

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologie des matériaux

Dépôt électrochimique de l'hydroxyapatite sur
acier inox 316 L
« effet du polissage »

Présenté par :

OUZERI Marouane

Encadré par :

KHELIFA Abdellah

Année universitaire 2015/2016

REMERCIEMENTS

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mon promoteur Abdellah KHELIFA, Professeur à l'université Saad Dahleb de BLIDA 1, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidé durant cette année.

J'exprime ma profonde gratitude Mlle Amina MOFREDJ pour ces orientations, remarques, corrections et pour sa collaboration dans la partie biomatériaux.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues et mes amis que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mes études au sein de l'université ; ils ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pu être possible : BENSAID Billel et DAMOUN Ali.

Enfin, je finirai par remercier les personnes qui sont les plus chères à mon cœur, mes parents, mes sœurs et mes Frères: merci à toi MAMAN et à toi PAPA d'avoir travaillé dur pour que je sois là aujourd'hui et pour votre soutien constant et vos efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici, c'est à vous que je dédie ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I: GENERALITE SUR LES BIOMATERIAUX	
I.1.Définition	03
I.2.Les différentes classes de biomatériaux	03
I.2.1.Les métaux et alliages métalliques.....	03
I.2.1.1.Les aciers 316L	05
I.2.1.1.1.Propriétés volumiques.....	05
I.2.1.1.2. Propriétés mécaniques	05
I.2.1.1.3.Propriétés de surface.....	06
I.2.1.1.4.Biocompatibilité de l'acier inoxydable.....	08
I.2.1.1.5. la fixation biologique de l'implant métallique.....	08
I.2.2.Les céramiques.....	08
I.2.2.1. L'Hydroxyapatite HA.....	08
I.2.3.Les polymères	11
I.2.4.Les autres matériaux.....	11
I.3. Recouvrement des substrats métalliques par les phosphates de calcium	11
I.3.1.L'électrodéposition ED.....	12
CHAPITRE II: PREPARATION DE SURFACE	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Traitement de polissage mécanique.....	14
II.3. Traitement d'électropolissage.....	15
II.3.1. Principes d'électropolissage.....	15
II.3.1.1. Les mécanismes de l'électropolissage.....	15
II.3.1.2.Réactions chimiques mises en jeu.....	17
II.3.2. Paramètres contrôlant l'électropolissage.....	18
II.3.2.1.Nature de l'électrolyte et des électrodes.....	18
II.3.2.2.Température de l'électrolyte.....	19
II.3.2.3.Agitation de la solution.....	19
II.3.2.4.Qualité de la surface initiale.....	19
II.3.2.5.Durée et vitesse d'électropolissage.....	19
II.3.2.6.Dimensions du système d'électropolissage.....	20
II.3.3.Post-traitement.....	20

II.3.4. Les avantages et les inconvénients de l'électropolissage.....	20
---	----

Chapitre III: Méthodes et matériel

III.1. Matériau étudié.....	22
III.2. Préparation de la surface.....	22
III.2.1. Le polissage mécanique.....	23
III.2.2. l'électropolissage.....	23
III.2.2.1. Le dégraissage.....	23
III.2.2.2. L'électropolissage (application).....	24
III.2.2.2. Traitement par acides.....	24
III.3. Électrodéposition de l'Hydroxyapatite.....	25
III.3.1. Préparation de solution de l'Hydroxyapatite.....	25
III.3.2. Électrodéposition de l'Hydroxyapatite.....	25
III.3.3. Traitement alcalin.....	26
III.3.4. Calcination.....	26
III. 4. Hygiène et sécurité.....	26

Chapitre IV: Résultats et Discussions

IV.1. Le polissage mécanique.....	28
IV.2. L'optimisation de bain d'électropolissage.....	30
IV.4. L'électrodéposition de l'hydroxyapatite sur l'acier inoxydable 316L.....	36
IV.4.1. Les réactions électrochimiques.....	36
IV.4.2. Les réactions acido-basiques.....	36
IV.4.3. Les réactions de précipitations.....	37
IV.4.4. Brushite (phosphates dicalciques déshydraté).....	37
IV.4.5. L'hydroxyapatite.....	37
IV.5. Effet de rugosité sur l'adhérence de l'hydroxyapatite électrodéposée.....	37
IV.6. Morphologie du dépôt de l'hydroxyapatite.....	40
CONCLUSION.....	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable (Échelles qualitatives).....	07
Figure 1.2: Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	10
Figure 1.3: schéma de la cellule d'électrodéposition de revêtements phosphocalciques.....	12
Figure 2.1: Représentation schématique de l'évolution de l'état de surface.....	15
Figure 2.2: Schéma d'une cellule d'électropolissage.....	16
Figure 2.3: Représentation schématique du micro et le macro-profil de rugosité.....	16
Figure 2.4: Représentation schématique de l'interface entre une surface métallique et une solution d'électrolyte	17
Figure 2.5: Evolution de l'état de surface en fonction de temps au cours de l'électropolissage.....	20
Figure 3.1: Pièce (anode) utilisée pour les essais.....	22
Figure 3.2: polisseuse sous jet d'eau.....	23
Figure 3.3: image représente la cellule de bain de l'électropolissage.....	24
Figure 3.4: Cellule d'électrodéposition de l'hydroxyapatite.....	25
Figure 3.5: Montage de l'électrodéposition de l'hydroxyapatite.....	26
Figure 3.6: Outils de protection de laboratoire.....	27
Figure 4.1: Rugosimètre "MITUTOYO SJ-201M".....	29
Figure 4.2: Etat de surface avant polissage mécanique.....	29
Figure 4.3: Etat de surface après le polissage mécanique de 200 jusqu'à 1200.....	30
Figure 4.4: Courbe intensité-tension de la cellule d'électropolissage.....	32
Figure 4.5: Piqûration de la surface de l'anode au cours de l'électropolissage.....	33
Figure 4.6: Aspect optique de différents états de surface	34
Figure 4.7: Etat final de surface après électropolissage.....	35
Figure 4.8: Appareil de mesure d'adhérence par arrachement type POSI test.....	38
Figure 4.9: Image MEB du dépôt de l'hydroxyapatite sur l'acier inoxydable 316L pour une pièce électropolie	40
Figure 4.10: composition élémentaire du dépôt par EDX.....	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Propriétés des quelques métaux et alliages utilisés en domaine médical.....	04
Tableau 1.2: Composition chimique des aciers 316 et 316L.....	05
Tableau 1.3: Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L.....	06
Tableau 1.4: Propriétés des quelques matériaux phosphocalciques utilisés en domaine médical.....	09
Tableau 3.1: Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier inoxydable 316L.....	22
Tableau 3.2: Liste des produits, leurs concentrations et quantités utilisés ainsi que leurs marques et références.....	27
Tableau 4.1: Bains de départ l'optimisation de bain d'électropolissage.....	31
Tableau 4.2: Paramètres du bain d'électropolissage.....	34
Tableau 4.3: Rugosité moyenne Ra des pièces dans trois états : A: état brut, B: polis mécaniquement jusqu'à 1200 et C: électropolis.....	34
Tableau 4.4: Adhérence de l'hydroxyapatite électrodéposée sur la surface de l'acier inoxydable 316L polis mécaniquement jusqu'à 1200 et pour des pièces électropolis.....	38

RESUME

Les aciers inoxydables sont largement utilisés pour fabriquer des implants dentaires et orthopédiques en raison de leur coût relativement faible, leur bonne résistance mécanique, leur dureté, et leur excellente résistance à la corrosion en milieu physiologique. Cependant, les surfaces métalliques prennent du temps à assurer le greffage des tissus osseux, et donc sont peu biocompatibles. Afin de remédier à cet inconvénient, l'hydroxyapatite, matériau céramique de la famille phosphocalcique, est déposée comme revêtement sur ces implants métalliques à cause de sa similitude, du point de vue structure et composition chimique, avec les tissus osseux et donc pouvant assurer une biocompatibilité substantielle.

Ce type de bio-revêtement, obtenu par voie électrochimique, technique très appréciée pour les nombreux avantages qu'elle offre, présente néanmoins un défaut d'adhérence au substrat métallique. Afin de pallier à ce souci nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de la rugosité de la surface initiale, par comparaison du pouvoir d'adhérence de l'hydroxyapatite à une surface polie électrochimiquement et une surface polie mécaniquement. La qualité de l'adhérence a été évaluée et les résultats obtenus sont très probants, les pièces polies mécaniquement ont donné une adhérence de 15.75 MPa et les pièces polies chimiquement ont donné une adhérence de 27.08 MPa, mettant en évidence le rôle du degré de rugosité de la surface sur la qualité du produit final.

ملخص

يشتهر الحديد الغير قابل للصدئ بصناعة المعدات الطبية الموجهة للاستعمال داخل جسم الانسان كبدائل للعظام في مجال جراحة الاسنان وجراحة العظام وهذا بفضل سعره المنخفض نسبيا و خصائصه الميكانيكية العالية مثل المقاومة الميكانيكية والمرونة وكذا مقاومته العالية للصدئ في الوسائط البيولوجية، لكن الاسطح المعدنية تتطلب وقتا طويلا حتى تندمج مع بنية العظام وهذا ما يجعله اقل تناسبا مع الجسم البشري ، ولتجنب هذا النقطة السلبية يتم تغطية هذه المعدات الطبية بطبقة من هيدروكسيباتيت وهو نوع من الخزف ينتمي لعائلة الفوسفوكالسيك وهذا لكونه يتمتع بنفس التركيبية الكيميائية للعظام الطبيعية لجسم الإنسان وهذا ما يجعلها أكثر تناسبا مع الجسم البشري.

هذا النوع من التغطية، المحصل عليه بالطريقة الكهروكيميائية وهي تقنية مستعملة بكثرة لكثرة ايجابياتها، يسبب نوع آخر من المشاكل الا وهو التصاق راسب هيدروكسيباتيت بالسطح المعدني لهذه المعدات الطبية، ولتجنب هذا المشكل قمنا بدراسة تأثير التلميع الكيميائي للسطح المعدني على شدة الالتصاق، لهذا قمنا بترسيب هيدروكسيباتيت على نوعين مختلفين من الأسطح، الأول تم تلميعه بطريقة ميكانيكية والثاني تم تلميعه بطريقة كيميائية وقياس شدة التلاصق في كل حالة، تم تتبع نوعية الالتصاق والنتائج المحصل عليها كانت جد مقنعة، فقد أعطت القطع الملمعة ميكانيكيا شدة التصاق تقدر ب 15.17 ميغاسكال و أعطت القطع الملمعة كيميائيا شدة التصاق تقدر ب 27.08 ميغاسكال، حيث تبين هذه النتائج تأثير تشوه السطح على نوعية المنتج النهائي.

ABSTRACT

Stainless steels are widely used to make dental and orthopedic implants because of their relatively low cost, high strength and hardness and excellent corrosion resistance in physiological environment. However, the metal surfaces take a long time to piggyback on bone tissue, so they have a low biocompatibility. To remedy this problem, the hydroxyapatite, a ceramic material from the phosphocalcic family, was deposited as a coating on the metal implants because of his similarity with bone tissues in the chemical composition in order to confirm the high biocompatibility of the implants.

This type of bio- coating, obtained electrochemically, by a common technique for the many benefits its offers, but it has an adherence problem between the coating and the metal substrate. To overcome this concern we proposed to study the effect of the roughness of the initial surface by comparing the adherence of hydroxyapatite in a surface polished electrochemically and a surface polished mechanically. The quality of the adhesion was evaluated and the obtained results are very convincing, the mechanical polishing gives an adherence of 15.75 MPa while the chemical polishing gives an adherence of 20.08 MPa, highlighting the role of the surface roughness degree on the final product quality.

Introduction

La science des biomatériaux est parmi les domaines de recherche-développement les plus intéressants, puisqu'à nos jours de nombreuses questions demeurent toujours sans réponses appropriées.

La thématique la plus souvent abordée dans l'étude des biomatériaux est celle de la réaction de l'organisme vis-à-vis des implants. Cette réaction n'est pas toujours favorable en raison de nombreux soucis qui peuvent se manifester après implantation.

En effet, Les tissus durs, os et dents, sont des composites organo-céramiques dont le principal constituant est l'hydroxyapatite (HA), qui fait partie de la famille des orthophosphates de calcium, composés minéraux. Ainsi, l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est utilisée, dans l'industrie biomédicale depuis plusieurs décades, comme revêtement pour les implants dentaires et orthopédiques. Elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à ses excellentes propriétés de biocompatibilité. Néanmoins, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HA sont très peu congruentes. Les applications médicales sont limitées aux petits implants non chargés mécaniquement, poudres, revêtements et aux implants poreux peu chargés.

Par ailleurs, les métaux et les alliages métalliques implantables tels que aciers inoxydables et titane, recouverts d'une couche d'oxyde naturel de quelques nanomètres, sont connus pour être bio-inertes. Les aciers inoxydables, en raison de leur coût modéré, sont intensivement utilisés dans l'implantation et connus comme des biomatériaux de choix eu égard leurs propriétés mécaniques excellentes, en particulier leur module d'élasticité qui les rend compatibles avec les structures osseuses. En plus de ces propriétés, l'acier inoxydable a une propriété de surface essentielle, c'est sa capacité de former spontanément à l'air une couche stable d'oxyde de passivation, de 1 à 10 nm, qui le protège contre la dégradation sous l'effet du milieu environnant et ralentit la libération des ions du métal. Toutefois et en dépit de ces propriétés mécaniques excellentes, l'acier inoxydable n'assure pas un greffage rapide des tissus osseux.

Afin de pallier cet inconvénient, la bio-ingénierie se propose de modifier la surface des implants métalliques, puis que c'est sur leur surface que se produisent les interactions entre le solide et son environnement ainsi que les réactions qui en résultent. La solution actuelle pour obtenir un implant bioactif avec de meilleures propriétés mécaniques est de revêtir le substrat en acier inoxydable d'une couche mince d'hydroxyapatite permettant une

excellente biointégration du biomatériau. Différentes voies de dépôt sont proposées, cependant le dépôt électrochimique est la voie prometteuse par son coût faible, sa réalisation facile et par la qualité structurale intéressante de la couche qu'elle donne ; alors que, le défaut d'adhérence entre le substrat en acier inoxydable et la couche d'hydroxyapatite obtenue doit être maîtrisé.

L'adhérence est définie comme étant la force nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune dont la qualité de l'état initial est déterminante. En vue d'améliorer ainsi l'adhérence plusieurs démarches sont proposées telles que l'ajout d'additifs, promoteurs d'adhérence, ou les différentes modifications de l'état de surface du substrat avant dépôt : chimiques, physiques ou autres. L'effet de rugosité de la surface reste, à l'état actuel de la recherche, une voie à explorer qui pourrait apporter assurément des améliorations notables

L'objectif de cette étude est de développer un procédé de préparation de surface initiale de l'acier inoxydable 316L permettant une maîtrise de sa rugosité afin d'aboutir à un état de surface favorable à l'adhérence de l'hydroxyapatite sur l'acier.

Deux types distincts d'opérations de modifications de l'état de surface ont été menés sur l'acier inoxydable 316L, un polissage mécanique contrôlé et un polissage électrochimique, suivis séparément par la déposition de l'hydroxyapatite sur les deux surfaces pour mettre en évidence leurs effets respectifs sur l'adhérence.

Par conséquent, notre manuscrit se présente en deux parties en plus d'une introduction et une conclusion générale. La première partie est fondamentale et la seconde est expérimentale. La première est composée de deux chapitres, le premier consacré à des généralités sur les biomatériaux et les revêtements afférents, le deuxième aux techniques de préparation de surface proposées notamment le polissage électrochimique. La seconde partie est composée de deux chapitres, le troisième présente le matériel, le dispositif expérimental et les techniques utilisées, le quatrième est consacré à la présentation des résultats de l'étude et leur interprétation. Enfin on termine le manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOMATÉRIAUX

I.1.Définition

Un biomatériau est un matériau non vivant conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, il participe à la constitution d'un dispositif destiné à être mis en contact avec l'environnement physiologique [1,2]. Le facteur vraiment important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer d'endommagements de quelque nature que ce soit.

D'après Jandt [3], l'évolution des biomatériaux au cours du dernier siècle peut se diviser en quatre générations de matériaux qui se distinguent, en tenant compte des différents besoins, des matériaux implantables en contact avec le corps humain et en milieu biologique.

I.2. Les différentes classes de biomatériaux

D'après ce qui précède le domaine des biomatériaux est très vaste et regroupe plusieurs produits. Les développements récents des biomatériaux céramiques ou polymères pourraient nous donner l'impression qu'il n'y a plus d'avenir pour les biomatériaux métalliques. En fait, si les céramiques et polymères présentent des caractéristiques intéressantes, ils présentent toujours des lacunes, spécialement dans leurs propriétés mécaniques. C'est pourquoi il est très important de penser en terme de biomatériaux métalliques, de rassembler les propriétés mécano-chimiques des deux types pour compenser leurs différentes faiblesses. Les différents types des biomatériaux peuvent être classés en quatre groupes : métaux et alliages métalliques, céramiques, polymères, autres matériaux d'origine naturelle ou composite.

I.2.1.Les métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelques sortes les «ancêtres» des biomatériaux puisque ce sont les premiers qui ont été utilisés pour faire des implants. Le développement de ces implants métalliques est principalement attribué à la demande pour des approches à la réparation osseuse. Malgré le grand nombre des métaux et alliages qui peuvent être produits à l'échelle industrielle, seulement quelques-uns sont biocompatibles et capables de réaliser le succès à long terme pour l'implantation. Les métaux et alliages les plus utilisés sont : aciers inoxydables,

alliages cobalt – Chrome, alliages à base de nickel, alliages à base de titane, métaux nobles.

Le choix du métal à utiliser dépend de l'application envisagée ainsi que de ces propriétés physiques (modules d'élasticité, forces de tension finale, élongations à la fracture et la réaction de leurs surfaces avec le milieu).

Le tableau 1.1 qui suit représente les propriétés mécaniques de quelques métaux et alliages utilisés dans le domaine médical

Tableau 1.1- Propriétés des quelques métaux et alliages utilisés dans le domaine médical [4]

Métal ou alliage	Analyse nominale (% massique)	Module d'élasticité (GN/m ²)	Force de tension finale (MN/m ²)	Élongation à la fracture (%)	Surface
Titane	99Ti	97	240-550	>15	Oxyde de Ti
Titane-Aluminium-Vanadium	90Ti-6Al-4V	117	869-896	>12	Oxyde de Ti
Cobalt-Chrome-Molybdène	66Co-27Cr-7Mo	235	655	>8	Oxyde de Cr
Acier inoxydable 316L	70Fe-18Cr-12Ni	193	480-1000	>30	Oxyde de Cr
Zircone	99Zr	97	552	20	Oxyde de Zr
Or	99Au	97	204-310	>30	/
Platine	99Pt	166	131	40	/

Il existe plusieurs types de matériaux et alliages dans domaine médicale qui diffèrent par leurs modules d'élasticité, leurs forces de tension finale, leurs élongations à la fracture et la réaction de leurs surfaces avec le milieu.

Parmi ces métaux et leurs alliages, l'acier inoxydables de types 316L. Ce type d'acier présente le meilleur compromis qualité/prix : excellentes caractéristiques mécaniques et forme une couche d'oxydes de chrome isolante quand il est en contact avec l'air, raison pour laquelle il bénéficie d'une attention particulière et fait l'objet de notre étude. En effet afin d'améliorer sa compatibilité avec le milieu biologique une couche d'hydroxyapatite, matériau céramique, est déposée. L'objectif est d'améliorer l'étape de préparation de surface afin de pallier au défaut d'adhérence caractéristique de la couche obtenue par dépôt électrochimique,

qui est considéré comme étant une technique de fabrication prometteuse, offrant de nombreux avantages.

I.2.1.1. Les aciers 316L

L'acier inoxydable austénitique de type 316L est parmi les plus couramment utilisés pour les applications orthopédiques [5]. Il est à l'heure actuelle, un standard et est le plus important en volume. Son coût de production est relativement faible (son prix peut varier en fonction du coût d'achat des éléments d'addition – nickel, chrome, molybdène) [6].

Parmi l'ensemble des propriétés de cet acier, il faut faire la distinction entre ses propriétés en volume et ses propriétés de surface. Les propriétés en volume confèrent au matériau ses caractéristiques mécaniques, de durabilité et de fonctionnalité. Ses propriétés de surface régissent le type d'interactions entre ce matériau avec son environnement.

I.2.1.1.1. Propriétés volumiques

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique faces centrées et sont non magnétiques [7]. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion par la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr_2O_3) [8]. Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses (Tableau 1.2).

Tableau 1.2. Composition chimique des aciers 316 et 316L [9].

Eléments	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Composition (%poids)	0,01	0,025	<0,08	0,75	2	2-3	13-15,5	17-19	Complété le 100%

I.2.1.1.2. Propriétés mécaniques

L'ensemble des propriétés mécaniques des aciers 316L est regroupé dans le tableau 1.3. Étant donné que leurs compositions chimiques sont extrêmement proches, ils sont généralement regroupés sous l'appellation d'aciers de type 316L, dont les propriétés mécaniques sont considérées comme similaires. Comme tous les aciers inoxydables, ils sont peu résistants à la rupture par fatigue, lors de l'application de contraintes répétitives et cycliques. Dans le cadre de son utilisation pour les stents, il est intéressant de noter que des

analyses par éléments finis ont modélisé la distribution des contraintes sur différentes géométries de stents déployés. Les contraintes sont ainsi principalement localisées aux nœuds du stent, avec des valeurs de 190 à 400 MPa. Elles correspondent effectivement aux contraintes induisant des déformations plastiques pour l'acier dont la limite élastique est 217 MPa [10]. Enfin, la structure des stents en acier est généralement faite de telle façon à supporter des déformations d'au moins 25 % pendant le déploiement [11].

Tableau 1.3. Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L.

Propriété	Valeur	Ref.
Module de Young	190 – 200 GPa	[13, 12]
Coefficient de Poisson	0,3	[13]
Limite élastique	217 MPa	[14]
Résistance à la traction	520 – 645 MPa	[14, 15]
Allongement à la rupture	40 – 68 %	[14, 15]
Densité	7,9	[13]
Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000 °C	$16,5 - 19,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	[13]
Résistivité électrique	74 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	[13]
Dureté	95 HRB/136 HV	[14]
Conductibilité thermique	14,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	[13]

I.2.1.1.3. Propriétés de surface

Les aciers 316 et 316L sont dits inoxydables car ils possèdent sur leur surface une couche passive très adhérente qui les protège des agressions de l'environnement extérieur. Elle est principalement formée d'un oxyde de chrome Cr_2O_3 de 1 à 10 nm d'épaisseur et de très faible perméabilité ionique [8, 12, 13, 16].

Le profil de composition chimique de la couche passive peut être modifié par divers traitements de surface, mais conserve certaines caractéristiques principales schématisées par la figure 1.1.

Une couche d'eau est en permanence adsorbée à la surface du matériau. Une couche extrêmement mince d'hydroxydes et de carbonates se trouve en-dessous de cette couche d'eau [17], les carbonates provenant de contaminations extérieures.

Sous la couche d'hydroxydes/carbonates se trouve une couche plus épaisse formée d'oxydes de chrome, qui constitue la partie principale de la couche passive, et en quantité moindre de fer. La concentration en chrome dans cette région est supérieure à sa concentration en volume dans l'acier; les atomes de chrome ont donc diffusé du volume vers la surface. En effet leur oxyde est plus stable que celui du fer, avec une énergie libre de formation à température ambiante pour Cr_2O_3 et Fe_2O_3 de 1047 et 739 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement [18]. Cette diffusion des atomes de chrome crée une zone de déplétion, dont les lacunes sont comblées par les atomes de nickel qui diffusent à leur tour, formant ainsi une interface oxyde/métal enrichie en nickel [19, 16].

La cinétique de formation de la couche passive exposée à l'air (ou à tout milieu oxydant) a fait l'objet de nombreuses théories [16, 20]. D'une manière générale, la croissance de la couche passive est rapide dans les premières secondes ou minutes d'exposition, puis ralentit [17]. Le réarrangement à longue portée des atomes de la couche est quant à lui un processus beaucoup plus lent qui demande plusieurs heures [17, 16]. Les films d'oxyde ne sont donc pas des milieux inertes. Ils sont le siège permanent de réactions dont l'équilibre dynamique engendre un caractère protecteur au métal, caractère accru par une augmentation de la teneur en chrome dans l'oxyde [21,18]. Cet équilibre pourra être rompu selon les conditions auxquelles est exposé le métal: ce sont les phénomènes de corrosion [8].

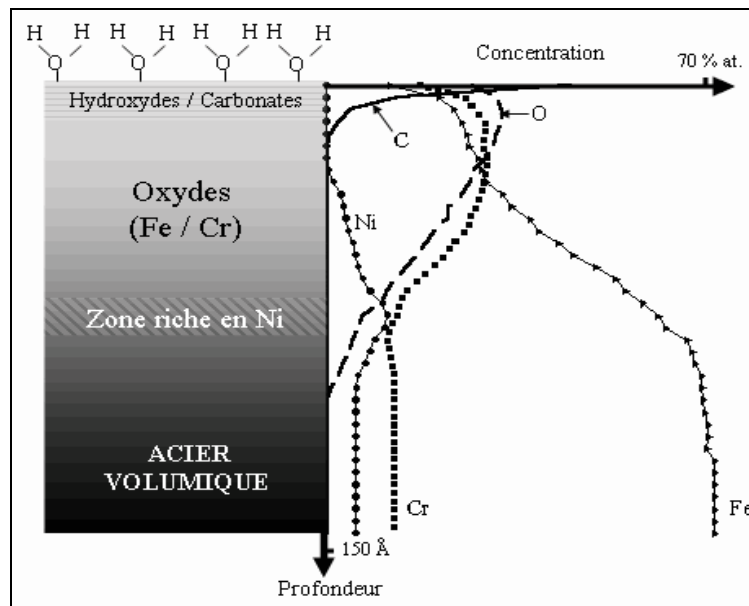


Figure 1.1. Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable. (Échelles qualitatives).

I.2.1.1.4. Biocompatibilité de l'acier inoxydable

La "biocompatibilité" peut être définie de la manière suivante : "*the ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application*" [23]. Cette définition, très générale, ne fournit aucun critère précis sur les conditions que doit remplir un matériau afin d'être jugé biocompatible ou non. Étymologiquement, la biocompatibilité correspond à la compatibilité d'un matériau avec le milieu biologique.

I.2.1.1.5. Fixation biologique de l'implant métallique

La fixation biologique est définie comme un procédé où les composants prothétiques deviennent solidement liés à l'os par accroissement ou décroissement [24,25]. Afin d'améliorer cette fixation, l'application d'un revêtement bioactif sur l'implant métallique est exigée. Le phosphate de calcium, un des céramiques préférés pour les utilisations dentaires et orthopédiques en raison de sa similarité à l'apatite dans le système de squelette humain et donc convenable pour la substitution et la reconstruction de l'os [26].

I.2.2. Céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des bromures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques.

Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement les céramiques bio-inertes représentées par l'alumine et la zircone. Ils présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression. La plus connue, le TZP (tetragonal zirconia polycrystal— $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$) est employée au sein de prothèses de hanche totale [27].

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium dite bioactives : l'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tricalcique (TCP). La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium [28, 29].

I.2.2.1. Hydroxyapatite HA

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium : l'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tricalcique (TCP). En effet, ces matériaux présentent l'avantage d'être ostéo-conducteurs, c'est-à-dire de favoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os; 65 % de la matière constituant le tissu osseux est d'ailleurs une forme de phosphate tricalcique encore assez mal connue dont la formule chimique s'apparente à l'hydroxyapatite. En outre, l'HA

poreuse et les céramiques à base de TCP sont bio-résorbables. Le principal problème avec l'HA est d'arriver à synthétiser une HA ayant juste la bonne taille de pores pour que la colonisation se fasse bien.

L'HA est largement utilisée en tant que revêtement sur les dispositifs orthopédiques (par exemple, prothèse d'articulation de la hanche) et les implants dentaires [30]. L'hydroxyapatite est la phase phosphocalcique la moins soluble, c'est-à-dire la plus stable. Ainsi, son utilisation en tant que biomatériau a été naturellement envisagée puisque les essais réalisés avec des composés fortement solubles tels que la Brushite ont conduit à une dissolution totale et rapide du biomatériau sans induire de réelle bioactivité [31].

Le tableau 1.4 suivant présente le nom, la formule, le rapport atomique et l'application de quelques matériaux phosphocalciques

Tableau 1.4 Différents types de composés phosphocalciques [32]

Nom minéral et général	Formule	Ca/P	Application	Solubilité à 25°C (pK _s)
Monetite (DCPA)	CaHPO ₄	1	Substitution des os	6,59
Brushite DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O	1	Phase de quelques biomatériaux. ex CaPO ₄	6,59
Phosphate octacalcique (OCP)	Ca ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄), 5H ₂ O	1,33	Substitution osseuse	96,6
Hydroxyapatite (HA)	Ca(PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67	Substitution osseuse et revêtement	116,8

Les céramiques se différencient par le rapport molaire entre le calcium et le phosphore. L'hydroxyapatite montre une faible solubilité par rapport à la monetite, la brushite et les phosphates octacalciques. C'est pour cela qu'elle a été préconisée et utilisée comme revêtement pour les implants à base de substrat métallique.

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule **Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂** appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial de symétrie =P63/m), avec les paramètres cristallographiques suivants : a = 9,418 Å, c = 6,881 Å et β = 120°, de rapport atomique Ca/P=1,67. La particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques.

La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des cations Ca²⁺ et des anions PO₄³⁻ indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact

des ions tétraédriques PO_4^{3-} constitue le squelette de la structure qui fait apparaître deux types de tunnels :

- Le premier tunnel situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté Ca_I) en position $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces atomes Ca_I sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ $2,5\text{\AA}$.

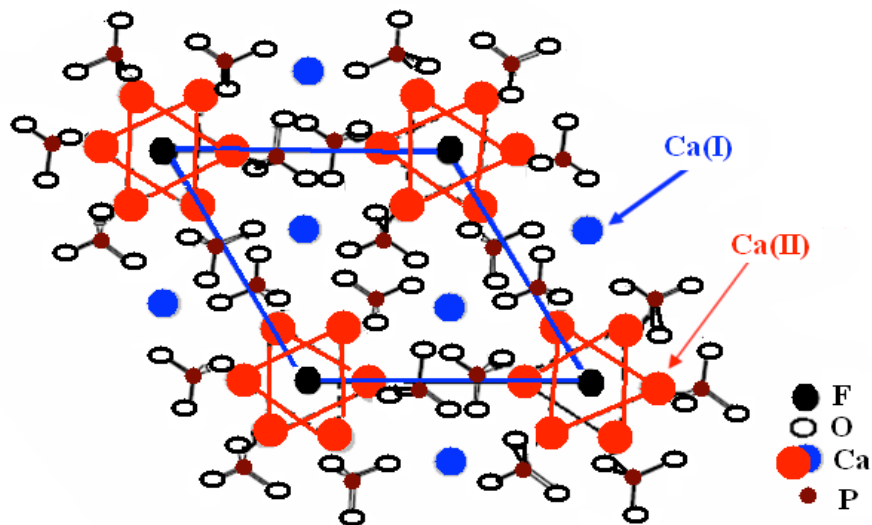


Figure 1.2 Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [33,34]

- Le second tunnel situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions OH^- dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre PO_4^{3-} et 6 ions du calcium de type II (noté Ca_{II}), qui se positionnent à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ en formant deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire. Il est de diamètre 3 à $4,5\text{\AA}$ dans l'apatite phosphocalcique [33,34].

Etant donné la taille importante des seconds tunnels, les anions situés en tunnels (OH^- ou F^-), seront relativement peu liés au reste du réseau, et vont avoir une certaine mobilité le long de l'axe c . Cependant, il faut noter que la force de la liaison entre cet anion et son environnement va dépendre fortement de la nature des tétraèdres XO_4 et de l'électronégativité de l'anion sur le site Y (O_2^- ou F^-) [35]. Les deux tunnels dans la

structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés d'échange ionique importantes [33,34]

I.2.3. Polymères

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les *polymères fonctionnels* qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau/tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les tissus osseux et *Les polymères résorbables* tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique [36]. A cause de leur module de Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques.

I.2.4. Autres matériaux

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Les premiers présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite [37]. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (corail, nacre, chitosane, etc.) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.

I.3. Recouvrement des substrats métalliques par les phosphates de calcium

Les méthodes de traitements de surfaces appliquées à la réalisation de dépôts de phosphates de calcium sur implants métalliques doivent répondre à plusieurs critères [38]:

Les propriétés chimiques et structurales du dépôt ne doivent pas être altérées durant le procédé de revêtement ; les propriétés mécaniques du substrat ne doivent pas être affectées ; le dépôt doit présenter une très bonne adhérence sur le métal ; le procédé de revêtement doit être simple et économique pour permettre son développement industriel.

Parmi les méthodes de revêtement de surface, on distingue :

- i) Techniques opérant à basses températures: elles permettent d'obtenir une grande variété de structures et de compositions des dépôts à base de phosphates de calcium. Ils peuvent être obtenus par de très nombreuses techniques faisant intervenir par exemple des solutions ou des suspensions (méthode sol-gel, électrophorèse, etc.). Certaines méthodes permettent l'association de protéines ou de cellules actives au biomatériau. Ces techniques sont toutefois difficilement industrialisables car elles

permettent d'obtenir de faibles quantités de phosphates de calcium, et ce dépôt a souvent une mauvaise adhérence mécanique sur le substrat.

- ii) Techniques opérant à hautes températures : l'emploi des hautes températures (projection plasma, high isostatic pressing (HIP), etc.) pour la réalisation de dépôts permet d'améliorer l'adhérence dépôt/substrat et d'augmenter la densification des grains de phosphates de calcium. Cependant ces techniques sont limitées par la mauvaise stabilité thermique des phosphates de calcium qui se décomposent à hautes températures [38].

1.3.1. Electrodeposition ED

L'électrodeposition de revêtements phosphocalciques a été proposée pour la première fois en 1991 par Shirkhanzadeh [39]. Il s'agit d'un procédé de chimie douce permettant d'obtenir à basse température des dépôts fins dont l'épaisseur est contrôlée. La technique consiste à utiliser trois électrodes immergées dans une solution électrolytique et reliées à un générateur électrique : la cathode, également appelée électrode de travail, qui est l'acier inoxydable type 316L, une contre-électrode (en platine ou en graphite) et une électrode de référence. La solution électrolytique est constituée d'ions calcium et d'ions dihydrogénophosphate obtenus par dissolution de sels en milieu aqueux.

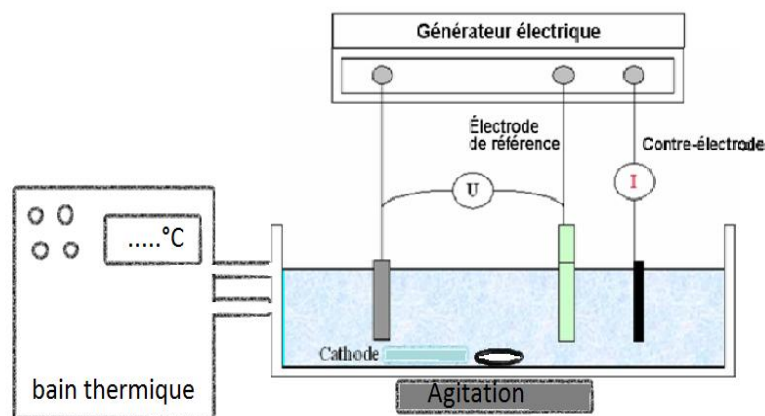


Figure 1.3 Schéma d'une cellule d'électrodeposition de revêtements phosphocalciques

Le générateur électrique apporte l'énergie nécessaire pour produire des réactions électrochimiques forcées à la surface des électrodes, un courant d'ions dans l'électrolyte et un courant d'électrons dans le circuit extérieur. Ce procédé permet le contrôle des paramètres chimiques liés à la solution électrolytique (concentrations des sels, température

et pH) et le contrôle des paramètres électriques (tension entre les électrodes ou intensité du courant traversant le circuit).

Cette technique semble être une technique très compétitive et prometteuse par rapport aux procédés industriels actuels, à haute température, en raison des avantages qu'elle offre, en particulier : manipulation à basse température, coût faible et qualité du revêtement obtenu.

CHAPITRE II

PREPARATION DE SURFACE

II.1. Introduction

Une surface réelle usinée n'est jamais parfaite, elle présente toujours des défauts par suite des erreurs systématiques d'imperfections admissibles dans la fabrication. Les défauts de rugosité en particulier possèdent une grande influence sur les fonctionnalités des surfaces. Améliorer l'état de surface nécessite des traitements de préparation des surfaces, dont l'un de ces traitements est le polissage. Le polissage est une opération permettant de contrôler le degré de rugosité qui consiste à rendre une surface lisse et brillante. Parmi les différents types de polissage on distingue surtout les deux les plus usagés : le polissage mécanique et l'électropolissage.

II.2. Traitement de polissage mécanique

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0,1 μm) ont été déposées [12, 40, 41].

Le résultat de ce traitement complet est une diminution de la rugosité de la surface et son enrichissement en oxydes de fer et de chrome [42-43]. Cependant, l'action mécanique de frottement par des abrasifs provoque non seulement des phénomènes d'oxydation superficielle, mais aussi des perturbations de la structure cristalline. Il en résulte un état de surface hétérogène, physiquement et chimiquement mal défini, dont les propriétés sont différentes de celles de la masse du métal [40, 44, 45].

Le polissage mécanique engendre des rayures microscopiques et de déformations. Il se caractérise aussi par la présence de particules métalliques et l'inclusion abrasive. Au contraire, une surface électropolie est dépourvue de tout cela. Elle révèle la structure cristalline d'origine du métal sans la détorsion provoquée par l'écroutissage qui accompagne toujours les finitions mécaniques.

En bref, les traitements de polissage mécanique par abrasion produisent des surfaces extrêmement lisses, mais déformées et leurs applications sont restreintes aux surfaces

planes. Un autre type de polissage est alors envisageable, s'appliquant à tout type de géométrie : l'électropolissage.

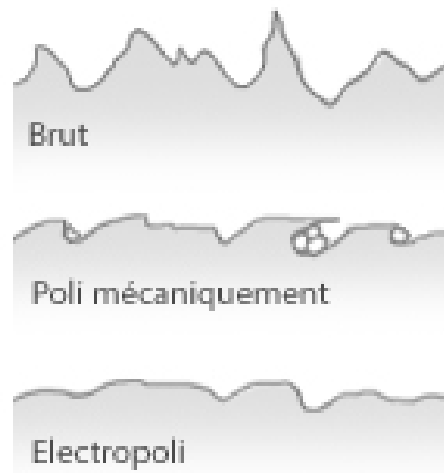


Figure 2.1: Représentation schématique de l'évolution de l'état de surface.

II.3. Traitement d'électropolissage

L'électropolissage (dit aussi polissage électrochimique ou polissage électrolytique) est utilisé pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène [12, 46]. C'est un processus de dissolution anodique normalement utilisé pour enlever une fine couche en surface d'un matériau métallique, grâce à un ensemble de réactions électrochimiques dans un milieu concentré en acide. Le principe consiste à immerger dans une solution (l'électrolyte) deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique circule (Figure 2.2). L'échantillon dont la surface est à électropoler est placé comme anode (électrode positive). Une électrode de référence peut être ajoutée aux deux autres afin de mesurer les tensions à leurs bornes.

II.3.1. Principes d'électropolissage

II.3.1.1. Les mécanismes de l'électropolissage

Deux effets majeurs sont observés sur une surface électropolie efficacement : la brillance "micro-polissage" et l'aplanissement "macro-polissage" [47-27].

Le phénomène de brillance apparaît lorsque l'électropolissage produit une surface dont la rugosité est inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Le "micro-polissage" permet la dissolution d'aspérités en surface de moins de 0,01 μm de hauteur [48]. Il s'explique par

la présence d'un film mince solide qui se forme à l'anode, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques couches atomiques et dont les caractéristiques sont encore peu connues [49].

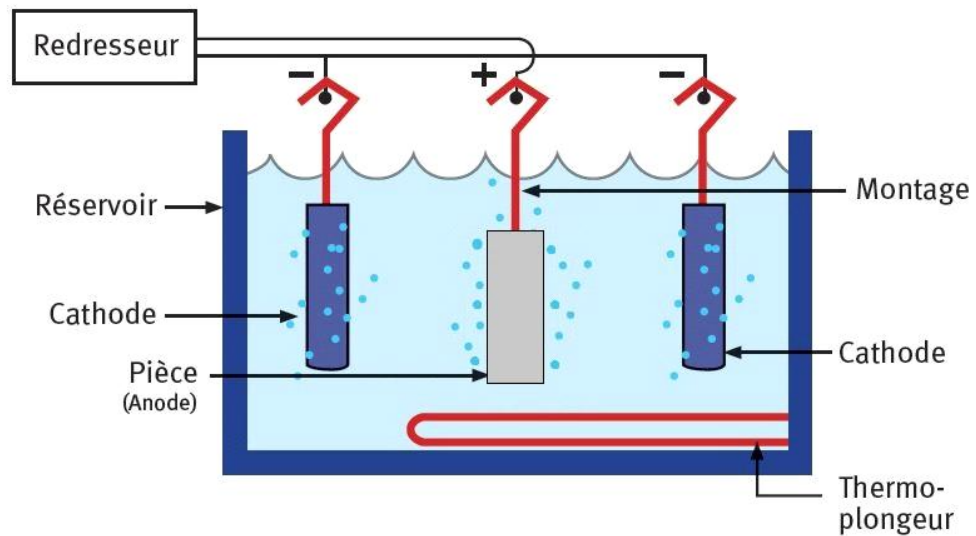


Figure2.2: Schéma d'une cellule d'électropolissage.

Le phénomène d'aplanissement peut s'expliquer par la présence d'une couche épaisse, dite couche visqueuse anodique, présente à l'interface entre l'électrolyte et la surface. Elle est formée des produits de corrosion responsables du "macro-polissage". Son épaisseur est indépendante de la microstructure de la surface du métal et est maintenue constante au cours du procédé de polissage [47-50].

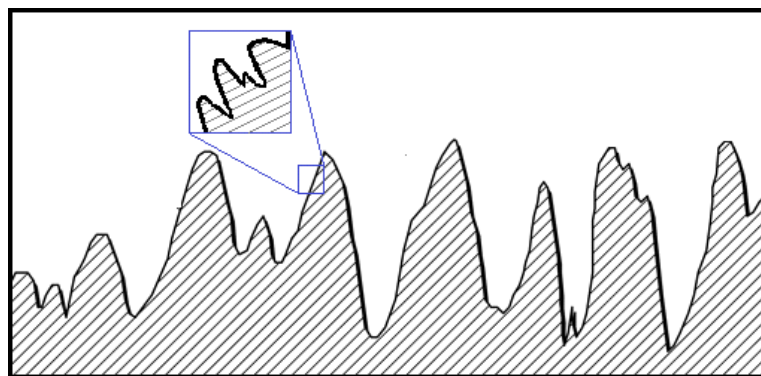


Figure 2.3 Représentation schématique du micro et du macro-profil de rugosité.

La figure 2.4 représente une surface métallique placée comme anode dans une solution d'électropolissage. Le film mince solide, la couche visqueuse et l'électrolyte y sont représentés, avec les vitesses de dissolution V_1 et V_2 d'une aspérité et d'un creux de surface, respectivement. La résistance créée par la couche visqueuse face aux

attaques acides de l'électrolyte est plus ou moins grande, dépendant de la distance de la surface métallique par rapport à l'électrolyte. Sur les aspérités (de plus de 1 μm de hauteur), l'épaisseur de la couche visqueuse est petite, donc la vitesse d'électropolissage est plus grande qu'au niveau des creux de surface [50]. Il y a donc un phénomène de dissolution préférentielle, entraînant une diminution de la rugosité de la surface.

Cependant, la vision schématique du processus d'électropolissage qu'offrent les phénomènes de "micro et macro-polissage" n'est qu'un premier pas vers sa compréhension. Il est alors nécessaire de définir avec plus de précision les réactions chimiques mises en jeu globalement dans la cellule d'électropolissage, ou celles plus locales aux électrodes.

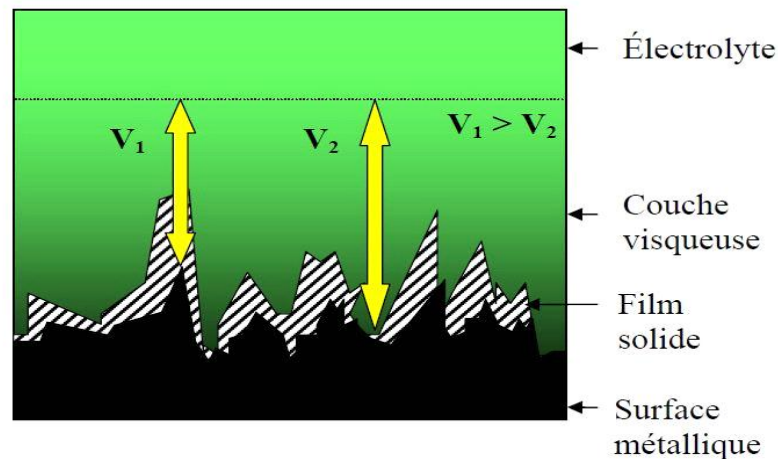
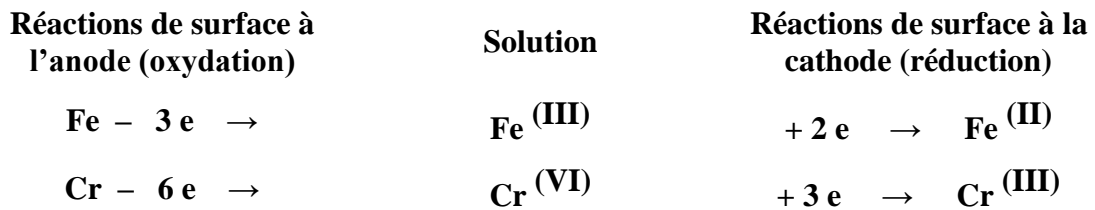


Figure 2.4 Représentation schématique de l'interface entre une surface métallique et une solution d'électrolyte (V_1 et V_2 : vitesses de dissolution).

II.3.1.2. Réactions chimiques mises en jeu

Initialement, lorsqu'aucun courant électrique ne circule entre les électrodes, la solution d'électrolyte acide est en équilibre avec les sels métalliques. Lorsqu'un courant circule, le film de solution en contact avec la surface de l'échantillon à polir (anode) change ses caractéristiques. Lorsque les conditions optimales (V-I) d'électropolissage sont atteintes, les réactions qui se produisent aux électrodes sont multiples, mais peuvent s'expliquer dans un premier temps par un mécanisme global d'oxydo-réduction. Une réduction des ions métalliques est observée à la cathode, tandis que le métal à l'anode est oxydé. Dans le cas de l'acier inoxydable 316L, les ions métalliques provenant de l'anode diffusent dans la solution dans un état d'oxydation élevé, car ils sont solubles dans l'eau. Ils migrent ainsi vers la cathode, où ils sont réduits et où ils précipitent.

Pour le fer et le chrome, les deux éléments constitutifs principaux de l'acier inoxydable, les réactions électrochimiques sont les suivantes [49, 51]:



Des dégagements gazeux sont également observés sur chaque électrode. De l'hydrogène et de l'oxygène sont produits respectivement à la cathode et à l'anode. L'oxygène est en fait généré à la surface extérieure de la couche visqueuse anodique et non à la surface même de l'anode.

II.3.2. Paramètres contrôlant l'électropolissage

Aucune théorie définitive n'ayant été élaborée pour comprendre les mécanismes de l'électropolissage, l'optimisation de ce traitement de surface ne s'effectue que de manière empirique. Les paramètres expérimentaux à régler sont nombreux et dépendent les uns des autres, rendant leur optimisation délicate, longue et donc coûteuse. Dans le cas de l'acier inoxydable, des travaux antérieurs ont cependant permis de définir globalement quelles étaient les conditions favorables à un électropolissage performant.

II.3.2.1. Nature de l'électrolyte et des électrodes

Pour les aciers inoxydables les électrolytes généralement utilisés sont des mélanges d'acides (acide phosphorique, sulfurique ou perchlorique), avec des solutions ionisantes (eau, acide acétique ou alcool) [52, 53, 49, 55]. Du glycérol est parfois ajouté pour augmenter la viscosité du fluide, celle-ci ayant une influence directe sur la cinétique de diffusion des molécules pendant l'électropolissage. Dans le cas de l'acier inoxydable électropoli dans un mélange acide phosphorique – acide sulfurique, la dissolution s'effectue par "piqûres", mais si le courant limite de diffusion est atteint, la surface est quand même électropoliée d'une manière uniforme [49,52]. En effet, si les conditions courant–tension sont optimales, de nombreux points vont se développer en même temps, ce qui aboutira à une attaque uniforme de la surface [52]. Les électrodes peuvent être constituées de deux matériaux différents ou être de même nature. Le rapport entre leurs deux surfaces immergées est aussi un facteur variable qu'il faut optimiser.

II.3.2.2. Température de l'électrolyte

La résistance électrique d'un électrolyte décroît lorsque la température augmente. Ainsi, la tension à appliquer à haute température doit être plus faible que celle à basse température pour obtenir la même densité de courant. La puissance nécessaire pour maintenir une densité de courant donnée diminue quand la température augmente et il est donc intéressant de travailler en chauffant l'électrolyte. Cependant un chauffage excessif diminue la viscosité de l'électrolyte de telle sorte qu'il peut être difficile de maintenir la couche visqueuse sur l'anode [51]. Il faut donc trouver une température optimale qui n'altère pas le fini de surface à basse température, l'électropolissage est contrôlé par la cinétique des réactions électrochimiques en présence, alors qu'à plus haute température, il est contrôlé par le phénomène de transport de masse, favorable à un électropolissage optimal [52,53]. Les recherches ont montré que la température optimale est plus de 70°C dans le cas de l'électropolissage de l'acier inoxydable 316L, dans un électrolyte d'acide phosphosulfurique, pour une densité de courant d'au moins 8 A.cm⁻² [56].

II.3.2.3. Agitation de la solution

Pendant l'électropolissage, les produits de réaction ont tendance à s'accumuler autour des électrodes. Dans certains cas, la diffusion et la convection ne peuvent pas amener assez d'électrolyte neuf aux électrodes. Il est donc nécessaire d'agiter la solution, ce qui permet en plus, d'empêcher un échauffement local en uniformisant la température du bain. Cependant, une agitation excessive peut détruire la couche visqueuse et donc empêcher le bon déroulement du polissage [49]. Il faut donc trouver l'agitation idéale, soit en faisant osciller ou tourner l'anode, soit en agitant la solution elle-même.

II.3.2.4. Qualité de la surface initiale

L'efficacité de l'électropolissage dépend de la rugosité initiale de la surface à électropolir [56, 52]. La durée du polissage est réduite lorsque l'état initial de la surface à polir est optimal. Il peut donc être préférable de pré-polir mécaniquement la surface, car un fini de surface trop grossier augmente le temps de traitement. Les déformations induites par le polissage mécanique pourront être éventuellement supprimées par l'électropolissage subséquent approprié [56]. Finalement, la surface doit être exempte de toute graisse ou poussière pour un électropolissage optimal.

II.3.2.5 Durée et vitesse d'électropolissage

La durée de l'électropolissage est dépendante des autres paramètres d'électropolissage, et plus particulièrement, elle est inversement proportionnelle à la densité de courant

appliquée. En général, les durées de traitement sont de l'ordre de quelques minutes. Il a été démontré que la rugosité diminuait fortement au tout début de l'électropolissage, puis qu'elle continuait à diminuer par la suite mais d'une manière moins prononcée [56]. L'évolution de la rugosité en fonction de la durée du traitement ne suit donc pas une loi linéaire. De plus, dans le cas d'un monocristal, la vitesse de dissolution anodique est différente, dépendante de l'orientation cristallographique de la surface électropolie [57]. Donc, dans le cas d'un polycristal électropoli, les grains sont polis à des vitesses différentes ce qui permet de les distinguer par microscopie.

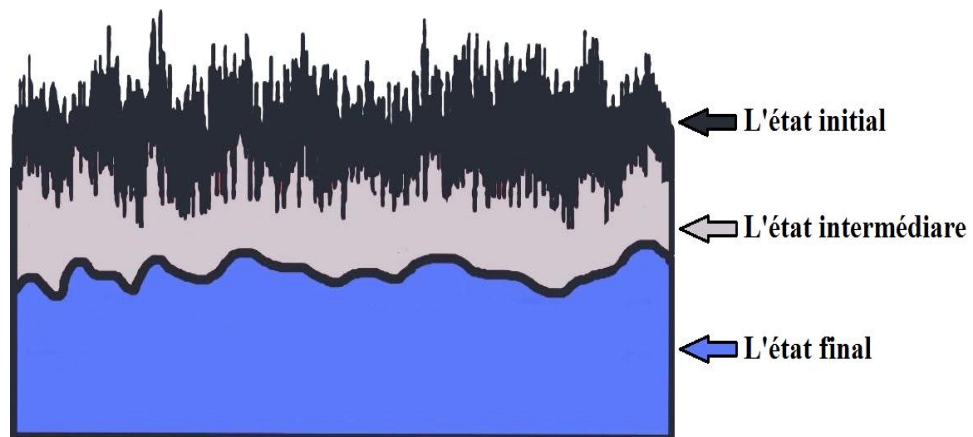


Figure 2.5 Evolution de l'état de surface en fonction du temps au cours de l'électropolissage.

II.3.2.6. Dimensions du système d'électropolissage

Les dimensions du système vont être très différentes d'un système à l'autre [59]. En particulier, la distance entre les deux électrodes est cruciale. Elle doit être assez grande pour permettre le dégagement gazeux aux électrodes d'une manière uniforme, sans pour autant empêcher le transfert des espèces en solution [59, 56].

II.3.3. Post-traitement

Après l'électropolissage, il est nécessaire de traiter la surface obtenue pour deux raisons distinctes. Premièrement, il faut rincer la surface électropolie avec de l'eau pour enlever tout résidu d'acide [49]. Deuxièmement, il faut ôter les sels métalliques restés en surface par un traitement acide (par exemple un mélange de pH = 5, à base d'acide HF et HNO₃ [58]) capable de dissoudre les sels sans pour autant attaquer le métal [52].

II.3.4. Avantages et inconvénients de l'électropolissage

Les avantages de l'électropolissage sont les suivants : des surfaces de géométrie complexe peuvent être traitées, ainsi que des matériaux durs. L'électropolissage enlève les

inclusions métalliques et permet de former une nouvelle couche mince d'oxyde, homogène et uniforme, riche en oxyde de chrome [12, 51]. Si le matériau a auparavant subi un polissage mécanique. La conséquence de ces modifications de surface est une nette amélioration de la résistance à la corrosion, locale et généralisée, ce qui a été démontré en particulier dans le cas de l'acier inoxydable 316L [12, 60, 61-62]. Enfin, l'électropolissage réduit la présence de défauts en surface et diminue la rugosité [40, 56]. La topographie typique d'une surface électropolie consiste en un ensemble de "monts et de vallées", répartis uniformément [40].

Les inconvénients de l'électropolissage sont les suivants : il est parfois nécessaire de surdimensionner les échantillons à polir, car la quantité de matériel enlevé pendant le processus peut être importante. Cependant, le principal inconvénient provient du fait que de nombreux paramètres influencent la qualité de l'électropolissage, comme la densité de courant, la température de l'électrolyte, la durée du traitement, etc. Étant donné que les mécanismes de l'électropolissage ne sont pas encore totalement élucidés à l'heure actuelle, l'optimisation du procédé relève donc de l'expérience, ce qui est souvent long et coûteux [56]. Il n'existe donc pas à proprement parler de théorie sur l'électropolissage, mais plutôt un ensemble de principes établis empiriquement.

CHAPITRE III

METHODES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.1. Matériau étudié

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable 316L obtenu de la part de Sarl COMINOX (Route nationale n° 24 Ain Taya, Alger), la composition chimique massique de cet acier est donnée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier inoxydable 316L.

Eléments	S	P	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
% massique	0.03	0,045	<0,03	1	2	2-3	10-14	16-18	Bal.

L'acier inoxydable a été coupé par une tronçonneuse sous forme de carrés de 2x2 cm², un fil électrique était soudé sur l'une des deux faces. Après le soudage, les faces des pièces étaient enrobée par une résine thermodurcissable de marque Struers afin d'être sûr que seulement la surface de travail est en contact avec le milieu extérieur (électrolyte).



Figure 3.1 : Pièce (anode) utilisée durant les essais

III.2. Préparation de la surface

Notre travail consiste à traiter la surface des pièces de deux manières différentes, par un polissage mécanique seul et par un polissage mécanique suivi d'un polissage électrochimique.

III.2.1. Le polissage mécanique

Afin d'éliminer les pellicules d'oxyde et les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques ainsi que pour obtenir des surface adéquates (lisses, planes et plus uniformes), les pièces sont soumises à un polissage mécanique, à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif (en SiC) de granulométrie croissante 220, 280, 400, 600, 1000 et 1200 (grain par cm²). Cette opération est suivie d'un rinçage par l'eau distillée.



Figure 3.2 : polisseuse sous jet d'eau.

III.2.2. l'électropolissage

Les pièces à électropolir électrochimiquement sont polies mécaniquement d'abord, le traitement par l'électropolissage ne peut pas être appliqué seul. Le but de polissage mécanique est d'éliminer la rugosité à grande échelle afin de réduire le coût de l'électropolissage (économiser la quantité des produits chimiques utilisés et le temps de traitement) ainsi que réduire la pollution due à l'utilisation des acides.

III.2.2.1. Le dégraissage

L'objectif de ce nettoyage est d'éliminer les traces d'huile et de graisse ainsi que les autres contaminations qui subsistent sur les pièces après leur polissage mécanique. Les contaminants qui resteraient présents à la surface des pièces pendant l'électropolissage peuvent réduire la qualité de la finition. Les faces ont été nettoyées par immersion dans l'isopropanol séquentiellement pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons.

III.2.2.2. L'électropolissage (application)

Une cellule électrolytique de 80 mL a été utilisée dont les pièces constituent l'anode, la cathode est aussi en acier inoxydable 316L sous forme de tôle, la distance entre les électrodes a été fixée à 10 mm. L'électrolyte utilisé est typiquement un mélange de deux acides à volume égal d'acide sulfurique à 96% et d'acide phosphorique à 85% (% massique).

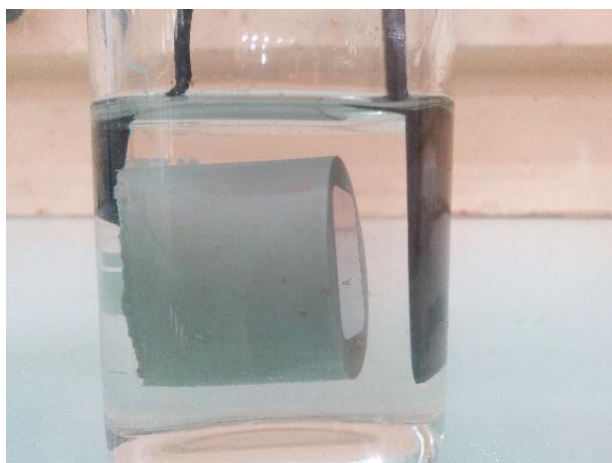


Figure 3.3 : Image représentant la cellule d'électropolissage.

Les électrodes sont liées aux pôles d'un générateur de courant contenu en série avec un Ampèremètre et en parallèle avec un voltmètre, le potentiel de travail est fixé entre 1,7 et 2,1 V, ce domaine correspond à une densité de courant égale à $0,48 \text{ A.cm}^2$.

A l'aide d'un bain thermostaté, on maintient la température de l'électrolyte constante à 75°C . La durée de l'opération d'électropolissage est de 4 minutes. Après l'électropolissage les pièces sont rincées par de l'eau distillée et séchées à l'air ambiant.

III.2.2.2. Traitement par acides

Lors de l'électropolissage, le métal de l'anode est dissous et passe dans la solution pour former un sel soluble, ainsi plusieurs réaction secondaires accompagnent cette dissolution. Le traitement à l'acide a pour but de dissoudre le film de produits chimique secondaires formés lors des réactions électrochimique. Ces produits chimiques secondaires, principalement des phosphates et des sulfates, sont difficiles à éliminer par simple rinçage à l'eau. Le traitement se fait donc par immersion des pièces dans une solution composée d'acide nitrique (10%v/v) et d'acide fluorhydrique (2%v/v) et de l'eau désionisé. La température de la solution est ajustée à 45°C pendant 120 s.

III.3. Électrodéposition de l'Hydroxyapatite

L'électrodéposition de l'hydroxyapatite est une technique de déposition à basse température sur laquelle l'hydroxyapatite se transforme de l'état soluble en composé à l'état cristallin (solide) à l'aide des réactions acido-basiques, électrochimiques et de précipitation se déroulant à la surface de l'électrode de travail.

III.3.1. Préparation de solution de l'Hydroxyapatite

Le bain électrolytique aqueux utilisé contient deux sels $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,042M) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,025M) tel que le rapport molaire Ca/P est fixé à 1,67 (le rapport stœchiométrique de l'hydroxyapatite).

III.3.2. Électrodéposition de l'Hydroxyapatite

Dans une cellule électrochimique à double parois bien nettoyée et sèche, on verse 200 mL de la solution d'hydroxyapatite et on ajout 3 mL de H_2O_2 à 2,5% pour chaque 100mL de solution, l'ajout de ce dernier a pour but de diminuer l'évolution du gaz d'hydrogène sur la surface de l'électrode. A l'aide d'une micropipette on ajuste le pH de l'électrolyte par l'ajout d'une solution de NaOH (1M) jusqu'à 4,6.

On place les trois électrodes dans la cellule électrochimique d'une manière à ce qu'elles soient toutes immergées dans l'électrolyte. La cathode en acier inox 316L doit être parallèle à l'anode, sous forme de fil de platine, la distance entre ces deux dernières doit être courte (quelques millimètres). L'électrode de référence doit être proche de l'électrode de travail.

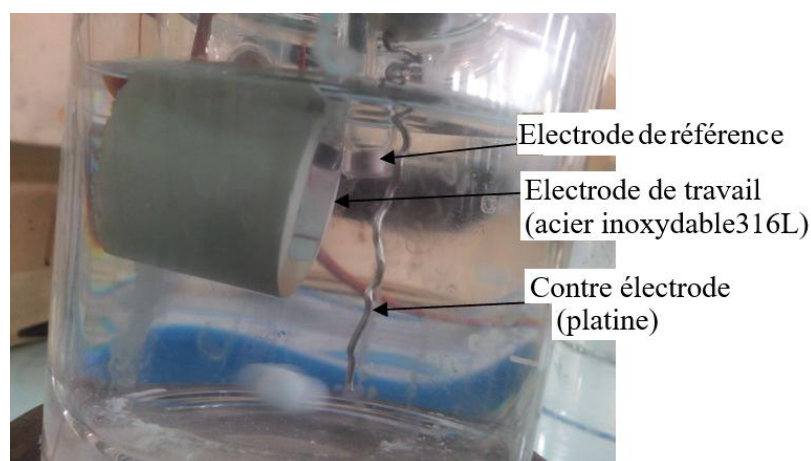


Figure 3.4 Cellule d'électrodéposition de l'hydroxyapatite.

L'électrode de travail est branchée au pôle négatif du générateur de courant et la contre-électrode est branchée en série avec l'ampèremètre relié au pôle positif. Une densité de

courant de 1 A.cm^{-2} est appliquée par le générateur. Le voltmètre est branché entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La température de travail est de 27°C .

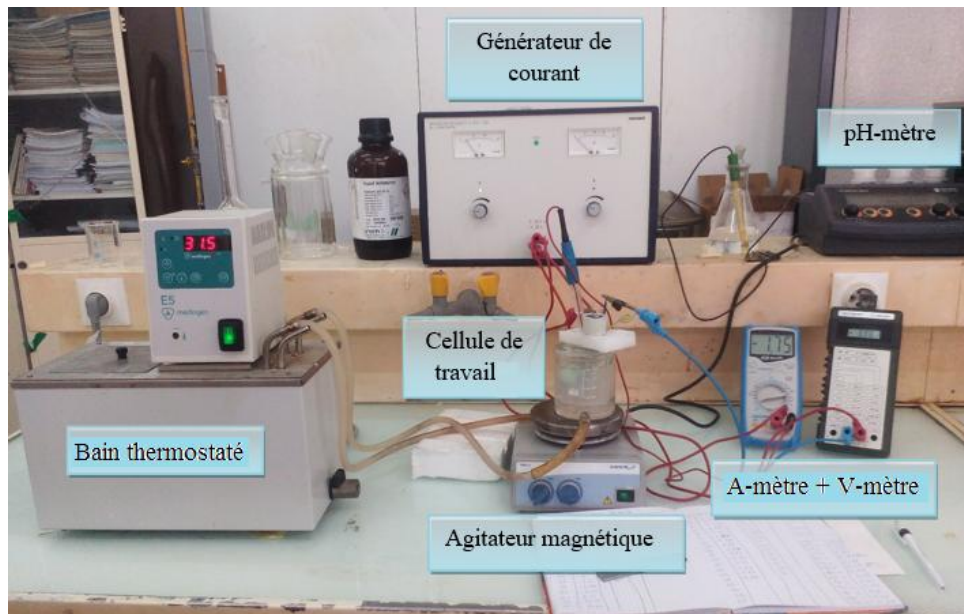


Figure 3.5 Montage d'électrodéposition de l'hydroxyapatite.

III.3.3. Traitement alcalin

Le traitement alcalin est réalisé par immersion des pièces revêtues dans une solution de NaOH saturée à 3M pendant 2h à 60°C . Le but de ce traitement est de transformer les phases électrodéposées en hydroxyapatite.

III.3.4. Calcination

Après le séchage, la calcination des échantillons est réalisée, sous air sans balayage, dans un four électrique avec une température réglable jusqu'à 1800°C . La température utilisée est 200°C , la calcination est réalisée pendant 2 heures. Le traitement thermique augmente la cristallinité de l'hydroxyapatite et renforce la structure.

III. 4. Hygiène et sécurité

Dans ce travail nous avons suivi la réglementation de sécurité, surtout au cours de l'électropolissage. Le fait de travailler avec des concentrations très élevées ($\text{pH}=0$) et une température élevée (plus que 70°C), nécessite bien sûr le port obligatoire de blouse avec des manches lents, le déroulement de l'électropolissage se fait sous hotte même pendant la préparation de l'électrolyte, en plus on doit porter des gants, lunettes de protection et un

masque à gaz, pour éviter le contact de l'acide avec la peau et les yeux et la respiration des vapeurs.



Figure 3.6 Outils de protection de laboratoire.

Le rejet de l'électropolissage contient à la fois des acides forts qu'ils sont très corrosifs toxiques et nuisibles pour l'environnement et des ions de Chrome Cr^{6+} qui sont très dangereux pour la santé. Cet effluent ne doit pas être rejeté dans le système d'évacuation d'assainissement, il est impératif de le conserver dans des flacons de verre, en vu de le traiter plus tard.

L'hydroxyapatite est un dépôt très sensible et facile à perturber ; suite à une contamination quelconque, on peut facilement provoquer des déformations des cristaux de ce dépôt. Afin d'éviter ce type de problèmes on réserve de la verrerie bien nettoyée spécialement pour la préparation de la solution et l'électrodéposition de l'hydroxyapatite.

Tableau 3.2. Liste des produits, leurs concentrations et quantités utilisés ainsi que leurs marques.

Nom	Formule chimique	C (mol/L)	Marque
Phosphate d'ammonium monobasique	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0025	Panreac
Dichlorure de calcium dihydraté	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,024	Panreac
Acide sulfurique	H_2SO_4	95%	Prolabo
Acide orthophosphorique	H_3PO_4	85%	Panreac Quimica

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de l'étude est de mettre en évidence le rôle que joue la rugosité de la surface initiale du substrat métallique sur la qualité de l'adhérence du revêtement obtenu par voie électrochimique en particulier et sur sa qualité structurale et morphologique en général. La démarche adoptée dans ce travail est de réaliser un dépôt électrochimique d'hydroxyapatite dans des conditions identiques sur deux surfaces préparées de manières distinctes : la première surface a subi un polissage mécanique contrôlé à l'aide de papier abrasif (émeri), tandis que la seconde a subi un polissage électrochimique dans des conditions optimisées. Ces deux types de préparation conduisent en effet à deux états de surface différents. Le résultat de la mesure du degré d'adhérence et l'analyse de la surface ainsi que son observation microscopique (MEB) permettent de mettre en évidence l'intérêt de chaque traitement et par conséquent déduire les meilleures conditions de préparation de surface conduisant à une qualité satisfaisante du produit fini.

IV.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique est réalisé d'une manière unidirectionnelle pour toutes les gammes de papiers abrasifs SiC utilisées (220, 280, 400, 600, 800, 1000 et 1200). Pour chaque granulométrie de papier on réalise le polissage jusqu'à avoir des lignes de rugosité uniformes sur toute la surface de la pièce à polir, les surfaces des pièces étaient observées par un microscope optique.

A partir du papier abrasif (1000) on observe un reflet de lumière sur la surface de la pièce et les lignes de rugosité deviennent moins visibles à l'œil. La finition de polissage mécanique s'obtient par le papier abrasif (1200) qui conduit à une surface miroir avec des lignes de rugosité complètement invisible à l'œil.

La caractérisation de la surface a conduit par deux tests: l'observation par microscope optique à haute résolution pour suivre l'état de surface avant et après le polissage mécanique et électrochimique, ensuite la mesure de rugosité par un rugosimètre type MITUTOYO SJ-201M pour toutes les pièces.



Figure 4.1 Rugosimètre "MITUTOYO SJ-201M"

La caractérisation par le microscope optique à haute résolution est représentée par les figures 4.1 et 4.2. La figure 4.1 montre l'état de la surface avant polissage (surface brute de l'acier inoxydable 316L commercial), et la figure 4.2 révèle l'état de la surface après polissage (surface polie jusqu'à l'abrasif 1200).



Figure 4.2 Etat de surface avant polissage mécanique (agrandissement 20 fois).

La surface de l'acier inoxydable 316L commercial est très déformée, c'est le résultat de différentes opérations de fabrication de l'acier (formage, laminage, etc.), elle est aussi le résultat de déplacement des plaques et leur transport avec la formation de pellicules d'oxyde et de différents dépôts. Le dépôt de l'hydroxyapatite sur une surface pareille n'est pas avantageux car ces déformations et impuretés influent sur l'adhérence du revêtement à la pièce métallique. Ainsi, pour améliorer l'adhérence, la surface à revêtir doit être polie.

La figure 4.3 montre l'état de la surface d'une pièce qui a subi un polissage mécanique par le papier abrasif SiC de 200 jusqu'à 1200. Au regard, à l'œil, on remarque que la surface

de la pièce polie est plane et sans rugosité apparente avec la présence d'un reflet de lumière mais par microscope optique on constate que ces pièces ne sont pas tout à fait plane, avec la présence de quelques défauts et traits à la surface.

Le polissage mécanique se fait d'une manière manuelle avec jet d'eau afin de lubrifier et minimiser le frottement entre l'abrasif et la pièce afin d'éviter l'échauffement de la pièce et le détachement des grains de silice du papier abrasif. Outre les défauts qui existent déjà sur la surface et qui n'ont pas été traités par le polissage mécanique, il y a des déformations qui se créent au niveau de la surface et qui sont le résultat de frottement avec le silicium du papier abrasif d'une part et de la force exercée sur la pièce et du temps de polissage d'autre part.

Par conséquent, afin d'améliorer l'état de la surface, une étape d'électropolissage, traitement plus profond, paraît essentielle et indispensable.

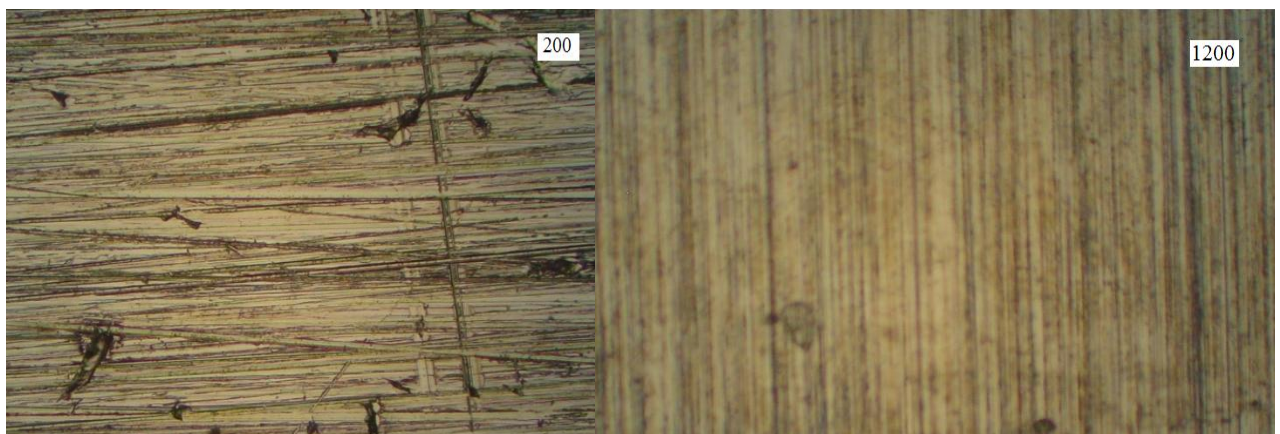


Figure 4.3 Etat de surface après polissage mécanique de 200 jusqu'à 1200 (agrandissement 20 fois).

IV.2. Optimisation du bain d'électropolissage

Afin d'optimiser l'opération d'électropolissage, nous avons choisi un bain parmi les plus réputés pour cet emploi, électropolissage de l'acier inoxydable 316L. L'opération consistée à tester quelques différents bains donnés dans la littérature, ces bains sont représentés dans le tableau 4.1.

Au cours de l'application de l'électropolissage nous avons remarqué que pour les bains composés de l'acide phosphorique et sulfurique (I, III et IV), il y a formation d'un film de couleur Jaune – Marron juxta la surface de l'anode, cette coloration indique la présence des ions de nickel et de chrome, ces ions sont le résultat de la diffusion des ions dissous de la surface de l'acier inoxydable 316L. Cette couche colorée est une couche visqueuse qui se

forme dès les premières secondes du passage du courant électrique. Elle est garante d'une meilleure répartition des lignes de courant favorable à un polissage de qualité.

Cependant, pour les bains (II et V), nous n'avons pas remarqué la formation de cette couche visqueuse raison pour laquelle nous les avons abandonnés.

En dépit de la formation de la couche visqueuse dans les bains phospho-sulfurique, nous n'avons obtenu ni brillantage ni aplanissement de surface, car la température optimale du fonctionnement du bain phospho-sulfurique pour le polissage de l'acier inoxydable doit être supérieure à 70°C. Nous avons alors cherché la bonne température en la faisant varier de façon croissante, par pas de 5°C.

Tableau 4.1 Bains d'électropolissage choisis et testés au départ

N°	La composition % (v/v)	i (A/cm ²)	T (°C)	durée (min)	Réf.
I	Acide phosphorique 60% Acide sulfurique 40%	0,25	50	20	63
II	Glycérol 50% Acide phosphorique 35% Eau 15%	0,75	90	3	64
III	Acide phosphorique 43% Acide sulfurique 42% Eau 15%	0,5-1,5	30	6	65
IV	Acide phosphorique 50% Acide sulfurique 50%	0,7	60	2 à 20	66
V	Acide phosphorique 10% Acide nitrique 70% Eau 20%	0,4	Ambiante	2	67

Seul le bain (IV) a donné un bon résultat pour l'électropolissage à une température de 75°C. La surface électropolie à un aspect brillant mais il y a présence de piqures sur cette dernière. La présence des piqures sur la surface indique de façon générale que la densité de courant est non appropriée avec les paramètres du bain.

En vu de trouver les bonnes conditions de polissage, Intensité (I) et tension (U), nous avons opté pour le tracé de la courbe intensité-tension du fonctionnement du bain avec une anode en acier inox 316L. La zone de polissage sur la courbe est caractérisée en fait par un plateau stable. En effet nous avons fait varier la tension appliquée (en volt) par le générateur et on a relevé la valeur de la densité de courant (Ampère par unité de surface (un cm²)) afin de tracer la courbe $I = f(U)$.

Ce graphe nous permet d'avoir une idée des phénomènes qui se déroulent dans le bain,

aux électrodes et localiser parfaitement la zone d'électropolissage. Initialement, lorsqu'aucune tension électrique n'est appliquée entre les électrodes ($i=0$), la solution d'électrolyte acide est en équilibre avec les sels métalliques.

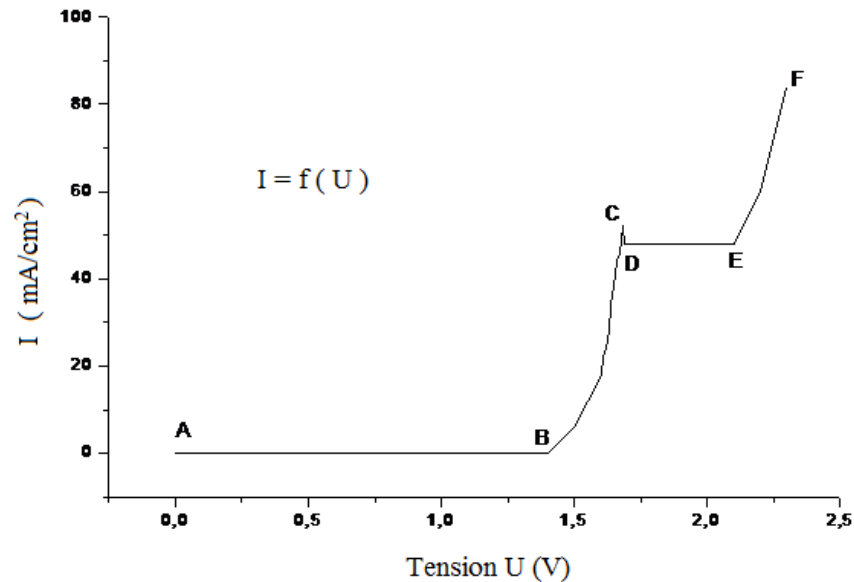


Figure 4.4 Courbe intensité-tension de la cellule d'électropolissage

Lorsqu'on fait varier la tension au fur et à mesure le courant prend l'allure de la courbe de la figure 4.4, avec évolution de l'aspect de la solution au voisinage de l'anode, en particulier la formation du film visqueux. On peut distinguer plusieurs zones sur la courbe :

De A à B le courant ne circule pas à travers la solution, la conductivité électrique est très faible à cause de la viscosité élevée de l'électrolyte.

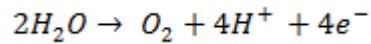
De B à C, l'anode est attaquée par l'acide car il est directement en contact avec l'électrolyte. Une couche liquide se forme en surface de l'anode avec une plus grande concentration d'ions métalliques que dans le reste de la solution. Ce sont des conditions (U, I) favorables à l'attaque de l'anode par piqûres.

De C à D, la couche visqueuse et les produits de réaction se forment à la surface de l'anode.

Le potentiel correspondant au point D est appelé potentiel de Flade [49].

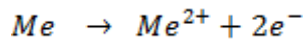
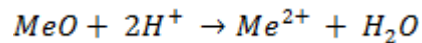
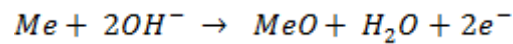
De D à E, un plateau définissant le courant limite d'électropolissage (I_L). C'est dans cette zone ($U-I_L$) que le processus d'électropolissage est optimal, d'après la courbe de la figure 4.4, la densité de courant limite d'électropolissage (I_L) est égale à $0,48 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette valeur de courant correspond à un domaine de tension variant entre le 1,7 et le 2,3 V.

De E à F, il y a production d'oxygène sous forme de bulles gazeuses qui se forment suivant la réaction:



Ces bulles d'oxygène restent un certain temps à la surface de l'anode, pouvant occasionner de la corrosion par piqûres laquelle se produit avec le polissage électrochimique, figure 4.5.

La zone entre D et F est la zone dans laquelle on a le polissage, la dissolution des métaux se déroule, en général, selon les réactions suivantes [68]:



Toutefois, seule la zone de D à E nous permette d'obtenir une surface plane, bien polie et sans piqûration de surface. Il n'y a pas de dégagement des bulles d'oxygènes comme dans la zone entre E et F où la présence de la piqûration détruit totalement le résultat de l'électropolissage comme montré dans figure 4.5.

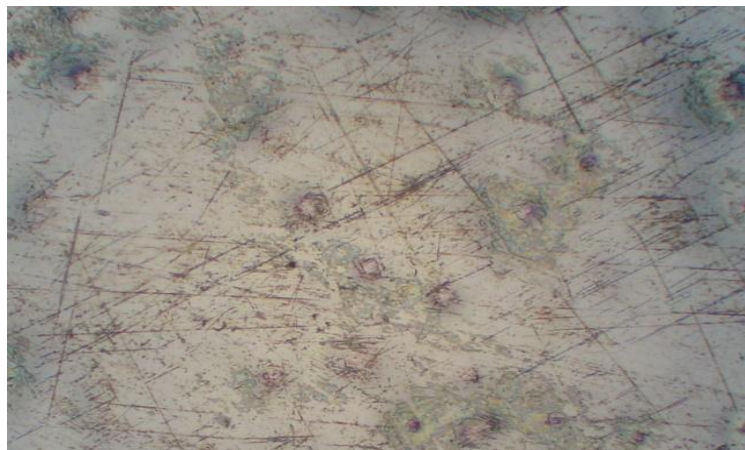


Figure 4.5 Piqûration de la surface de l'anode au cours de l'électropolissage (agrandissement 20 fois).

Ainsi on a pu fixer les bonnes conditions pour réaliser un électropolissage parfait de l'acier inoxydable 316L. La durée d'électropolissage choisie est entre 2 et 4 minutes pour parvenir à une qualité appréciable de la surface préparée.

La prolongation de la durée de polissage ne produit pas vraiment des changements importants car la vitesse de l'électropolissage est maximale aux premières minutes de

traitement; après la durée de 4 minutes, la rugosité continue à diminuer mais d'une façon très lente comparativement aux premiers instants. En même temps, la conductivité électrique de l'électrolyte augmente en raison de l'enrichissement de l'électrolyte en ions dissous. Ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique de l'électrolyte fait augmenter la densité de courant, ce qui conduit finalement à une surface piqûrée.

Le tableau suivant montre les paramètres optimisés du bain d'électropolissage de l'acier inoxydable 316L utilisé. Ces paramètres ont été utilisés pour toutes les opérations d'électropolissage

Tableau 4.2 Paramètres déterminés du bain d'électropolissage

Paramètres du bain d'électropolissage	
Composition (% vol)	Acide phosphorique 50% Acide sulfurique 50%
Densité de courant (A/cm ²)	0,48
Tension (V)	1,7 - 2,3
Température (°C)	75
Duré (min)	4

Le travail dans les conditions optimales (V-I) nous permette d'éviter la piqûration de surface, avoir un effet de brillantage ainsi qu'une surface plane et nette diminution de la rugosité, vérifiée par mesure, tableau 4.3.

Tableau 4.3 Rugosité moyenne Ra des pièces dans les trois états : A: état brut, B: poli mécaniquement jusqu'à 1200 et C: poli électrolytiquement.

	surface brute	Poli mécaniquement	Électropoli
Rugosité R_a (µm)	0,82 à 0,97	0,13	0,08

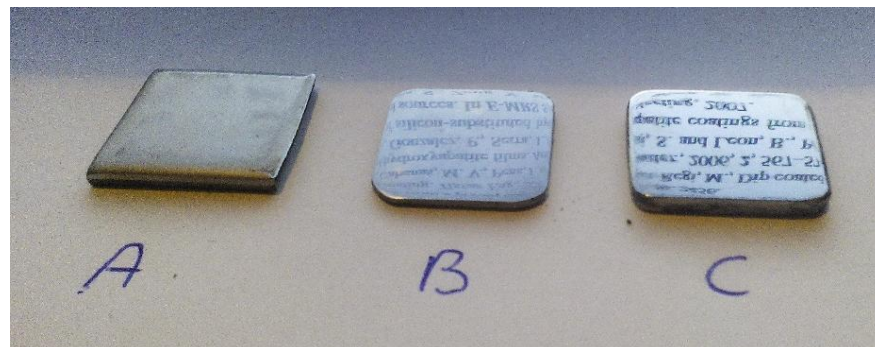


Figure 4.6 Aspect optique de différents états de surface (A: état brut, B: après polissage mécanique et C: après électropolissage).

La figure 4.6 révèle l'aspect optique de trois pièces d'acier inoxydable 316L préparées différemment, chacune de ces pièces a un état de surface différent de l'autre.

La pièce (A) représente une pièce à l'état brut de usine sans aucun traitement ou modification de l'état de surface, sa couleur est grise et elle n'a aucun reflet de lumière, la surface est composé de plusieurs profils (plusieurs petites surfaces planes) ces dernières vont refléter la lumière d'une façon arbitraire, elle a une rugosité mesurée élevée qui dépasse $0,82 \mu\text{m}$.

La pièce (B) représente une pièce polie mécaniquement par papier abrasif jusqu'à 1200, la surface polie de cette pièce manifeste un léger reflet de lumière. Elle est presque une surface miroir mais l'effet de brillance, bien qu'amélioré, est un peu faible. À la lecture des valeurs de la rugosité moyenne, on remarque qu'elle a beaucoup diminué par rapport à celle à l'état brut.

La pièce (C) représente la pièce polie électrochimiquement, cette surface à un reflet de lumière parfait (surface miroir), par comparaison avec la pièce (B); la pièce (C) exhibe une brillance assez élevé avec un reflet de lumière plus uniforme. La brillance semble être en relation avec la valeur de la rugosité de surface qui est devenu très faible de l'ordre de $0,08 \mu\text{m}$.

La figure 4.7 représente une image par microscope optique à haute résolution de la pièce électropolie par le bain déjà optimisé au laboratoire. L'état de surface est amélioré d'une manière considérable, on remarque très peu de traits et défauts à la surface de l'acier.



Figure 4.7 Etat final de la surface après électropolissage (agrandissement 20 fois).

Suite à ces traitements de préparation de surface proposés, nous disposons ainsi de surfaces de rugosités différentes. La surface, ayant subi un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif, est caractérisée par une rugosité contrôlée, mesurée dans nos conditions de travail, de l'ordre de 0,13 μm . La deuxième surface, qui a été polie électrolytiquement, dispose de caractère miroir de rugosité plus faible, de l'ordre de 0,08 μm . Ces résultats sont reproductibles.

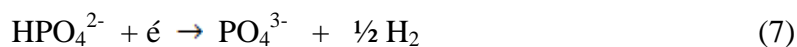
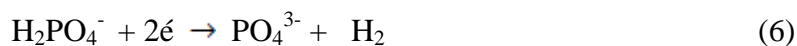
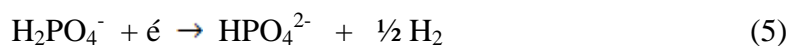
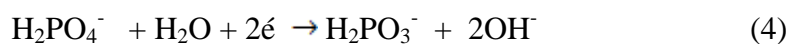
Dans la suite, nous proposons d'effectuer un dépôt électrochimique de l'hydroxyapatite, dans des conditions identiques, sur les deux différentes surfaces séparément et évaluer le degré d'adhérence dans chaque cas afin de mettre en évidence le rôle de la rugosité et donc celui du type de préparation de la surface sur la qualité finale du revêtement.

IV.3. Electrodéposition de l'hydroxyapatite sur l'acier inoxydable 316L

Il y a trois types de réactions chimiques qui dominent le mécanisme d'électrodéposition : réactions électrochimiques, réactions acido-basiques et réaction de précipitation.

IV.3.1. Réactions électrochimiques

Ces réactions conduisent à la production des ions hydroxydes et de l'hydrogène gazeux à travers les différents processus suivants:



L'excès des ions hydroxydes dans la solution produit une augmentation de pH autour de la surface de la cathode.

IV.3.2. Réactions acido-basiques

Ces réactions font impliquer les ions phosphates et les ions hydroxydes produits par la réduction de l'eau.



IV.3.3. Les réactions de précipitations

Elles conduisent à plusieurs types de phosphates de calcium qui peuvent être formées à la surface de la cathode. Le précipité phosphocalcique dont le rapport Ca/P égal à 1,67 est la phase prédominante, il s'agit de l'hydroxyapatite. D'autres types de précipités phosphocalciques peuvent avoir naissance à la surface de la cathode, tels que:

IV.3.4.Brushite (phosphates dicalcique déshydraté, DCPD)

Dans le cas où l'électrolyte est acide, une quantité importante des groupements acides de phosphates est produite (comme HPO_4^{2-}) du fait du nombre réduit d'ions hydroxydes n'ayant pas pu transformer tous les HPO_4^{2-} en PO_4^{3-} et augmenter le pH à 7 ou plus ; ainsi les ions restants de HPO_4^{2-} se combinent donc avec Ca^{2+} à la cathode afin de produire un précipité :

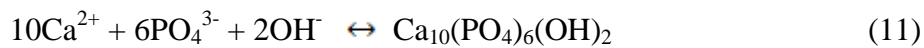


Cette phase se transforme en Hydroxyapatite par le traitement alcalin :

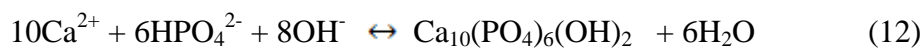


IV.3.5. Hydroxyapatite

Lorsque le pH de la solution augmente (par exemple pH=6), les groupements acides de phosphates sont effectivement transformés, de PO_4^{3-} en hydroxyapatite stœchiométrique pouvant être directement déposée sur la cathode selon la réaction :



Ou:



Le principal souci lors de l'électrodéposition est l'évolution de l'hydrogène suite à la réduction de l'eau à la surface de la cathode. Ce dégagement est réduit par l'ajout d'une quantité d'eau oxygénée H_2O_2 , réactif très oxydant qui, en se réduisant à la cathode, produit les ions hydroxydes OH^- :



Après l'ajout de l'eau oxygénée dans l'électrolyte, l'évolution de l'hydrogène devient négligeable et la couche d'HA se déposera parfaitement sur le substrat.

IV.4. Effet de la rugosité sur l'adhérence de l'hydroxyapatite électrodéposée

Quelque soit la technique de dépôt utilisée, plusieurs paramètres influent sur l'adhérence

entre substrat et revêtement déposé [69] telles que : contraintes dans le revêtement, contamination de l'interface, type liaisons chimiques entre revêtement et substrat, propriétés physiques et rugosité du substrat, qualité du nettoyage chimique de la surface du substrat.

Une fois l'opération d'électrodéposition de l'hydroxyapatite, sur les deux types de pièces, la première polie mécaniquement et la deuxième électropolie, effectuée séparément et suivie successivement par le traitement alcalin et le traitement thermique, l'adhérence a été mesurée par un testeur d'adhérence par arrachement type *POSI test digital*. Il s'agit de la mesure de la force nécessaire à l'arrachement d'une pastille de diamètre connu, collé au revêtement par une colle époxy. L'appareil utilise une pompe hydraulique (figure 4.8.).



Figure 4.8 Appareil de mesure d'adhérence par arrachement type POSI test

Pour chaque type de polissage nous avons testé trois échantillons, les résultats sont consignés dans le tableau 4.4 qui suit :

Tableau 4.4 Adhérence de l'hydroxyapatite électrodéposée sur surfaces d'acier inoxydable 316L : surface polie mécaniquement jusqu'à 1200 et surface électropolie.

Type de pièce	Adhérence (MPa)			
	1	2	3	moyenne
Surface polies mécaniquement	15,73	15,78	15,75	15,75
Surface électropolies	27,01	27,16	27,09	27,08

L'analyse des résultats obtenus souligne la qualité des tests réalisés qui conduit à une reproductibilité quasiment parfaite des valeurs enregistrés d'une part, Et d'autre part nous constatons que les valeurs de l'adhérence atteinte par le polissage électrolytique sont

largement supérieures à la valeur exigée par la norme ISO [69] qui ne doit pas être en dessous de la valeur de 15MPa, pour les revêtements biocéramiques sur acier inoxydable 316L. La force d'adhérence de l'hydroxyapatite doit être suffisamment élevée pour garantir la durabilité de la bioactivité des implants chirurgicaux.

À partir des résultats obtenus on remarque que l'adhérence du dépôt s'améliore au fur et à mesure que la rugosité diminue. L'électropolissage a donné les meilleurs résultats. Ce qui signifie que le changement dans la topographie de la surface influe sur cette force.

La force d'adhérence des revêtements dépend de plusieurs paramètres à la fois, en plus de l'état de surface du substrat. Elle dépend non seulement et fortement de la technique de déposition mais également de l'épaisseur du revêtement, de sa composition chimique et des traitements qui suivent l'électrodéposition. Enfin la nature, la structure et la composition chimique de la surface du substrat joue un rôle primordial.

L'adhérence entre un revêtement et un substrat métallique peut provenir de plusieurs origines telles que les interactions mécaniques, électriques et/ou chimiques.

Les métaux et les céramiques, en raison de leurs propriétés spécifiques intrinsèques sont difficilement associables. La surface des métaux possède une réactivité importante qu'elle perd au cours du temps car sa configuration s'adapte afin de minimiser l'excès d'énergie initialement créé. Ceci peut être réalisé par migration ou adsorption d'atomes et formation de nouveaux composés. La surface de l'acier inoxydable 316L se recouvre d'une couche d'oxyde afin de minimiser cette énergie, c'est pour cela que l'étape de polissage avant le dépôt doit être réalisée pour ôter cette couche superficielle et préparer la surface pour l'accrochage de la céramique.

Les liaisons céramique/métal responsables de l'adhérence s'établissent par :

- Accrochage mécanique qui dépend de l'état de surface du métal. En effet, on doit avoir une certaine rugosité car elle améliore considérablement l'adhésion mécanique par imbrication de la phase liquide dans les interstices et l'imprégnation par capillarité. Une bonne mouillabilité des particules au moment de l'impact est nécessaire.

- Réactions interfaciales entre la céramique et le métal qui se produisent sur de très courtes distances. Les jonctions s'expliquent en terme d'adhésion par une occupation de sites à la surface de la céramique par les ions métalliques et par la création de liaisons entre les orbitales des deux matériaux. Les ions phosphore, en raison de leur faible rayon ($0,35\text{\AA}$) diffusent dans le métal.

IV.5.Morphologie du dépôt de l'hydroxyapatite

L'observation par microscopie électronique à balayage, images de la figure 4.9, montre que le dépôt obtenu est sous forme d'aiguilles et bâtonnets, quelques pores existent dans le revêtement d'hydroxyapatite ; ces pores peuvent fournir un point d'ancrage pour la croissance osseuse dans l'implant. L'échantillon montre aussi une faible cristallinité, donc il possède une réactivité de surface élevée et donc peut favoriser une activité cellulaire élevée, telle que : la bioactivation et la bioadhésion.

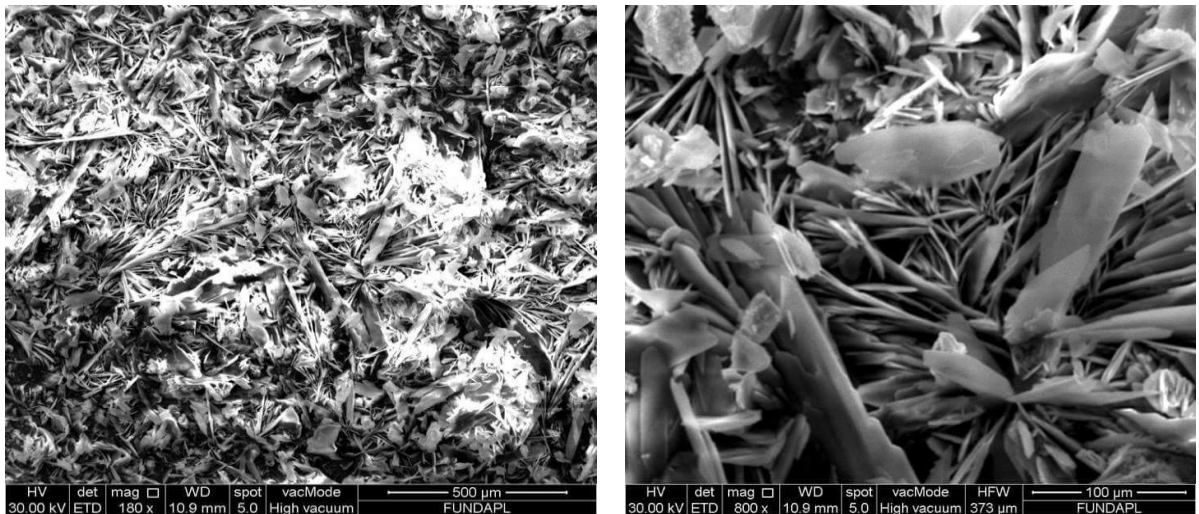


Figure 4.9 Image MEB du dépôt d'hydroxyapatite sur acier inoxydable 316L pour une pièce électroplie

La lecture du tableau de la figure 4.10, indiquant la composition chimique élémentaire du dépôt fait remarquer que la composition est majoritairement composée du calcium Ca, suivi du phosphore. Ce qui montre que le dépôt obtenu est phospho-calcique donc une céramique biocompatible. Les éléments de composition de l'acier inoxydable 316L sont aussi présents, le fer Fe, le chrome Cr et le nickel Ni. Cela justifie la présence de liaisons formées entre le dépôt et la surface de la pièce.

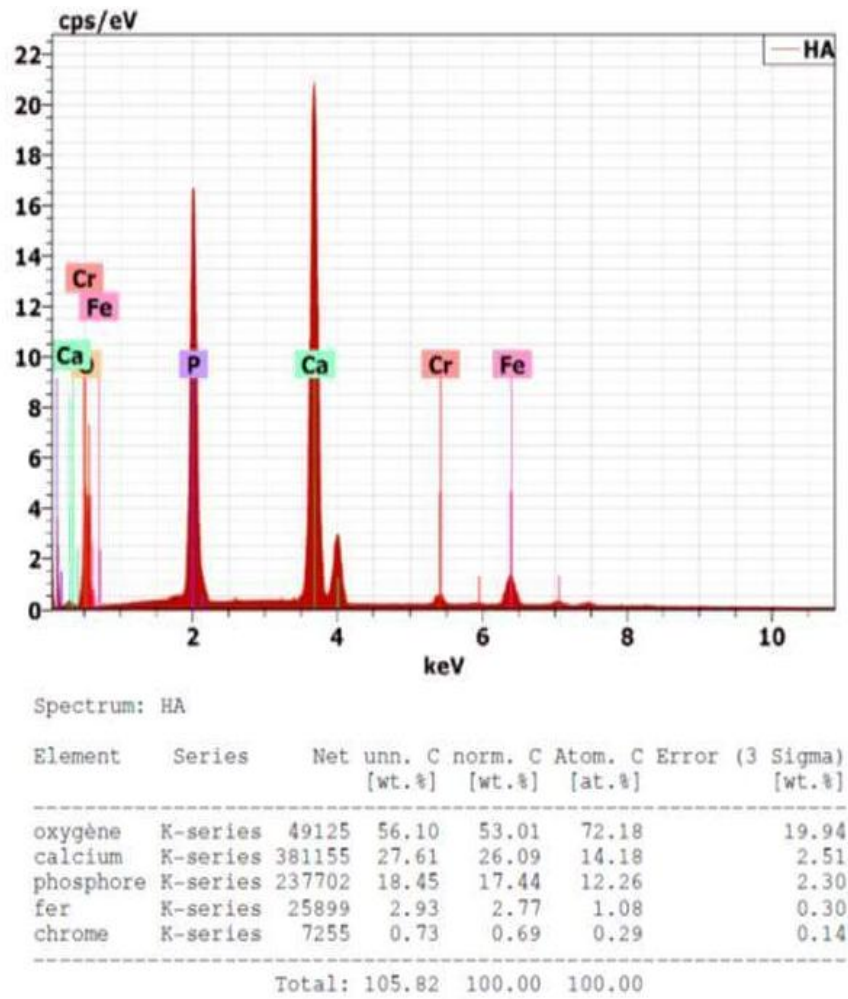


Figure 4.10 Composition chimique élémentaire du dépôt d'hydroxyapatite par EDX

CONCLUSION GENERALE

Notre étude avait pour objectif de mettre en évidence le rôle que joue la rugosité de la surface initiale du substrat métallique sur la qualité de l'adhérence du revêtement obtenu par voie électrochimique, technique très appréciée pour les avantages qu'elle offre, en particulier et sur sa qualité structurale et morphologique en général. La démarche adoptée dans ce travail a été de réaliser un dépôt électrochimique d'hydroxyapatite dans des conditions identiques sur deux surfaces préparées de manières distinctes : la première surface a subi un polissage mécanique contrôlé à l'aide de papier abrasif (émeri), tandis que la seconde a subi un polissage électrochimique dans des conditions optimisées. Ces deux types de préparation conduisent finalement à deux états de surface différents. Le résultat de la mesure du degré d'adhérence et l'analyse de la surface ainsi que son observation microscopique (MEB) permettent de mettre en évidence l'intérêt de chaque traitement et par conséquent déduire les meilleures conditions de préparation de surface conduisant à une qualité satisfaisante du produit fini.

Nous avons dans un premier temps conduit une étude d'optimisation des opérations de préparation de surface en particulier du cas du polissage électrolytique où nous avons adopté une démarche assez approfondie afin d'assurer une qualité satisfaisante et reproductible de l'état de surface, chose faite puisque les mesure de la rugosité ont permis de valider notre traitement. Pour le même traitement, les valeurs enregistrées sont assez proches. Cela garantit un état de surface reproductible pouvant conduire à une démarche comparative des différents traitements proposés. Pour le polissage mécanique la rugosité était de l'ordre de $0,13 \mu\text{m}$, alors que pour le polissage électrolytique était de l'ordre de $0,08 \mu\text{m}$.

Dans la suite, nous avons effectué un dépôt électrochimique de l'hydroxyapatite, dans des conditions identiques, sur les deux différentes surfaces séparément et évaluer le degré d'adhérence dans chaque cas afin de mettre en évidence le rôle de la rugosité et donc celui du type de préparation de la surface sur la qualité finale du revêtement.

Une fois l'opération d'électrodéposition de l'hydroxyapatite, sur les deux types de pièces, la première polie mécaniquement et la deuxième électropolie, effectuée séparément et suivie successivement par le traitement alcalin et le traitement thermique, l'adhérence a été mesurée. L'analyse des résultats obtenus souligne la qualité des tests réalisés qui a conduit à une reproductibilité quasiment parfaite des valeurs enregistrés d'une part, Et d'autre part nous constatons que les valeurs de l'adhérence atteinte par le polissage électrolytique sont largement supérieures à la valeur exigée par la norme ISO, qui ne doit pas être en dessous de

la valeur de 15MPa, pour les revêtements biocéramiques sur acier inoxydable 316L. Il faut noter que la force d'adhérence de l'hydroxyapatite doit être suffisamment élevée pour garantir la durabilité de la bioactivité des implants chirurgicaux. À partir des résultats obtenus on remarque que l'adhérence du dépôt s'améliore au fur et à mesure que la rugosité diminue. L'électropolissage a donné les meilleurs résultats. En effet, la valeur de l'adhérence déterminée est de 15,75 MPa pour la surface polie mécaniquement et 27,08 MPa pour la surface polie électrolytiquement.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB), et les résultats de l'analyse chimique élémentaire (EDS), montrent que le dépôt obtenu est phospho-calcique donc une céramique biocompatible, favorable à un ancrage et une croissance osseuse dans l'implant ainsi qu'une réactivité de surface élevée pouvant favoriser une activité cellulaire élevée.

Enfin nous envisageons comme perspectives à ce travail l'examen d'autres techniques de préparation telles que les techniques mécano-chimiques, laser, et d'optimiser encore la technique de dépôt électrolytique.

BIBLIOGRAPHIE

- [01]- D. F. Williams, Proc of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomater. Elsevier, New York 4 (1986).
- [02]- D. F. Williams, J. Black, P. J. Doherty, Biomater.-Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam 10 (1992).
- [03]- K. D. Jandt, Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective. Advanced Engineering Materials, 9-12 (2007).
- [04]- sebastian.b et al : engineering biocompatible implant surfaces.part I: materials and surfaces) progression in materials science 58(2013) 261-326
- [05]- Renato Altobelli .A et all,” COMPARISON OF IN VITRO CORROSION BEHAVIOUR AND BIOCOMPATIBILITY OF Ti-13Zr-13Nb AND PASSIVATED 316L STAINLESS STEEL COATED WITH TiCN”.18th International Congress of Mechanical Engineering November 6-11, 2005, OuroPreto, MG.
- [06]- Thomas KA. Hydroxyapatite coatings. Orthopedics 1994; 17:267.
- [07]- "Metal Handbook", J.R. Davis, Eds. 1990, 741-761.
- [08]- J.H. Qiu, Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. Surf Interface Anal. 2002, 33, 830-833.
- [09]- I. Gotman, Characteristics of metals used in implants. J. Endourol. 1997, 11, 383-389.
- [10]- F. Etave, G. Finet, M. Boivin, J.C. Boyer, G. Trioufol, et al., Mechanical properties of coronary stents determined by using finite element analysis. J. Biomech. 2001, 34, 1065-1075.
- [11]- C. Trépanier, A.R. Pelton, "Effect of strain on the corrosion resistance of Nitinol and stainless steel in simulated physiological environment", in:Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, 2004, p.176-179.
- [12]- D. Jenkinson, Stainless steel: The importance of being smooth and passive. Corros. Mater. 2002, 27, 10-13.
- [13]- "Les aciers inoxydables", B. Baroux, G. Béranger, C. Lemaitre, Eds P. Lacombe, B. Baroux, and G. Béranger, Les Ulis, France: Editions de physique. 1990, 163-182.
- [14]- (ISO 2000; ISO 2008)
- [15]- R.M. Pilliar, "*Metals and orthopaedics implants - Past successes, present limitations, futur challenges*", in:Materials and processes for medical devices conference, Anaheim, Calif. USA, **2004**, p.8-22.
- [16]- C.-O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth. Electrochem. Acta 2003, 48.

- [17]- R.O. Adams, A review of the stainless steel surface. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1983, 1, 12-18.
- [18]- S. Jin, A. Atrens, ESCA-Studies of tighs stucture and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion times in 0.1M NaCl solution. *Appl. Phys. A* 1987, 42, 149-165.
- [19]- "Les aciers inoxydables", P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, Eds Les Ulis: Editions de physique, France, 1990.
- [20]- D.B. Macdonald, Passivity-the key to our metals-based civilization. *Pure Appl.Chem.* 1999, 71, 951-978.
- [21]- M. Seo, N. Sato, Surface characterization of stainless steel prepared with various surface treatments. *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1980, 21, 805-810.
- [22]- D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. *Corros. Sci.*1999, 41, 275-289.
- [23]- B.D. Ratner, New ideas in biomaterials science - A path to engineered biomaterials. *J. Biomed. Mater. Res.* 1993, 27, 857-850.
- [24]- Jaffe WL, Scott DF. Current concepts review-total hip arthroplasty with hydroxyapatite-coated prosthesesn. *The Journal of Bone & Joint Surgery* 1996; 78:1918–34.
- [25]- Ducheyne P, Cuckler JM. Bioactive ceramic prosthetic coatings. *Clinical Orthopaedics and Related Research* 1992; 276:102–14.
- [26]- Tadic D, Peters F, Epple M. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites. *Biomaterials* 2002; 23:2553–9.
- [27]- C. Piconi, G. Maccauro, *J. Biomater* 20, 1-25 (1999).
- [28]- P. Ducheyne, Q .Qui, *J. Biomater* 20, 2287-2303 (1999).
- [29]- J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. de Groot, *J. Biomater* 25, 583-592 (2004).
- [30]- Sergey V. Dorozhkin, "Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine". *Materials* 2009, 2, 399-498; doi: 10.3390/ma2020399
- [31]- BOHNER M. - Resorbable biomaterials as bone graft substitutes – *Materials Today*, 2010, 13, 24-30.
- [32]- Sergey v.d medical application of calcium orthophosphate bioceramics) *bio* 2011;1;151
- [33]- L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, M.Meyer, P. Barboux, Some factors affecting the removal of lead(II) ions from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: relationships between surface and adsorption Properties, *Adsorption Science and Technology* 2006, 24, 506-516
- [34]- Ranz, X. (1996). "Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par

projection plasma sur prothèses orthopédiques." Thèse de Doctorat de l'Institut national polytechnique de toulouse.

- [35]- S.V. Dorozhkin, "A review on the dissolution models of calcium apatites". Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials: 2002, 45-61.
- [36]- J. Carpéna, L. Boyer, M. Fialin, et al., Ca²⁺, PO₄³⁻ = Ln³⁺, SiO₄⁴⁻ coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, Earth Plan. Sci., 2001, 333, 373-379.
- [37]- L.G. Griffith, J. Acta mater 48, 263-277 (2000).
- [38]- W. C. Callister, Fundamentals of Mater. Sci and Eng. second edition. Wiley & Sons, New York, 2005.
- [39]- J.C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates". Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 1994.
- [40]- C. Ducrocq, J. C. Pivin, C. Roques-Carmes, T.G. Mathia, Caractérisation chimique et microgéométrique de l'état de surface d'un acier 316L à différents modes de génération de surfaces. J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1981, 6, 157-167.
- [41]- A. Rossi, B. Elsemer, G. Hähner, M. Textor, N.D. Spencer, XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steel. Surf. Interface Anal. 2000, 29, 460-467.
- [42]- B.O. Elfstrom, I. Olefjord, Preparation of alloys for ESCA investigation. Physica Scripta 1977, 16, 436-441.
- [43]- S. Thery, A. Legros, P. Balladon, Study of parameters influencing the mechanical behavior of and damage to steel-polymer interfaces. ESIS Publication 1991, 11, 339-350.
- [44]- "Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications – Tome 1", P.A. Jacquet, Eds. ed. E. Métaux, 1948.
- [45]- A.H. Advani, L.E. Murr, D. Matlock, A surface deformation region on mechanically polished surfaces of 316 stainless steels: Its effects on the sensitization of the alloy. Scripta Metal. Mater. 1992, 26, 489-494.
- [46]- I. De Scheerder, E. Verbeken, J. Van Humbeeck, Metallic surface modification. Semin. Intervent. Cardiol. 1998, 3, 139-144.
- [47]- M. Matlosz, Modeling of impedance mechanisms in electropolishing. Electrochemical Acta 1995, 40, 393-401.
- [48]- T. Hryniewicz, Concept of microsmoothing in the electropolishing process. Surf. Coat. Technol. 1994, 64, 75-80.
- [49]- C.C. Irving, Electropolishing stainless steel implants. ASTM Special Tech. Publ. 1985, 859, 136-143.
- [50]- D. Landolt, Review article. Fundamental aspects of electropolishing. Electrochem. Acta 1987, 32, 1-11.

- [51]- C.L. Faust, Electropolishing of stainless steel. *Metal Finishing* 1982, 80, 89-93.
- [52]- S. Mohan, D. Kanagaraj, R. Sindhuja, S. Vijayalakshmi, N.G. Renganathan, Electropolishing of stainless steel - A review. *Trans IMF* 2001, 79, 140-142.
- [53]- L. Ponto, M. Data, D. Landolt, Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes. *Surf. Coat. Technol.* 1987, 30, 265-276.
- [54]- "Polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications", W.J. Tegart, Eds Dunod, Paris, 1960.
- [55]- A. Noe, P. Henry, P. Egeley, J.-C. Mougeot, Le polissage, traitement de surface des aciers inoxydables. *Corrosion* 1970, 18, 169-173.
- [56]- E.-S. Lee, Machining characteristics of the electropolishing of stainless steel (STS316L). *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2000, 16, 591-599.
- [57]- C. Wagner, Contribution of the theory of electropolishing. *J. Electrochemical Society* 1954, 101, 225-228.
- [58]- M. Haïdopoulos, F. El Feninat, S. Turgeon, G. Laroche, D. Mantovani, "Surface modification of 316L stainless steel for the improvement of its interface properties with RF-plasma-deposited fluorocarbon coating", in: 1st international ASM Materials for Medical Devices Conference, Anaheim, California, USA, 2003, p.75-8
- [59]- S.-J. Lee, J.-J. Lai, The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel. *J. Mater. Proc. Technol.* 2003, 140, 206-210.
- [60]- E.J. Sutow, The influence of electropolishing on the corrosion resistance of 316L stainless steel. *J. Biomed. Mater. Res.* 1980, 14, 587-595.
- [61]- R.P. Walters, N.S. Wheeler, B.D. Sartwell, The effects of surface modification on the stress corrosion cracking behavior of 316 stainless steel. *Corrosion* 1982, 38, 437-445.
- [62]- E.J. Sutow, S.R. Pollack, E. Korostoff, An in vitro investigation of the anodic polarization and capacitance behavior of 316L stainless steel. *J. Biomed. Mater. Res.* 1976, 10, 671-693.
- [63]- afrouz.f et al : electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless Steel for biomédical applications *Surface & coatings technology* 221(2013) 1-12
- [64]- M. Haïdopoulos " ÉTUDE EXPÉRIMENTALE D'OPTIMISATION DE PROCÉDÉS DE MODIFICATIONS DE SURFACE DE L'ACIER INOXYDABLE 316 POUR APPLICATION AUX DISPOSITIFS ENDOVASCULAIRES " Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval 2005, p.84.
- [65]- Roland bonnardel: l'electropolissage quel traitement pour la haute technologie Polimet procedés; matériels produits et services de polissage électrolytique et décapage
- [66]- "Électropolissage des aciers inoxydables", The european stainless steel development

association: série Matériaux et Applications, Volume 11.

- [67]- Laurence GASSE : contribution a l'étude de l'électropolissage.application au traitement de surface d'alliages métalliques utilisés dans les centrales nucléaires: inconel 600; 308 L et 316L1995
- [68]- H. Blehaut, D. Gognau, P. Flahaut, L. Khouchaf, S. Hariri, *Characterization of the effects of grinding on residual stresses*. Mater. Sci. Forum **2002**, 404-407,179-184.
- [69]- K.Koski et al "surface and coat" technol 80,195-199 (1996)