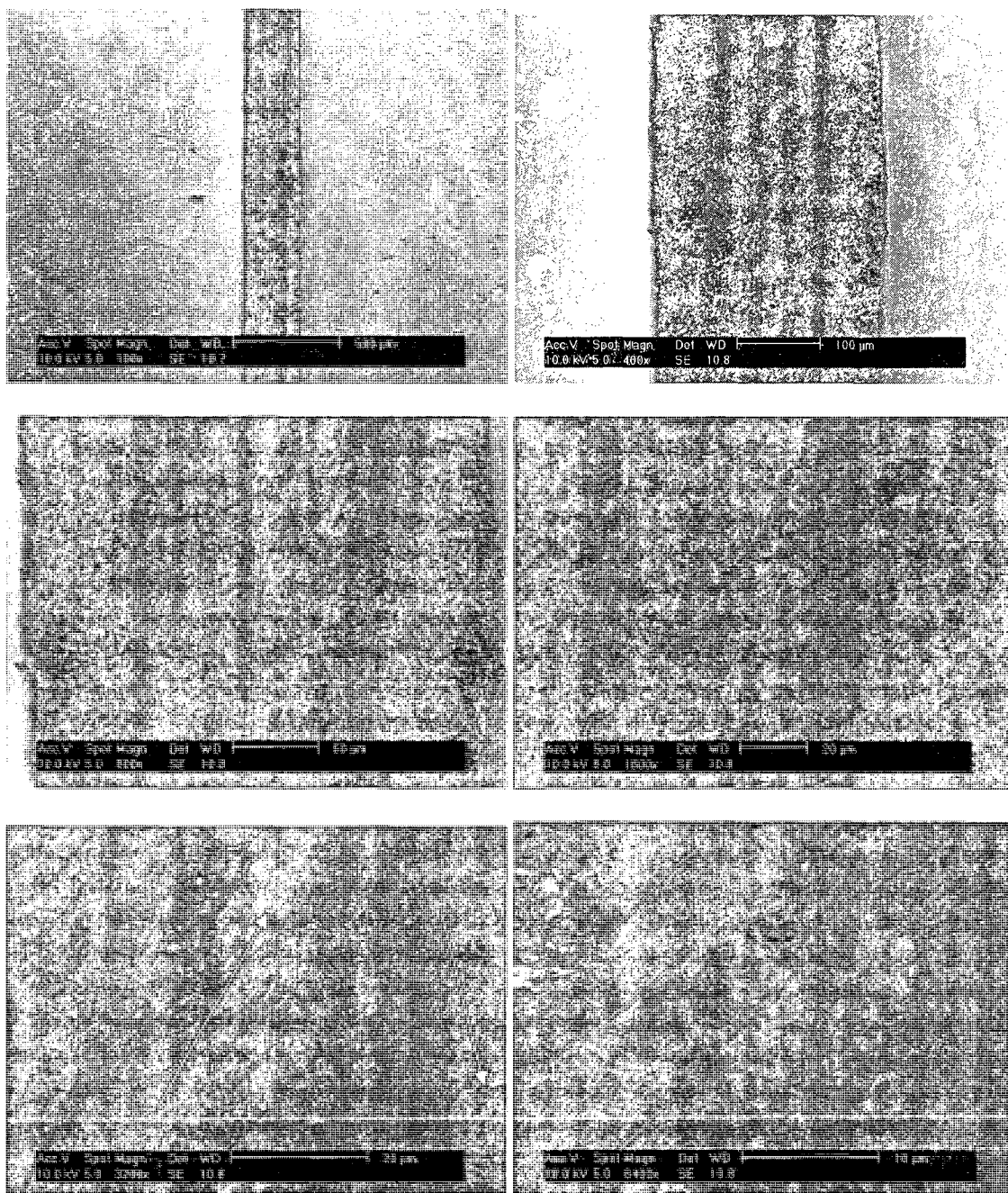
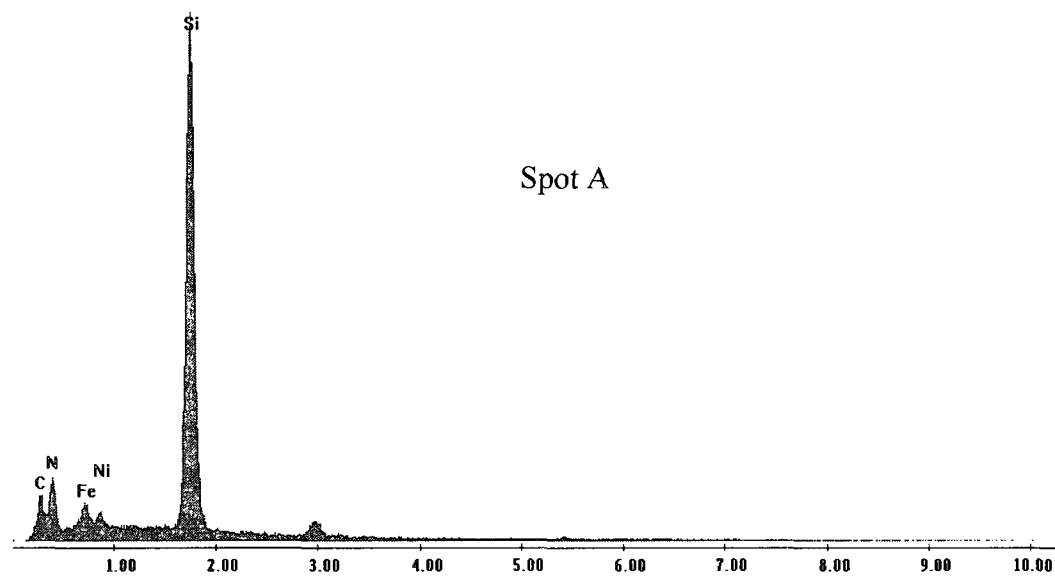


Figure A.25: Image MEB de l'usure pour SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 9.6).



D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\31070602\31070602 Ss316 SiN Si-DLC -400 -500 :

Label A:



D:\EDAX32\EDS\USR\Poly-Edax\31070602\31070602 Ss316 SiN Si-DLC -400 -500 :

Label A:

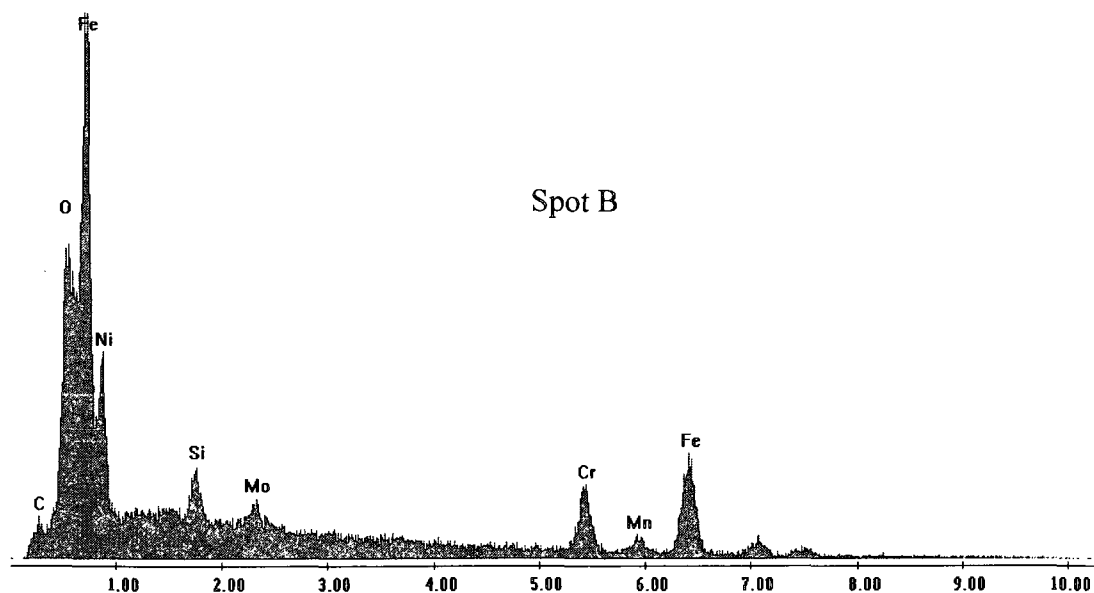


Figure A.26: Spectre rayon X du spot A et B de la figure A.25.

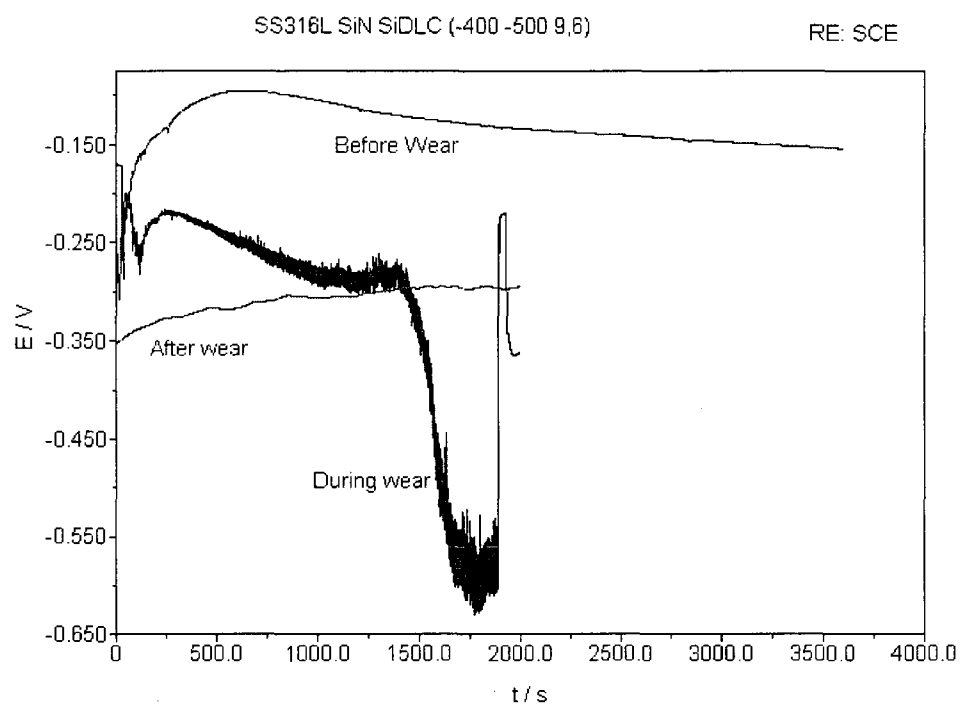


Figure A.27: OCP de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 9.6).

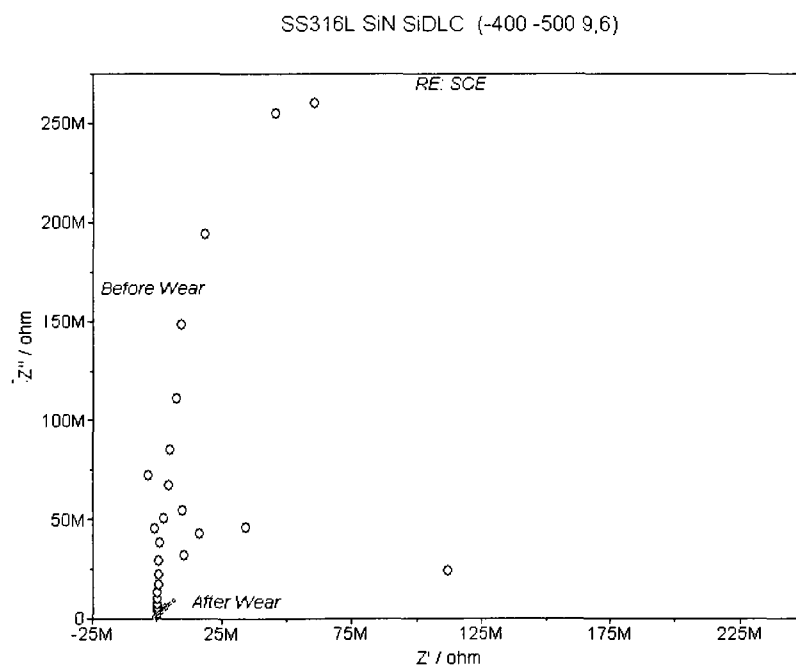


Figure A.28: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -500, 9.6).

### Échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -800, 3.6)

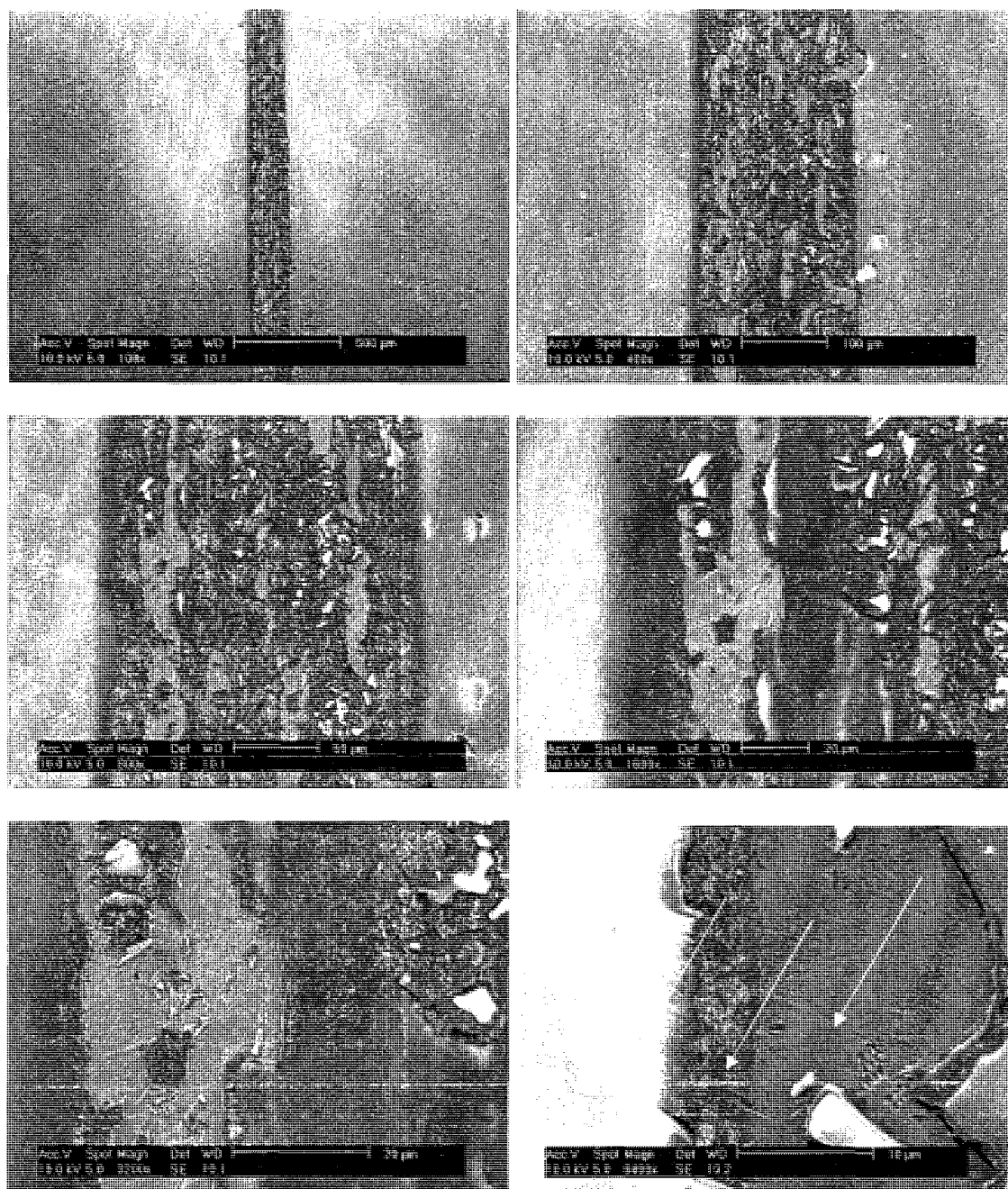


Figure A.29: Image MEB de l'usure pour SS316L/SiN/DLC (-400, -800, 3.6).

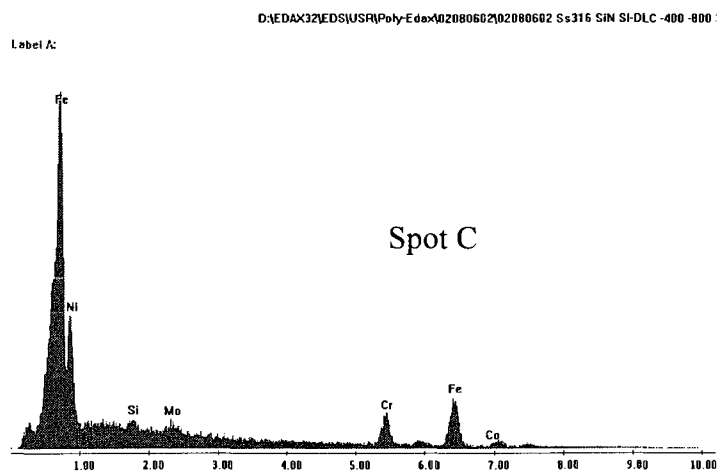
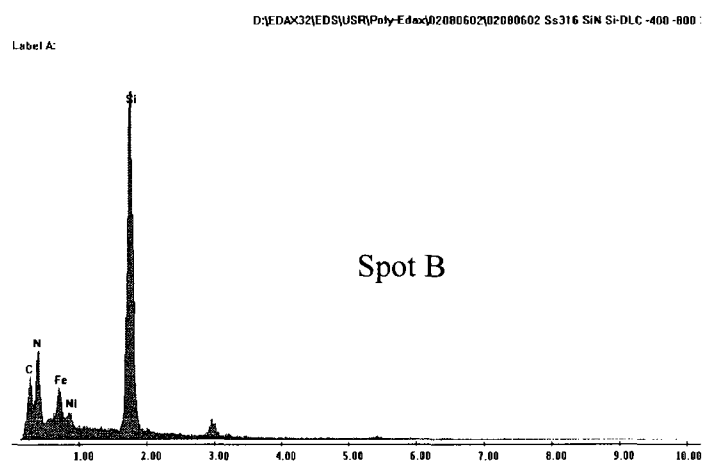
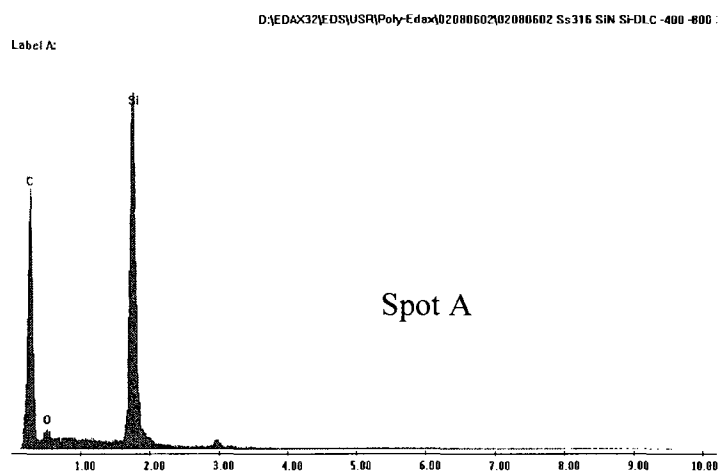


Figure A.30: Spectre rayon X du spot A, B et C de la figure A.29.

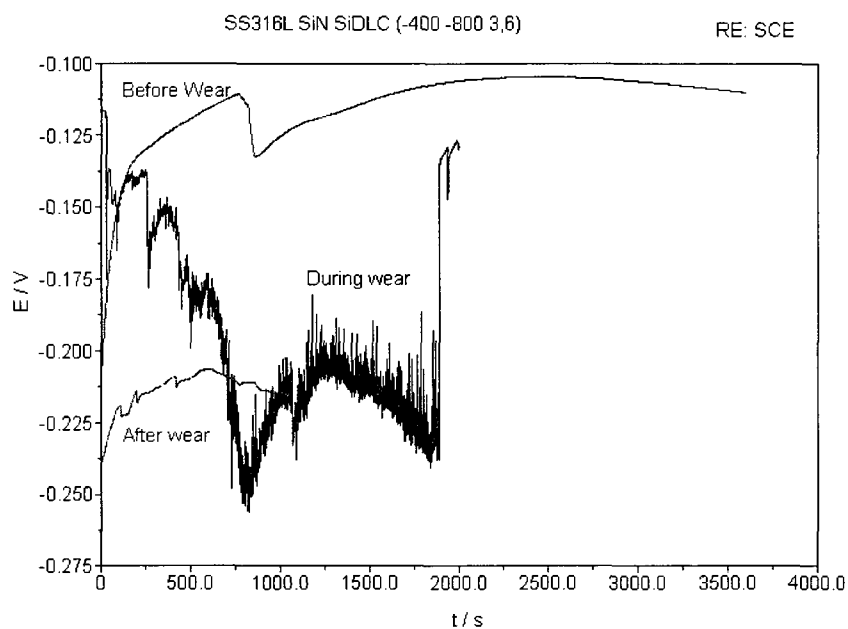


Figure A.31: OCP de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -800, 3.6).

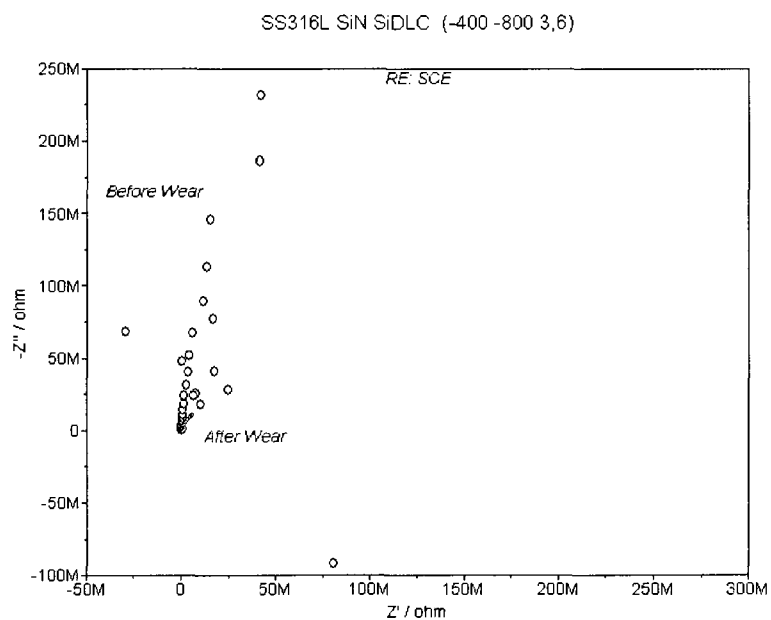


Figure A.32: Graphique Nyquist de l'échantillon SS316L/SiN/DLC (-400, -800, 3.6).

## RÉFÉRENCES

AAOS. American Association of Orthopedic Surgeons.  
[http://orthoinfo.aaos.org/fact/thr\\_report.cfm?Thread\\_ID=504&topcategory=Joint%20Re  
 placement](http://orthoinfo.aaos.org/fact/thr_report.cfm?Thread_ID=504&topcategory=Joint%20Replacement)

AFFATATO, S., FRIGO, M., TONI, A. 2000. «An *In Vitro* Investigation of Diamond-like Carbon as a Femoral Head Coating». *Journal of Biomedical Material Research*. 53. 221-226.

ALLEN, M., MYER, B., RUSHTON, N. 2001. «In Vitro and In Vivo Investigations into the biocompatibility of Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings for Orthopedic Applications». *Journal of Biomedical Material Research*. 58. 319.

ALLEN, M., LAW, F., RUSHTON, R. 1994. «The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells *in vitro*». *Clinical Materials*. 17/1. 1-10

ANDERSSON, J., ERCK, R.A., ERDEMIR, A. 2003. «Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres». *Wear*. 254. 1070-1075.

ANGUS, John C., WANG, Yaxin. 1991. «Diamond-like hydrocarbons and carbon film». *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*. 173-192.

AZZI, M. 2007. «Tribocorrosion». Laboratoire de génie des matériaux, Université McGill.

CHASSOT, E., IRIGARAY, J.L., TERVER, S., VANNEUVILLE, G. 2003. «Contamination by metallic elements released from joint prostheses». *Medical Engineering and Physics*. 26. 193-199.

BERGMANN, G., GRAICHEN, G., ROHLMANN, A. 1995. «Is staircase walking a risk for the fixation of hip implants?». *Journal of Biomechanics*. 28. 817-827.

BERGMANN, G., DEURETZBACHER, G., HELLER, M., GRAICHEN, F., ROHLMANN, A., STRAUSS, J., DUDA, G.N. 2001. «Hip contact forces and gait patterns from routine activities». *Journal of Biomechanics*. 34. 859-871.

CLAY, K.J., SPEAKMAN, S.P., MORRISON, N.A., TOMOZEIU, N., MILNE, W.I., KAPOOR, A. 1998. «Material properties and tribological performance of rf-PECVD deposited DLC coatings». *Diamond and Related Materials*. 7. 1100-1107.

CUI, F.Z., LI, D.J. 2000. «A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films». *Surface Coating Technology*. 131. 481-487.

DEARNALEY, G., ARPS, J.H. 2005. «Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review». *Surface and Coatings Technology*. 200. 2518-2524.

DORNER-REISEL, Annett, SCHURER, Christian, MULLER, Eberhard. 2004a. «The wear resistance of diamond-like carbon coated and uncoated Co28Cr6Mo knee prostheses». *Diamond and Related Materials*. 13. 823-827.

DORNER-REISEL, A. SCHURER, C., IRMER, G., MULLER, E. 2004b. «Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo». *Surface and Coatings Technology*. 177-178. 830-837.

DOWLING, D.P., KOLA, P.V., DONNELLY, K., KELLY, T.C., BRUMITT, K., LLOYD, L., ELOY, R., THERIN, M., WEILL, N. 1997. «Evaluation of diamond-like carbon-coated orthopedic implants». *Diamond Related Materials*. 6. 390-393.

ESTEVE, J., POLO, M.C., SANCHEZ, G. 1999. «Diamond and diamond-like carbon films». *Vacuum*. 52. 133-139.

ERDEMIR, A., NILUFER, I.B., ERYILMAZ, O.L., BESCHLIESSER, M., FENSKE, G.R. 1999. «Friction and wear performance of diamond-like carbon films grown in various source gas plasmas». *Surface and Coatings Technology*. 120-121. 589-593.

ERDEMIR, A., ERYILMAZ, O.L., FENSKE, G. 2000. «Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties». *Journal of Vacuum Science and Technology*. 18/4. 1987-1992.

ERDEMIR, A. 2004. «Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films». *Tribology International*. 37. 1005-1012.

ERDEMIR, A., DONNET, C. 2006. «Tribology of diamond-like carbon films : recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39. R311-R327.

ERYILMAZ, O.L., JOHNSON, J.A., AJAYI, O.O, ERDEMIR, A. 2006. «Deposition, characterization, and tribological applications of near-frictionless carbon films on glass and ceramic substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 18. S1751-S1762.

FERRARI, A.C., ROBERTSON, J. 2000. «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon». *Physical Review B*. 61/20. 14095-14107.

FISHER, J., FIRKINS, P., REEVES, E.A., HAILEY, J.L., ISAAC, G.H. 1995. «Influence of scratches to metallic counterfaces on the wear of ultra-high molecular weight polyethylene». *J. Eng. Med.* 209. 263-264.

GANGOPADHYAY, A.K., WILLERMET, P.A., TAMOR, M.A., VASSELL, W.C. 1997. «Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications I. Development of moisture insensitive films having reduced compressive stress». *Tribology International Volume*. 30/1. 9-18.

GRILL, A., MEYERSON, B.S. 1994. «Development and status of diamond-like carbon, in: K.E. Spear, J.P. Dismukes (Eds.), *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Wiley, New York, Chapter 5.

GRILL, A. 2003. «Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview». *Diamond and Related materials*. 12. 166-170.

GUTHENSONH, K., BEYTHIEN, C., BAU, J., FENNER, T., GREWE, P., KOESTER, R., PADMANABAN, K., KUEHNL, P. 2000. «In Vitro Analysis of Diamond-like Carbon Coated Stents: Reduction of Metal Ion release, Platelet Activation, and Thrombogenicity». *Thrombosis Research*. 99. 577-585.

HAJEK, V., RUSNAK, K., VLCEK, J., MARTINU, L., HAWTHORNE, H.M. 1997. «Tribological study of CN<sub>x</sub> films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering». *Wear*. 213. 80-89.

HAUERT, R. 2003. «A review of modified DLC coatings for biological applications». *Diamond and Related Materials*. 12. 583-589.

HUANG, G.F., LINGPING, Z., WEIQING, H., LIHUA, Z., SHAOLU, L., DEYI, L. 2003. «The mechanical performance and anti-corrosion behaviour of diamond-like carbon film». *Diamond and Related Materials*. 12. 1406-1410.

HUANG, L.Y., LU, J., XU, K.-W. 2004. «Investigation of the relation between structure and mechanical properties of hydrogenated diamond-like carbon coatings prepared by PECVD». *Materials Science and Engineering*. 373. 45-53.

JACOBS, J.J., SKIPOR, A.K., DOORN, P.F., CAMPBELL, P., SCHMALZRIED, T.P., BLACK, J., HARLAN, C. 1996. «Cobalt and Chromium Concentrations in Patients With Metal on Metal Total Hip Replacements». *Clinical Orthopedics and Related Research*. 329. S256.

JACOBS, J.J., SKIPOR, A., PATTERSON, L.M., HALLAB, N.J., PAPROSKY, W.G., BLACK, J., GALANTE, J.O. 1998. «Metal Release in Patients Who Have Had a Primary Total Hip Arthroplasty». *The Journal of Bone and Joint Surgery*. 80. 1447-58.



KENNEDY, F.E., LIDHAGEN, D., ERDEMIR, A., WOODFORD, J.B., KATO, T. 2003. «Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates». *Wear*. 255. 854-858.

KIM, H.-G., AHN, S.-H., KIM, J.-G., PARK, S.J., LEE, K.-R. 2005a. «Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications». *Thin Solid Films*. 475. 291-292.

KIM, H.-G., AHN, S.-H., KIM, J.-G., PARK, S.J., LEE, K.-R. 2005b. «Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment». *Diamond and Related Materials*. 14. 35-41.

KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., KUTTEL, O.M., MARTINU, L., WEIRTHEIMER, M.R. 1990. «Dual-frequency N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> plasma modification of polyethylene and polyamide». *Journal of Vacuum Science and Technology*. 9. 2975-2981.

KOIDL, P., WILD, C., LOCHER, R., SAH, R.E. 1991. «Amorphous, hydrogenated carbon films and related materials: Plasma depositions and film properties». *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*. 243-265.

KUSTER, M.S., WOOD, G.A., STACHOWIAK, G.W., GACHTER, A. 1997. «Joint load considerations in total knee replacement». *Journal of Bone and Joint Surgery*. 79. 109-113.

LANDOLT, D., MISCHLER, S., STEMP, M., BARRIL, S. 2003. «Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact». *Wear*. 256. 517-524.

LAPPALAINEN, R., ANTTILA, A., HEINONEN, H. 1998. «Diamond Coated Total Hip Replacements». *Clinical Orthopaedics and Related Research*. 352. 118-127.

LINDER, S., PINKOWSKI, W., AEPFELBACHER, M. 2002. «Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on diamond-like carbon coated surface». *Biomaterials*. 23. 767-773.

LIU, Y., ERDEMIR, A., MELETIS, E.I. 1996. «A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films». *Surface and Coatings Technology*. 82. 48-56.

LIU, Z.H., LEMOINE, P., ZHAO, J.F., ZHOU, D.M., MAILLEY, S., McADAMS, E.T., MAGUIRE, P., McLAUGHLIN. 1998. «Characterisation of ultra-thin DLC coatings by SEM/EDX, AFM and electrochemical techniques». *Diamond and Related Materials*. 7. 1059-1065.

LIU, H., TANAKA, A., KUMAGAI, T. 1999. «Influence of sliding mating materials on the tribological behavior of diamond-like carbon films». *Thin Solid Films*. 352. 145-150.

LIU, C.L., CHU, P.K., YANG, D.Z. 2007. «*In Vitro* evaluation of diamond-like carbon coating with a Si/SiC<sub>x</sub> interlayer on surgical NiTi alloy». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 257. 132-135.

LOIR, A.-S., GARRELIE, F., DONNET, C., SUBTIL, J.-L., BELIN, M., FOREST, B., ROGEMONT, F., LAPORTE, P. 2005. «Mechanical and tribological characterization of tetrahedral diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser deposition on pre-treated orthopaedic biomaterials». *Applied Surface Science*. 247. 225-231.

MARTINU, Ludvik. 1990. «Amorphous carbon films». *High Energy Density Technologies in Materials Science*. 77-87.

MARTINU, L., RAVEH, A., DOMINGUE, A., BERTRAND, L., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., GUJRATHI, S.C., WERTHEIMER, M.R. 1991. «Hard carbon films deposited under high ion flux». *Thin Solid Films*. 208. 42-47.

MARTINU, L. 1995. «Carbon and Related Film Materials». *JMO*. 5-6. 186-189

MISCHLER, S., SPIELGEL, A., STEMP, M., LANDOLT, D. 2001. «Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions». *Wear*. 251. 1295-1307.

MOISAN, M., BARBEAU, C., CLAUDE, R., FEIRREIRA, C.M., MARGOT, J., PARASZCZAK, J., SA, A.B., SAUVÉ, G., WERTHEIMER, M.R. 1991. «Radio frequency or microwave plasma reactor? Factors determining the optimum frequency of operation». *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 9/1. 8-25.

MORSHED, M.M., McNAMARA, B.P., CAMERON, D.C., HASHMI, M.S.J. 2003a. «Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel». *Surface and Coatings Technology*. 163-164. 541-545.

MORSHED, M.M., CAMERON, D.C., McNAMARA, B.P., HASHMI, M.S.J. 2003b. «Pre-treatment of substrates for improved adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable metals deposited by saddle field neutral beam source». *Surface and Coatings Technology*. 174-175. 579-583.

NARAYAN, R.J. 2005 «Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications». *Materials Science and engineering*. 25. 405-416.

OGURI, K., ARAI, T. 1991. «Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical deposition». *Surface and Coatings Technology*. 47/1-3. 710-721.

OHANA, T., SUZUKI, M., NAKAMURA, A., TANAKA, A., KOGA, Y. 2004. «Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness». *Diamond and Related Materials*. 13. 2211-2215.

OHANA, T., SUZUKI, M., NAKAMURA, A., TANAKA, A., KOGA, Y. 2005. «Friction behaviour of Si-DLC/DLC multi layer films on steel substrate in water environment». *Diamond and Related Materials*. 14. 1089-1093.

OHANA, T., SUZUKI, M., NAKAMURA, A., TANAKA, A., KOGA, Y. 2006. «Low-friction behaviour of diamond-like carbon films in a water environment». *Diamond and Related Materials*. 15. 962-966.

PLATON, F., FOURNIER, P., ROUXEL, S. 2001. «Tribological behavior of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses». *Wear*. 250. 227-236.

PODGORNIK, B., VIZINTIN, J. 2001. «Influence of substrate treatment on the tribological properties of DLC coatings». *Diamond and Related Materials*. 10. 2232-2237.

PSYLLAKI, P.P, JEANDIN, M., PANTELIS, D.I., ALLOUARD, M. 2000. «Pin-on-disk testing of PE-CVD diamond-like carbon coatings on tool steel substrates». *Surface and Coatings Technology*. 130. 297-303.

RAVEH, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., MARTINU, L., WERTHEIMER, M.R. 1992. «Deposition and properties of diamondlike carbon films produced in microwave and radio-frequency plasma». *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 10/4. 1723-1727.

ROBERTSON, J. 2002. «Diamond-like amorphous carbon». *Materials Science and Engineering*. R 37. 129-281.

RONKAINEN, H., VARJUS, S., HOLMBERG, K. 2001. «Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions». *Wear*. 249. 267-271.

RYDELL, N.W. 1966. «Intravital measurements of forces acting on the hip joint». *Springer*. 52-68.

SANTAVIRTA, S., ANTTILA, A., ASPENBERG, *et al.* 1995. *FINN J. Ortop. Pharmatol SOT*. 5/95 18. 356.

SHEEJA, D., TAY, B.K., KRISHNAN, S.M., NUNG, L.N. 2003. «Tribological characterization of diamond-like carbon (DLC) coatings sliding against DLC coatings». *Diamond and Related Materials*. 12. 1389-1395.

SNYDERS, R., BUSSIER, É., AMIREAULT, P., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., PARK, E., TAYLOR, K., MARTINU, L. 2007. «Tribo-mecanical properties of DLC coatings deposited on nitrided biomedical stainless steel». *Plasma Processes and Polymers*. 4. S640-S646.

SOUM-GLAUDE, A., THOMAS, L., DOLLET, A., SÉGUR, P., BORDAGE, M.C. 2007. «Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostique and modeling to a-Si:C:H hard coating composition». *Diamond and Related Materials*. 16. 1259-1263.

SUZUKI, M., TANAKA, A., OHANA, T., ZHANG, W. 2004a. «Frictional behavior of DLC films in a water environment». *Diamond and Related Materials*. 13. 1464-1468.

SUZUKI, M., OHANA, T., TANAKA, A. 2004b. «Tribological properties of DLC films with different hydrogen contents in water environment». *Diamond and Related Materials*. 13. 2216-2220.

TAEGER, G., PODLESKA, L.E., SCHMIDT, B., ZIEGLER, M., NAST-KOLD, D. 2003. «Comparaison of Diamond-Like-Carbon and Alumina-Oxide articulating with Polyethylene in Total Hip Arthroplasty». *Mat.-wiss. U. Werkstofftech.* 34. 1094-1100.

TAKADOUM, J., RAUCH, J.Y., CATTENOT, J.M., MARTIN, N. 2003. «Comparative study of mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> and DLC films deposited by PECVD technique». *Surface and Coatings Technology*. 174-175. 427-433.

TAYLOR, S.J.G., WALKER, P.S. 2001. «Forces and moments telemetered from two distal femoral replacements during various activities». *Journal of Biomechanics*. 34. 839-848.

TIAINEN, V.M. 2001. «Amorphous carbon as a bio-mechanical coating – mechanical properties and biological applications». *Diamond and Related Materials*. 10. 153-160.

TSUI, Y.Y., REDMAN, D.G. 2000. «A laser ablation technique for improving the adhesion of laser-deposited diamond-like carbon coatings to metal substrates». *Surface and Coatings Technology*. 126. 96-101.

VERCAMMEN, K., HAEFKE, H., GERBIG, Y., VAN HULSEL, A., PFLUGER, E., MENEVE, J. 2000. «A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon». *Surface and Coatings Technology*. 133-134. 466-472..

WIKIPÉDIA. 2007. Dictionnaire de ressources en ligne. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

XU, T., PRUITT, L 1999. «Diamond-like carbon coatings for orthopedic applications: an evaluation of tribological performance». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 10. 83-90.

YAMAMOTO, K., MATSUKADO, K. 2006. «Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication». *Tribology International*. 39. 1609-1614.

YAMAUCHI, N., OKAMOTO, A., TUKAHARA, H., DEMIZU, K., UEDA, N., SONE, T., HIROSE, Y. 2003. «Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions». *Surface and Coatings Technology*. 174-175. 465-469.

YU, L.J., WANG, X.H., LIU, X.H. 2000. «Haemocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films». *Surface Coatings and Technology*. 128-129. 484-488.