

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Master en Génie des Matériaux

Étude du comportement corrosif et biocompatibilité des alliages biodégradables du système (Mg-Zn)

Réaliser par: Anes OUADAH

Sous la direction de Mr. M. CHITROUB Professeur
Présenté et soutenue publiquement le (15/06/2017)

Composition du Jury :

Président	Mr. L. DJEGHLAL,	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. M. KASSER,	MCA	ENP Alger

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Master en Génie des Matériaux

Étude du comportement corrosif et biocompatibilité des alliages biodégradables du système (Mg-Zn)

Réaliser par: Anes OUADAH

Sous la direction de Mr. M. CHITROUB Professeur
Présenté et soutenue publiquement le (15/06/2017)

Composition du Jury :

Président	Mr. L. DJEGHLAL,	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. M. KASSER,	MCA	ENP Alger

ENP 2017

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك عدة سبائك معدنية قابلة للتحلل العضوي (في بيئة بيولوجية)، معدة أساساً من مسحوق المغنيزيوم النقي ومُدعّمة بنسبٍ مختلفةٍ من مسحوق الزنك النقي (5، 10، 20 و 50 بالمائة). بمجرد الانتهاء من تحضير النماذج، قمنا باختبار الصلابة المجهريّة، واختبار التحلل، لتحديد عمر السبيكة المعدنية بطريقتين مختلفتين. إنّ نتائج الدراسات التكوينية و الكهروكيميائية التي أُجريت على هذه النماذج، تشير إلى أن النموذج E1 (Mg-5Zn) هو أفضل مرشح كسبيكة قابلة للتحلل العضوي.

الكلمات المفتاحية: مادة قابلة للتحلل العضوي، اختبار الصلابة المجهريّة، الكهروكيميائية.

Abstract

This work aims at examining the behavior of various alloying elements that can be biodegraded in a biological environment. The sample is prepared mainly by the pure powder of magnesium in addition to various amounts of the pure powder of zinc (5,10,15,20, and 50%). once the sample is prepared, we tested both micro-hardness and the corrosion rate in order to determine the alloying element's age using two different procedures. The findings of our morphological and electrochemical work show that E1 (Mg-5Zn) is the best candidate for a biodegradable material.

Keywords: biodegradable, micro hardness, electrochemical.

Résumé

Le but de ce travail est caractérisé un matériau biodégradable à base de magnésium allié à des quantités différentes de zinc (5, 10, 20 et 50%) par la métallurgie des poudres. les échantillons ont subi des tests de microdureté et des tests de corrosion dans un milieu biologique pour déterminer leurs vitesses de corrosion. Les différentes caractérisations morphologiques et électrochimiques indiquent que l'échantillon E1 (Mg-5wt%Zn), est le meilleur candidat pour un matériau biodégradable.

Mots-clés : biodégradable, micro dureté, électrochimique.

Table des matières

Table des matières

Liste des Tableaux

Table des figures

Introduction générale 8

PARTIE TEORIQUE

1	LA CORROSION	10
	Introduction	10
1.1	Types de corrosion d'un métal	10
1.2	Corrosion uniforme	10
1.3	Corrosion galvanique	11
1.4	Corrosion par piqûre	12
1.5	Corrosion intergranulaire	12
1.6	Corrosion par érosion	13
1.7	La corrosion sous contrainte	13
1.8	Corrosion caverneuse	14
1.9	Corrosion bactérienne	15
2	Comportement des matériaux dans un milieu biologique	16
	Introduction	16
2.1	Qu'est ce qu'un milieu biologique	16
2.2	Exigences pour l'utilisation de matériaux dans les milieux biologiques . . .	17
2.3	Biocompatibilité	18
2.4	L'hémocompatibilité	19
2.5	Biofonctionnalité	19
2.5.1	Conditions d'utilisation des biomatériaux	20
3	Matériaux biodégradables	21
	Introduction	21
3.1	La base des Biomatériaux temporaires	21
3.2	Notions de biodégradation élémentaires	22
3.3	Corrosion in Vitro et in Vivo	23
3.4	Applications médicales des implants biodégradables	24
3.5	Métaux utilisés pour Stent Biodégradable	25

3.5.1	Le Fer et ses alliages	25
3.5.2	Le magnésium et ses alliages	25
3.5.3	Cas cliniques	26

PARTIE EXPÉRIMENTALE

4	Procédures expérimentales	28
	Objectif du travail	28
4.1	Préparation métallographique	28
4.1.1	L'enrobage	28
4.1.2	polissage	29
4.1.3	Attaque chimique	29
4.2	Observation microscopique	30
4.3	La mesure de la microdureté	31
4.4	Caractérisation électrochimique	32
4.4.1	Evolution du potentiel en fonction du temps.	32
4.4.2	Déroulement des tests électrochimiques	33
4.4.3	Essais d'immersion	35
5	Résultats et interprétations	37
	Introduction	37
5.1	La micrographie	37
5.2	la dureté	38
5.3	les Essais de la corrosion	39
5.3.1	Essais d'immersion (in vitro) des alliages (Mg-Zn)	39
5.3.2	Morphologie de la corrosion des alliages (Mg-Zn)	42
5.3.3	Essai électrochimique des alliages (Mg-Zn)	44
5.3.4	Comparaison entre les résultats (Immersion, électrochimique)	45
	Conclusion	46
	Annexe	51

Liste des tableaux

1.1	Classification du degré de résistance à la corrosion des matériaux métalliques	11
4.1	Les caractéristiques des échantillons.	28
4.2	Paramètres de polissage.	29
4.3	paramètres des attaques appliquées [2].	30
5.1	Influence de la teneur de zinc sur la micro dureté.	39
5.2	les vitesses de corrosion après l'essai d'immersion.	42
5.3	les résultats de test électrochimique.	45
5.4	les résultats de test électrochimique.	45

Table des figures

1.1	la corrosion uniforme.	11
1.2	Schémat d'une pile de corrosion galvanique [4].	12
1.3	Mécanismes d'amorçage et de propagation d'une piqûre [4].	12
1.4	Corrosion intergranulaire [19].	13
1.5	Les étapes de la corrosion par érosion [4].	13
1.6	représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope optique sur coupe [4].	14
1.7	Corrosion par effet de crevasse.	14
1.8	corrosion de desulfovibrio vulgaris sur un acier inoxydable [4].	15
2.1	Aperçu du contenu de la notion de « milieu biologique » [?].	17
2.2	Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie [?].	17
2.3	Influence de l'interface corps solide/cellule [?].	18
2.4	Composantes de la biocompatibilité [?].	18
3.1	exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchrage et leurs vis de fixations, (b) nouvelle technique de couture de chirurgie orthopédique, (c) les fils d'attaches, (d) stents cardiovasculaires.	24
4.1	Photos de l'échantillon enrobé à froid.	29
4.2	Microscope optique OPTIKA M-789.	30
4.3	(a) le microduromètre, (b) principe de l'essai Vickers.	31
4.4	Mesure de potentiel libre d'échantillon avec la solution Ringer's.	32
4.5	Appareillage électrochimique.	33
4.6	la surface d'échantillon en parallèle avec l'électrode de référence.	34
4.7	courbe de polarisation schématique et détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [4].	35
4.8	dispositif pour mesurer la variation massique et le volume de H ₂ dégagé	36
5.1	Microstructure des échantillons E1, E2, E3 et E4 (5, 10, 20 et 50%Zn).	38
5.2	la dureté en fonctions de taux de Zn.	39
5.3	les valeurs de pH des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).	41
5.4	le volume de H ₂ des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).	41
5.5	la corrosion par immersion de E4 dans la solution Ringer's pendant 1h.	42
5.6	Corrosion de E1 dans la solution Ringer's pendant 3 h.	43

5.7	Corrosion de E4 dans la solution Ringer's pendant 3 h.	43
5.8	Corrosion de l'échantillon E4 dans la solution Ringer's pendant 5 h.	44
5.9	courbes de polarisation des alliages E1 et E4 dans la solution Ringer's à T = 37 °C.	44
10	XRD patterns of the as-extruded Mg-Zn alloys [15].	51
11	SEM micrographs and EDS analysis of the as-extruded Mg-Zn alloys : (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4, (e) E1-T5, (f) E1-T4 and (g) E1-T6 [15].	52

Introduction générale

L'objectif de notre travail porte sur la caractérisation d'un matériau biodégradable à base de magnésium avec le zinc comme élément d'addition, on va mettre les échantillons dans la solution Ringer's qui simule les fluides du corps humain, pour avoir une combinaison convenable d'alliage (Mg-Zn) pour l'utiliser dans le domaine de la chirurgie, c'est une technologie très moderne, On peut utiliser cet alliage comme une broche de la chirurgie, la différence entre la broche de notre alliage et les autres alliages ordinaires -comme les aciers inoxydables- c'est la propriété de dégradation qui nous permette d'implanter la broche dans le corps humain qui va se dégrader après la réalisation de sa fonction sans faire une autre opération de l'enlever.

Les différents chapitres de ce manuscrit comportent, respectivement, une étude bibliographique des différents thèmes abordés puis une partie expérimentale dédiée aux procédures expérimentales utilisées ainsi que les résultats obtenus suivi des discussions et interprétations.

Dans les trois premiers chapitres nous allons présenter des généralités sur le matériau biodégradable à base de magnésium, son historique et la cinétique de la corrosion ainsi que l'évolution de ces applications à travers le temps.

Dans le quatrième chapitre, nous mettrons en œuvre les outils expérimentaux utilisés pour la caractérisation de notre matériau biodégradable Mg-Zn. Dans chaque étape nous présentons le protocole de l'expérience ainsi que le matériel utilisé et les précautions à prendre pour avoir des meilleurs résultats.

Le dernier chapitre sera consacré à l'illustration des résultats sous formes de tableaux et des graphes pour qu'on puisse les comparer. Une discussion rigoureuse suit toujours les résultats, ainsi qu'une interprétation selon la littérature et nos connaissances sur le sujet acquises durant notre formation.

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre 1

LA CORROSION

Introduction

On peut définir la corrosion comme suit : c'est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique la consommation de matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [16].

1.1 Types de corrosion d'un métal

La corrosion chimique Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface même. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [17].

La corrosion électrochimique Dans le cas des matériaux métalliques, la corrosion est généralement d'origine électrochimique, c'est-à-dire qu'elle consiste en une réaction chimique marquée par un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. Habituellement, les atomes métalliques perdent ou donnent des électrons lors d'une réaction dite d'oxydation. Ainsi, le métal hypothèque M de valence n (ou ayant n électrons de valence) peut s'oxyder selon réaction :



Où :

M devient un ion positif M^{n+} en perdant ses n électrons de valence et e^{-} symbolise un électron [17].

1.2 Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface

TABLE 1.1 – Classification du degré de résistance à la corrosion des matériaux métalliques

Vitesse de corrosion (mm/an)	Résistance à la corrosion
< 0.05	Très résistant
< 0.5	Résistant
0.5 à 1.0	Peu résistant
> 1.0	Non résistant

considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présenté vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [4].

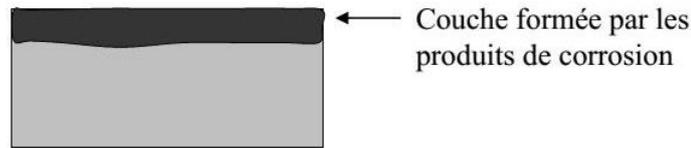


FIGURE 1.1 – la corrosion uniforme.

La conversion de perte de masse en perte d'épaisseur par unité de temps se fait à l'aide de la formule :

$$V_{cor} = CR = \frac{\Delta e}{t} = \frac{\Delta m}{\rho St} \quad (1.2)$$

$$V_{cor}(mm/an) = \frac{87.6\Delta m}{\rho St} \quad (1.3)$$

Où :

- Δm perte de masse en mg
- ρ masse volumique de l'alliage en g/cm^3
- S surface totale de l'alliage exposée à l'environnement corrosif en mm^2
- t durée de la corrosion en heure

1.3 Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes et, contrairement à la corrosion généralisée, il n'y plus alternance de réactions anodique et cathodique sur une même Zone. Comme nous l'avons mentionné. Cette sélectivité des réactions est due a une hétérogénéité provenant soit du matériau (par exemple couplage de deux alliages), soit du milieu ou des conditions physico-chimiques à l'interface (pile de concentration, aération différentielle) [4].

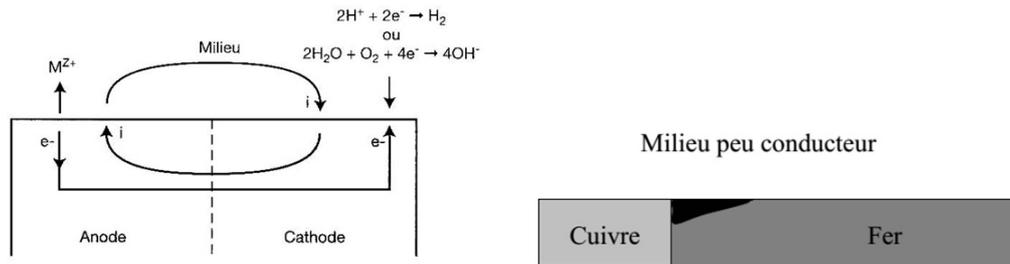


FIGURE 1.2 – Schémat d’une pile de corrosion galvanique [4].

1.4 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre désigne une attaque locale d’une surface passive. Elle nécessite la présence d’anions agressifs dans l’électrolyte et d’un oxydant.

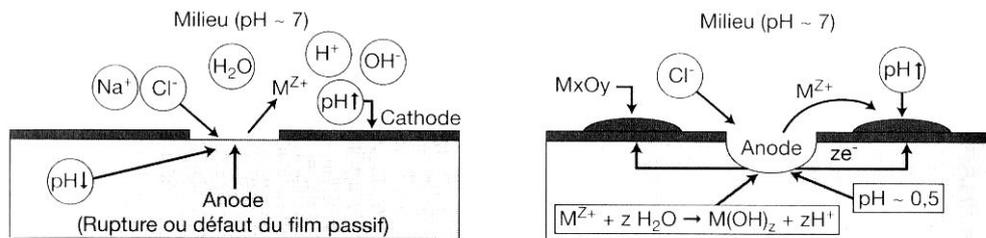


FIGURE 1.3 – Mécanismes d’amorçage et de propagation d’une piqûre [4].

Elle se manifeste par la formation de petites cavités (les piqûres) alors que la surface passive reste intacte.

La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d’attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La cinétique de perforation est en général difficilement prévisible [4].

1.5 Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Les joints de grains contiennent de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures. Ainsi qu’à la ségrégation d’impuretés en solution solide.

Corrosion intergranulaire : corrosion préférentielle au niveau des joints de grains (moins nobles que l’intérieur des grains).

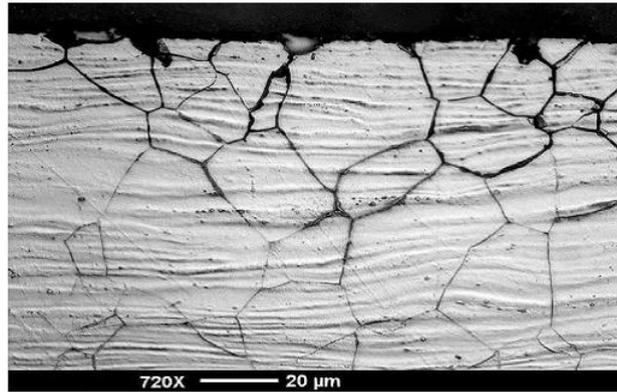


FIGURE 1.4 – Corrosion intergranulaire [19].

Corrosion affectant certains aciers inoxydables : due à l'attaque préférentielle des zones appauvries en chrome par précipitation de carbures de chrome aux joints de grains au cours d'opérations thermiques (traitement thermique, soudage, etc.).

1.6 Corrosion par érosion

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction [4]. Suite à la disparition du film protecteur par érosion, une pile de corrosion se crée. Le matériau de base se trouve ainsi exposé à deux types d'attaque par la suivante.

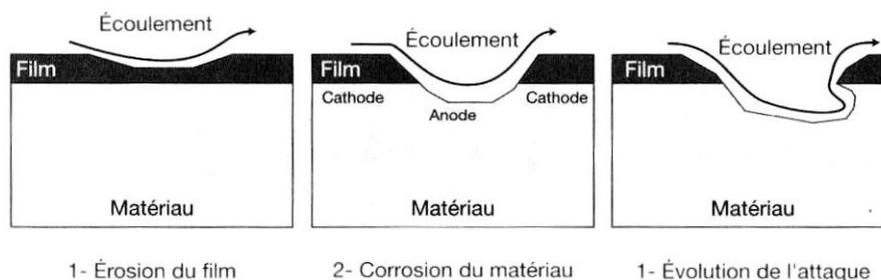


FIGURE 1.5 – Les étapes de la corrosion par érosion [4].

Le matériau de constitue l'anode de la pile créée. Il se corrode, il est aussi soumis à l'érosion suite à l'écoulement de fluide.

1.7 La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis 3 vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager le matériau.

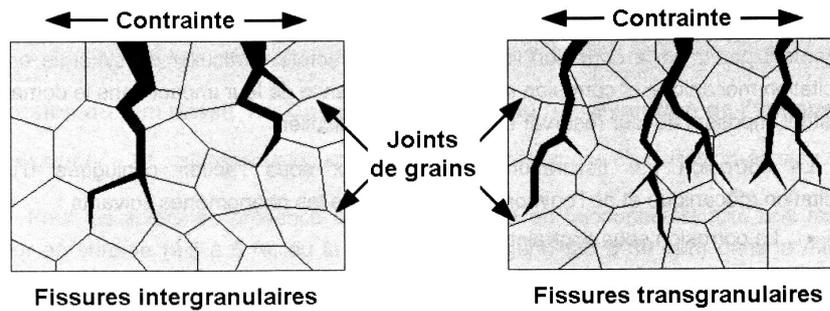


FIGURE 1.6 – représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope optique sur coupe [4].

Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire fa la plus grande contrainte.

1.8 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodant, mais aussi suffisamment enfermée pour assurer que les corrodants restent dedans. La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt [4].

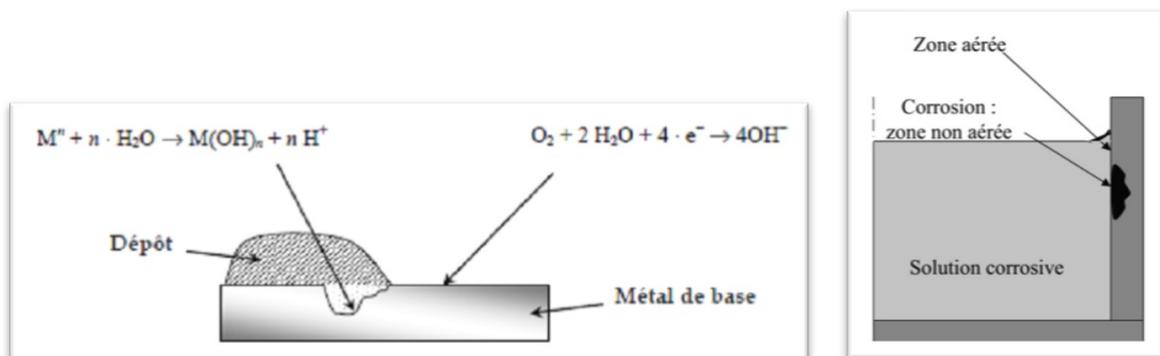
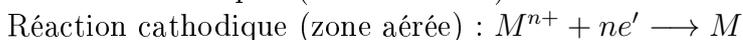


FIGURE 1.7 – Corrosion par effet de crevasse.

Tel que :



1.9 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent directement, ou par l'intermédiaire de leur métabolisme, jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [20]. Trois groupes d'acteurs ou de paramètres principaux sont identifiés dans cette définition donnée par Chantereau : les milieux, les matériaux et les bactéries.

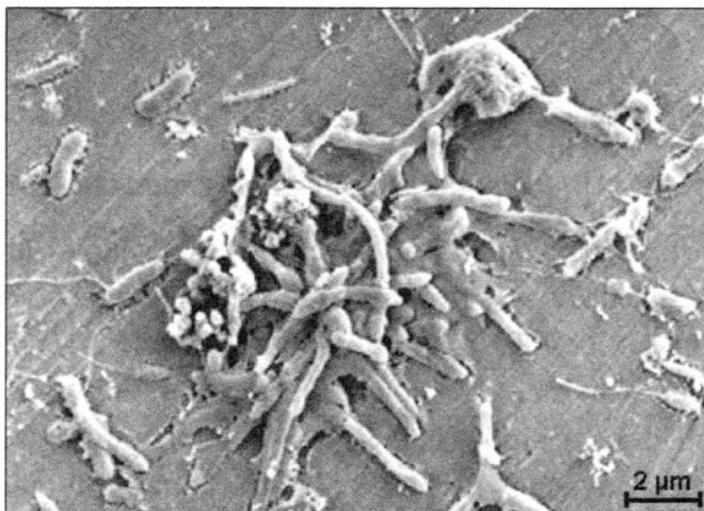


FIGURE 1.8 – corrosion de *desulfovibrio vulgaris* sur un acier inoxydable [4].

Les effets microbiologiques sont constitués des moyens par lesquels les bactéries peuvent accélérer la vitesse de corrosion ou déclencher des corrosions localisées [21].

Chapitre 2

Comportement des matériaux dans un milieu biologique

Introduction

La biotechnologie et la médecine sont deux disciplines pour lesquelles, du point de vue de la science des matériaux, la recherche a plus de points communs que de divergences. Une multitude de modèles représentatifs de la physique des corps solides sont communs aux deux applications et les exigences pour les matériaux sont souvent identiques. Pour ces raisons, la spécificité des deux disciplines est fondée sur les mêmes bases physiques. La représentation des principaux groupes et leur utilisation doit servir de fil conducteur aux praticiens travaillant dans les domaines de la biotechnologie, de la médecine et de la science des matériaux [?].

2.1 Qu'est ce qu'un milieu biologique

Dans la nature nous rencontrons deux grandes classes de cellules : les eucaryotes et les procaryotes. On suppose cependant que des procaryotes anaérobies (qui n'ont pas besoin d'oxygène) ont été intégrés à l'intérieur d'eucaryotes (mitochondries) au cours de l'évolution. Cette multitude de processus biologiques sont encore loin d'être élucidés dans toute leur complexité et les produits métaboliques qui en sont issus forment les systèmes biologiques figure 2.1 . Le spectre s'étend du micro-organisme unicellulaire invisible à l'œil nu jusqu'au système cellulaire complexe des mammifères.

Le milieu biologique, auquel un matériau est exposé, comprend tout son environnement naturel. Même une tôle d'acier déposée à l'atmosphère ambiante subit des influences biologiques. Toutefois, le comportement du système à long terme inclut les effets à distance souvent influencés par des systèmes de transport cellulaires (système sanguin), qui peuvent jouer un rôle bien plus important [?].

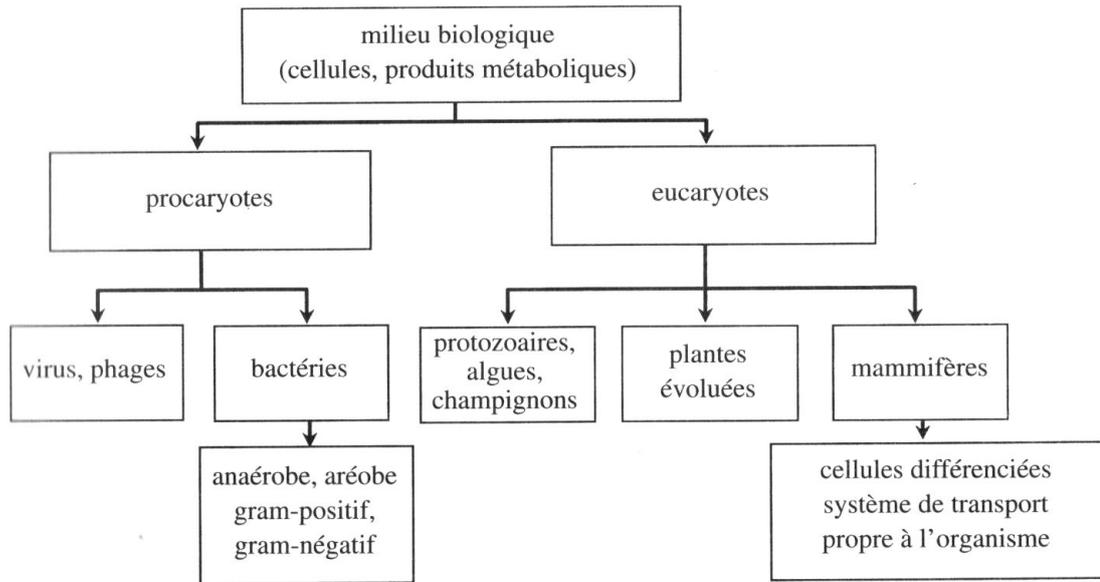


FIGURE 2.1 – Aperçu du contenu de la notion de « milieu biologique » [?].

2.2 Exigences pour l'utilisation de matériaux dans les milieux biologiques

Les exigences des matériaux utilisés dans un environnement biologique, en de nombreux points, ne se différencient pas de celles des constructions figure 2.2 . Pourtant il y a des phénomènes, comme la biocompatibilité et la Biofonctionnalité, qui imposent d'autres réactions. Comparé aux constructions classiques, le « design » de la surface des matériaux revêt une importance bien plus grande.

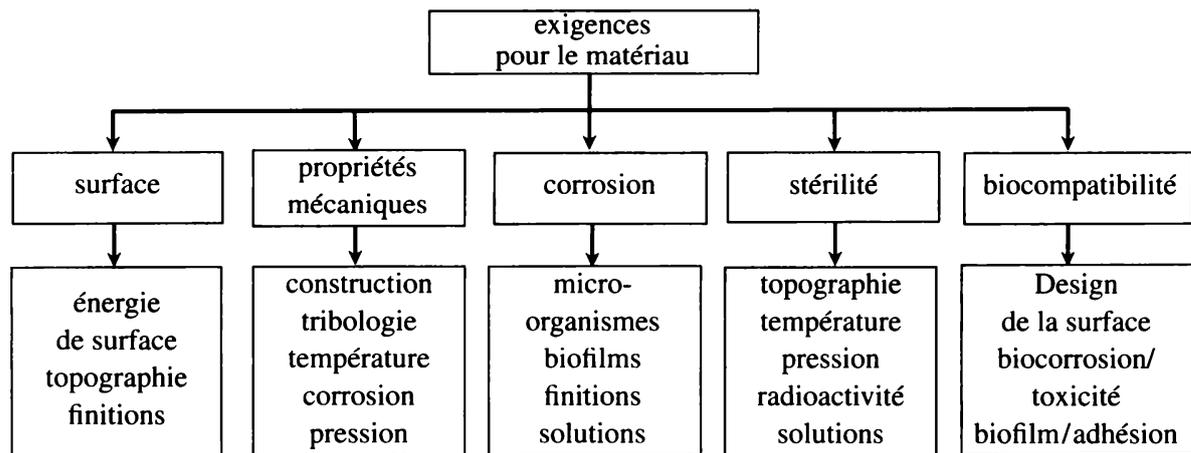


FIGURE 2.2 – Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie [?].

Les phénomènes bio-adhésifs dépendent directement des propriétés de surface. La topographie, déterminée par l'usinage et les contraintes mécaniques (fatigue), mais aussi

les types de structure de la surface et des liaisons que l'on y trouve sont des facteurs importants. Les forces d'adhésion dépendent en outre des interactions électriques entre la surface des matériaux et celle des organismes. Ces énergies d'interaction sont variables au cours du temps et changent si un agrégat de cellules, c'est-à-dire un biofilm, est modifié. La colonisation d'une surface modifie également le potentiel de surface.

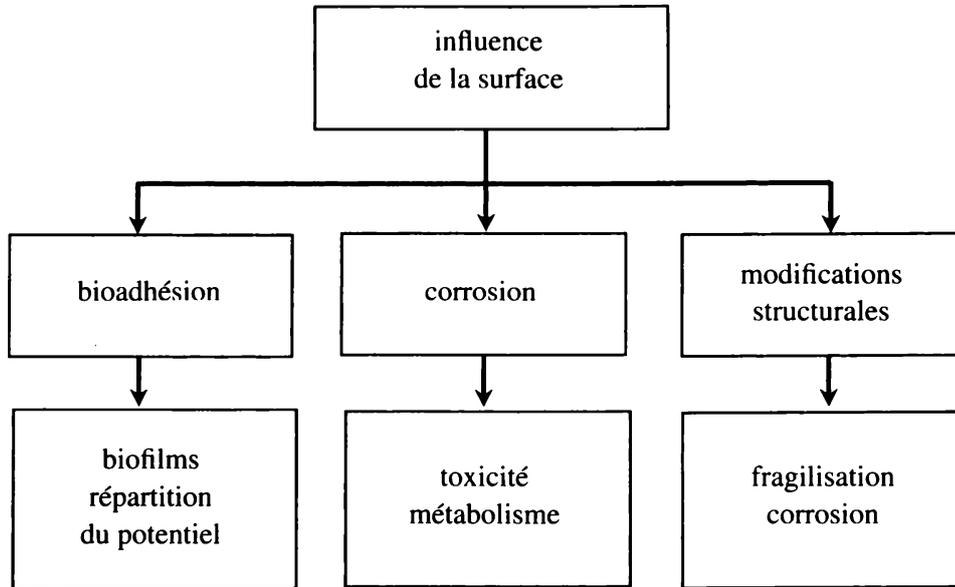


FIGURE 2.3 – Influence de l'interface corps solide/cellule [?].

2.3 Biocompatibilité

Par biocompatibilité, on entend la compatibilité entre un système technique et un système biologique. Cette définition est interprétée différemment suivant si l'on se place du point de vue scientifique ou médical.

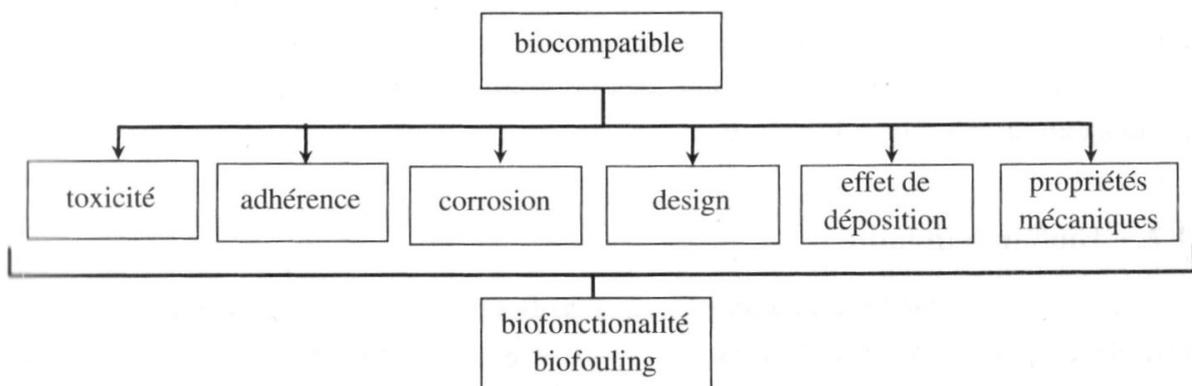


FIGURE 2.4 – Composantes de la biocompatibilité [?].

Pour ce qui est du domaine médical, on distingue la compatibilité structurale et celle des surfaces. La compatibilité structurale résulte d'une adaptation de toutes les propriétés de la structure des matériaux aux systèmes biologiques. La biocompatibilité des surfaces, en revanche, caractérise la compatibilité (du point de vue topographique et chimique) de l'implant avec les cellules environnantes. Le but est d'instaurer des interactions spécifiques, afin de créer les conditions désirées aux interfaces.

Si l'on ne considère que les réactions bio-corrosives et l'effet des ions libérés, alors on constate que [?] :

- ◇ les matériaux bio-inertes ne libèrent pas de substances toxiques, ils n'endommagent donc pas les tissus environnants, mais ils ne participent pas non plus aux processus se situant aux interfaces ;
- ◇ les matériaux biocompatibles libèrent des matériaux à des doses non toxiques qui peuvent entraîner une légère réaction immunitaire ;
- ◇ les matériaux bio-incompatibles libèrent des ions à des concentrations toxiques ce qui, par l'intermédiaire d'antigènes, provoque une réaction immunitaire (allergies, inflammations, nécroses, rejets) ;
- ◇ les matériaux bioactifs réagissent positivement avec leur environnement biologique, par exemple en favorisant l'adhésion cellulaire ou la croissance des cellules.

2.4 L'hémocompatibilité

L'hémocompatibilité ou compatibilité avec le sang, inclut toutes les propriétés mentionnées précédemment. Le sang est un liquide possédant un flux donné et l'implant ne doit pas modifier les conditions de flux. Les cellules sanguines sont sensibles au cisaillement et elles peuvent donc être endommagées par une éventuelle modification des contraintes de cisaillement. Ceci vaut en particulier aux interfaces (couche de Prandtl). A quoi s'ajoute que pour certains composants spécifiques du sang, des propriétés d'adhésion particulières sont nécessaires. Il ne faut pas oublier que lors du rapprochement d'une cellule et d'un corps solide, la cellule subit une déformation qui peut entraîner l'éclatement des membranes, si la cellule ne possède pas l'énergie nécessaire à la déformation [?].

2.5 Biofonctionnalité

Lorsque la fonction d'un système biologique est remplacée par un système technique ; ce qui suppose que les réactions puissent être contrôlées séparément et qu'elles puissent être intégrées dans un système global. Le transfert de charge mécanique entre le matériau et l'environnement biologique est un critère important. D'après la loi de Hooke. Les modules d'élasticité de la plupart des matériaux synthétiques sont nettement supérieurs à ceux des tissus durs (os). L'application de principes techniques éprouvés ne conduit pas nécessairement à un effet de groupe dans un système biologique. De même, des matériaux résistants à la corrosion, comme les alliages de titane par exemple, peuvent manifester un comportement biocompatible, suite à la libération d'ions par corrosion de fatigue, s'ils ne sont pas en mesure de reformer une couche de passivation [?].

2.5.1 Conditions d'utilisation des biomatériaux

Il est connu que l'utilisation de matériaux étrangers aux tissus provoque une réaction avec les cellules. Parmi les réactions non désirées, on trouve :

Des irritations déclenchées par des facteurs chimiques ou physiques lors du contact avec la peau ou avec des muqueuses. Les symptômes se manifestent sous forme de douleurs légères, de démangeaisons ou de brûlures.

Des inflammations qui sont une réaction de défense se traduisant par une augmentation de la température, des rougissements, l'enflure de la zone concernée, ou la douleur. Dans certains cas, ces réactions sont désirées, comme pour la formation d'une cicatrice pour la fixation de stimulateurs cardiaques (incorporation dans les tissus). Il s'agit cependant d'éviter les formes d'inflammations aiguës qui conduiraient à la formation d'une capsule en tissu inflammatoire autour de l'implant.

La pyrogénéation qui est l'action d'une substance provoquant la fièvre. Les pyrogènes provoquent des réactions cutanées et une baisse de la tension.

La toxicité systémique qui est un effet d'ions toxiques libérés par l'implant ou détachés par frottement. Ce terme comprend des modifications globales qui sont souvent dues à un manque de stérilité de l'implant.

La sensibilisation par une stimulation allergène du système immunitaire. Des patients avec une allergie au chrome et au nickel ne peuvent pas recevoir d'implants en aciers fortement alliés.

La mutagénicité qui est une modification des gènes provoquée par le biomatériau.

La cancérogénicité qui est une réponse du corps à long terme à l'implant. Certaines incertitudes persistent sur ce point car des expériences animales ne peuvent pas toujours être rapportées à l'homme. Ainsi, les rats développent des tumeurs de tissu conjonctif en présence de certains matériaux synthétiques, ce qui n'a jamais été observé chez l'homme. En raison des temps de latence très importants, certains matériaux sont déjà couramment utilisés sur des patients au moment où les problèmes se manifestent. C'est par exemple le cas des implants en silicone dont un million de personnes aux États-Unis sont pourvues et qui, après identification de la substance cancérogène.

Chapitre 3

Matériaux biodégradables

INTRODUCTION

Dans l'histoire des matériaux, dans le domaine chirurgical, les os fracturés et la fermeture des plaies : la plupart des métaux ont été utilisés comme matériaux d'implants permanents et ont été sélectionnés sur une base d'essais expérimentaux. L'idée principale de l'utilisation temporaire des implants métalliques est rapportée par les Romains qui ont utilisé des clips métalliques pour l'adaptation de la peau [22]. Il y a divers matériaux qui sont utilisés au début de l'ostéosynthèse, comme l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le plomb et le fer [22]. Ces métaux ont été rejetés pour l'utilisation chirurgicale pour diverses raisons. L'or et le platine sont souhaitables du point de vue de la résistance à la corrosion, mais ils sont très coûteux et au même temps ils ont des mauvaises propriétés mécaniques, tandis que le plomb est rejeté en raison de sa toxicité. L'argent et le fer sont généralement considérés comme des biomatériaux appropriés [22]. Cependant, l'argent pur mécaniquement est insuffisant pour l'ostéosynthèse. Il y a aussi autres discussions critiquées sur la biocompatibilité du fer puisque la métallose a été observée après l'implantation des implants de fer. La métallose est une destruction locale des tissus mous et durs basée sur les effets mécano-biologiques, l'électro-énergétiques et la chimie-toxiques des implants métalliques [22]. La métallose est également observée comme une infiltration de tissus mous péri-prothétiques et d'os par des débris métalliques, est le résultant de l'usure des arthroplasties articulaires. La métallose est souvent associée à une ostéolyse importante. Par conséquent, l'identification de la métallose est une indication pour la chirurgie de révision [23]. Ces observations cliniques ont conduit au paradigme que les implants métalliques doivent être vraiment résistants à la corrosion.

3.1 La base des Biomatériaux temporaires

Cependant, certaines études récentes, Elles ont prouvé que les implants faits de matériaux à base de magnésium et à base de fer peuvent être adaptés comme biomatériaux temporaires qui se dégradent *in vivo* par corrosion [24, 26]. Le concept de base des matériaux biodégradables est de composer des matériaux et des alliages qui peuvent être se dégradent dans le corps par des voies physiologiques et qui ne dépassent pas les limites de toxicité pendant le processus de corrosion.

L'intérêt pour la recherche se développe rapidement dans les alliages à base de magnésium pour des applications médicales [27]. La première fois que le magnésium a été

mentionné comme un matériau d'implant biodégradable a été en 1878, dans un rapport sur l'attache consommable pour la fermeture des vaisseaux sanguins [28], alors que le fer pur avait déjà utilisé comme un implant biodégradable. Les premières études sur les matériaux dégradables dans le domaine musculo-squelettique ont été publiées au début du dernier siècle sur la base des expériences avec des implants d'ostéosynthèse qui sont réalisés en alliage de magnésium [26]. À cette époque, il n'y a aucune attention accordée aux allergies métalliques en raison de difficultés chirurgicales et plus sévères à ce moment-là, comme une infection ou une défaillance de l'implant. Les réactions de sensibilisation de la peau aux implants métalliques ont été rapportées plus souvent après l'introduction de la chirurgie aseptique et des matériaux d'ostéosynthèse moins corrosifs, tels que les aciers inoxydables, sont encore cliniquement apparents dans 10-15% de tous les matériaux implantés [29].

Les alliages de magnésium biodégradables n'ont montré aucun potentiel de sensibilisation de la peau dans les expérimentations animales [29]. L'avantage des métaux biodégradables par rapport aux matériaux biodégradables existants tels que les polymères, les céramiques ou les verres bioactifs dans les applications de charge, c'est la résistance à la traction le plus élevée et le module de Young le plus proche de l'os. Ces faits fournissent suffisamment de preuves pour étudier certains biomatériaux métalliques comme des matériaux d'implantation temporaires.

3.2 Notions de biodégradation élémentaires

Le contrôle et l'adaptation de la vitesse de dégradation de l'implant sont cruciaux, puisque la capacité d'absorption du tissu est limitée. De plus, la physiologie locale de l'environnement d'implant détermine la vitesse de dégradation maximale d'un implant temporaire.

Il existe plusieurs raisons qui contribuent à la corrosion des matériaux, lorsque les implants sont placés à l'intérieur du corps humain. Pour la corrosion au magnésium, Le pH est le facteur le plus critique parmi les facteurs locaux, alors que la corrosion du fer est principalement dépendre de la concentration locale de l'oxygène.

Après la chirurgie, le pH qui entoure l'implant est réduit à une valeur comprise entre 5,3 et 5,6. Ce processus peut accélérer la corrosion initiale du magnésium, tandis que les microorganismes et les crevasses sont formés entre les composants peuvent réduire la concentration locale d'oxygène. Le principal défi dans les implants de fer est d'accélération de la corrosion, tandis que la corrosion du magnésium est généralement très rapide in vivo.

Pour concevoir des alliages de magnésium appropriés, il faut ralentir la vitesse de corrosion initiale de l'implant par un alliage appropriée, la conception de la microstructure, le traitement de surface avec un revêtement supplémentaire. Au même temps il faut garder à l'esprit que la vitesse de corrosion sera encore réduite in vivo après implantation due à des protéines adhérentes et des sels inorganiques par exemple les phosphates de calcium stabilisent la couche de corrosion [24, 33].

Sur la base de cette théorie, un implant de magnésium avec une vitesse de corrosion

initialement réduite peut conduire finalement un processus d'arrêt de la corrosion *in vivo*. Ainsi, le bon équilibre d'une vitesse de corrosion réduite peut assurer la corrosion complète *in vivo*, Sinon les parties de l'implant peuvent persister localement et agissent comme des biomatériaux à long terme.

3.3 Corrosion in Vitro et in Vivo

L'interdépendance de la corrosion et le corps humain est le plus intéressant dans ce domaine. Cependant, les tests électrochimiques directs chez l'humain en raison de considérations éthiques, sécurité, juridiques et réglementaires [34]. En conséquence, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'identification d'environnements alternatifs qui est simulent les conditions de corrosion *in vivo*. Une alternative possible est de tester dans des conditions de culture cellulaire, mais ils sont moins liés à des conditions réelles que les tests sur des animaux de laboratoire. Les paramètres expérimentaux qui simulent la corrosion *in vitro* ne sont pas complètement connus. Ainsi, le système de test de corrosion *in vitro* existant doit toujours être adapté à l'application *in vivo* correspondante.

La température physiologique de 37 °C est un facteur important influant sur le comportement électrochimique *in vivo* [33]. Les sels dissous, en particulier les chlorures, sont probablement des composants les plus influents sur la corrosion des implants *in vivo* [34]. De plus, les gaz dissous dans les fluides corporels jouent un rôle important dans la corrosion des alliages d'implant. L'oxygène est l'un des gaz physiologiques les plus importants ; Sa pression partielle varie largement dans le corps d'environ $2,67 \times 10^2$ à $1,33 \times 10^2$ Pa [34]. Ainsi, la surface d'implant peut être en contact avec des environnements anatomiques de p_{O_2} largement différente, en créant la possibilité de développer différentes cellules d'aération [34].

Le dioxyde de carbone est un autre gaz qui peut être important pour la corrosion *in vivo*, en raison de son influence sur la valeur du pH [34]. Bien que le pH soit habituellement régulé de manière homéostatique à environ, pH égale 7.4, il peut tomber en dessous de 4.5 aux sites d'inflammation, pendant une période d'heures, ou plus si les processus d'inflammation aiguë se convertissent en inflammation chronique [34]. Ces changements de pH initiaux après la chirurgie ou pendant l'inflammation sont particulièrement critiques pour la résistance à la corrosion des implants de magnésium.

Les effets des protéines sur la corrosion des métaux sont complexes et peuvent augmenter ou diminuer la vitesse de corrosion [35]. L'environnement *in vivo* se caractérise par des processus chimiques et physiologiques dynamiques, en constante avec l'évolution des modèles de chargement mécanique et des potentiels bioélectriques [34]. Il existe certainement plus d'un environnement *in vivo* normalisé. Dans les recherches biodégradables actuelles, on n'a pas encore accordé une attention considérable à l'interaction entre les phénomènes de charge mécanique et la corrosion. Cependant, la fatigue par la corrosion et la fissuration par la corrosion sous contrainte sont des modèles de force réels *in vivo* qui peuvent augmenter la vitesse de corrosion, tandis que l'intégrité mécanique du biomatériau est maintenue temporairement [34]. Une attention particulière doit être accordée à la conception de l'implant, qui peut modifier la performance de corrosion des alliages *in vivo*.

Une corrosion localisée peut se produire, par exemple, entre des vis et des plaques avec

la corrosion de la fissure, ou avec des pièces en mouvement relatif pour faire la corrosion par frottement, ou les deux [34, 36].

3.4 Applications médicales des implants biodégradables

Aujourd'hui, les matériaux purs sont utilisés comme biomatériaux dans certaines applications préférées telles que les revêtements d'argent sont utilisés pour des propriétés de surface antibactériennes, du cuivre pour des bobines contraceptives, CP-Ti pour des applications dentaires et des électrodes de Pt, par exemple dans les applications cardiovasculaires. Le magnésium, le fer et le tungstène sont étudiés comme des biomatériaux pour Implants temporaires [24, 30]. Le magnésium est l'élément le plus largement étudié, en particulier pour les applications de stents cardiovasculaires et les dispositifs fixateurs musculo-squelettiques. Le tungstène est étudié en tant que bobine cardiovasculaire pour fermer les shunts postnataux persistants dans des expériences animales [10]. Ce sont des dispositifs cardio-vasculaires à base de fer, en particulier les stents.

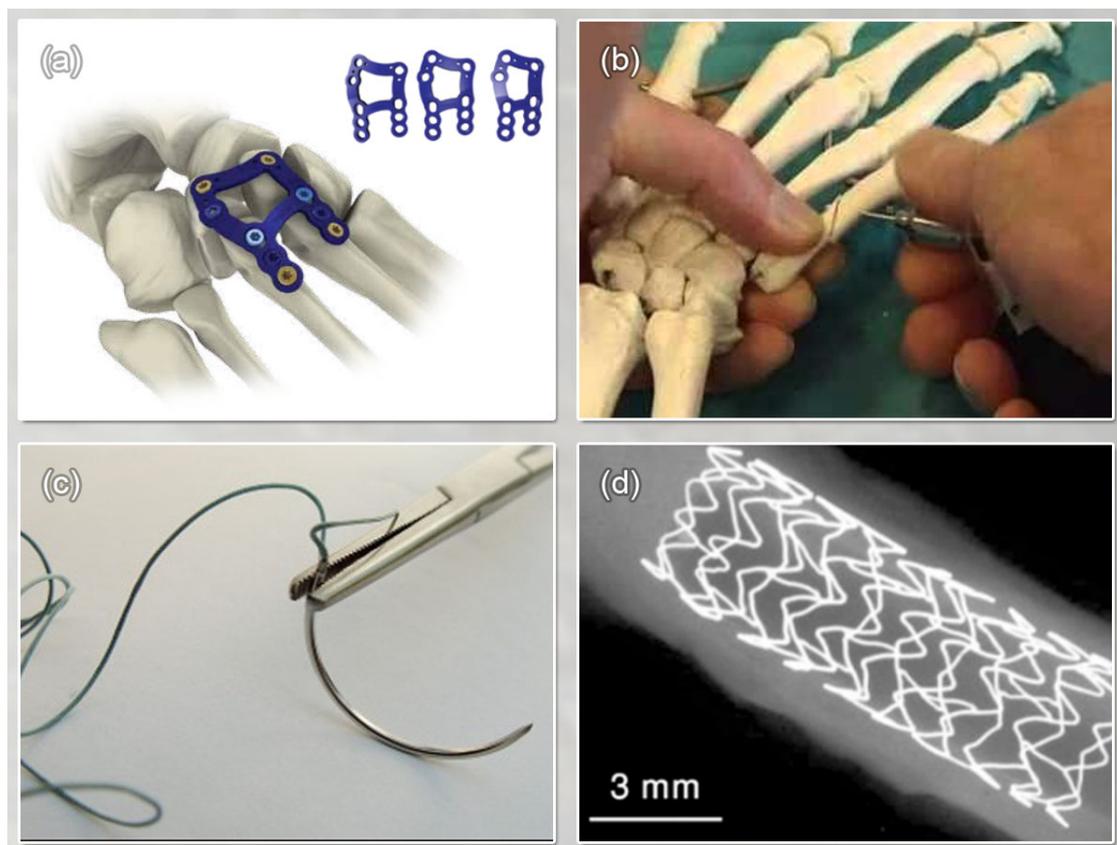


FIGURE 3.1 – exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchorage et leurs vis de fixations, (b) nouvelle technique de couture de chirurgie orthopédique, (c) les fils d'attaches, (d) stents cardiovasculaires.

Après que le magnésium est mentionné pour la première fois comme un matériau d'implant absorbable pour la fermeture des vaisseaux de saignement en 1878 [28], il est

employé comme la fermeture rapide de plaie absorbable et pour fixer l'os fracturé dans le début du vingtième siècle [26, 31]. Payr, Chlumpsky et Les pinasse ont utilisé du magnésium pour l'anastomose des vaisseaux sanguins et des intestins. Payr a utilisé des tubes de magnésium pour suturer les vaisseaux et les nerfs, ainsi que de petites flèches pour traiter l'hémangiome [26]. Andrews et Seelig ont utilisé du magnésium pour attacher des vaisseaux sanguins comme un matériau d'assemblage chirurgical. Même si Seelig a obtenu de grandes quantités de cavités d'hydrogène lors il a utilisé des implants de magnésium pur, il n'a pas pu détecter d'effets systémiques négatifs [31].

Dans la chirurgie musculo-squelettique, le magnésium pur a utilisé pour la première fois par Lambotte en 1906 comme plaques de fixation des fractures [32]. Il a observé une dégradation rapide de la plaque de magnésium dans les 8 jours quand il a combiné la plaque de magnésium avec des vis en acier. C'est la première indication que les implants de magnésium se dégradent in vivo par un processus de corrosion.

3.5 Métaux utilisés pour Stent Biodégradable

3.5.1 Le Fer et ses alliages

Les enzymes et les protéines dans le corps humain sont principalement constitués de fer, ou de l'un de ses dérivés comme le « Fe », cette dernière molécule participe également dans la décomposition des lipides, des dommages de protéines et d'ADN en raison de sa réactivité à des molécules d'oxygène, aussi bien qu'il peut produire des espèces réactives par réaction de Fenton. Il joue un rôle important dans le transport, la réduction des ribonucléotides et diazote, il agit sur le stockage et l'activation de l'oxygène moléculaire etc [37].

Une étude in vitro a rapporté que l'excès des ions de Fer réduit le taux de croissance de cellules des muscles lisses ; par contre il réagit positivement sur la resténose de stent. Dans l'implantation in vivo des stents à base de Fer pur appliqué sur l'aorte descendante d'un lapin dans une étude à New Zélande a trouvé des complications thromboemboliques, sauf que, la toxicité systémique, la réponse inflammatoire n'ont pas été observés lors de l'étude jusqu'à 18 mois.

En outre, le taux de dégradation in vivo de Fer est très lente comme étant sa nature ferromagnétique constitue un problème en tant que dispositifs implantables. Les nouveaux alliages développés à base de fer ont montré des propriétés mécaniques comparables à SS316L, qui ont une très rapide vitesse de dégradation (0,44 mm / an) par rapport à celle du Fer pur. Ces alliages austénitiques sont le résultat du Fer d'alliage avec 30-35% de Mn, celui-ci a transformé les alliages en antiferromagnétique. Par conséquent, ces alliages sont devenus compatibles avec le champ magnétique généré à partir du IRM [37].

3.5.2 Le magnésium et ses alliages

Le magnésium est largement trouvé dans le tissu osseux, il assure la solidité et la croissance des os. Il est principalement considéré comme un co-facteur pour plusieurs enzymes métaboliques puisqu'il stabilise la structure de l'ADN et de l'ARN. Son apport quotidien varie entre 300-400 mg chez l'adulte normal et Sa quantité dans le plasma sanguin peut

être tolérée jusqu'à 85 à 121 mg / l. L'excès de teneur en Mg peut entraîner une paralysie musculaire, une détresse respiratoire, un arrêt cardiaque (et hypotension) alors que son déficit peut provoquer des dysfonctionnements de la membrane cellulaire. Les maladies cardiaques et le cancer dépendent de la filtration efficace du rein et de l'excrétion du Mg dans l'urine.

Le magnésium et ses alliages sont considérés comme matériaux implantables sûrs à fabriquer en tant que tels. Leur cytocompatibilité est prouvée par des tests dans des études telles que le test de cytotoxicité de contact indirect impliquant des stérilisés purs alliages Mg et Mg-Ca en utilisant des cellules L-929 et le test composite apatite Mg-hydroxy en utilisant des cellules dérivées de l'os humain et MG-63 ainsi que des cellules RAW 264.7 [37].

Les implants orthopédiques sont les applications ciblées de Mg et ses alliages en raison de leurs propriétés physiques de soutien aux os humains ; le Mg a une densité proche de celle de l'os naturel (1,8 à 2 g / cm³). Des pins en alliage Mg-Ca ont été implantés dans la tige fémorale du lapin, les résultats ont montré que les broches ont été complètement dégradées dans les 90 jours et suivies par la formation d'un nouveau tissu osseux. D'autres travaux ont également mentionné que l'implant Mg est supporté pour l'activation des cellules osseuses. Le seul problème pour l'utilisation de Mg pour les implants orthopédiques est leur vitesse de corrosion rapide (10 à 200 mm / an avec une pureté de 99,9% en 3% NaCl) c'est pourquoi nombreuses tentatives ont été menées pour améliorer leur résistance à la corrosion notamment en alliage [37].

3.5.3 Cas cliniques

L'usage dans ce premier cas chez un bébé prématuré ayant une malformation cardiaque congénitale a été traité et rétabli avec succès. Le stent a été mécaniquement suffisant pour garantir la guérison (perfusion) pendant 4 mois de suivi et la dégradation a été cliniquement bien tolérée. Même si le bébé est mort d'une défaillance multi viscérale après 5 mois d'implantation, ils ont découvert que le stent avait complètement disparu au bout de 3 mois. Les entretentes de stent ont été substituées par un phosphate de calcium comme de la gelée et de la structure fibreuse qui a permis une légère augmentation du diamètre intraluminal sur le diamètre du stent original.

Dans le second cas, un autre nouveau-né avec une fonction cardiaque gravement altérée en raison d'un long segment de rétrécissement suite à une réparation chirurgicale complexe a également été traité avec de stent en alliage Mg pour maintenir la perfusion sans recul. Cependant, l'implantation d'un deuxième stent a été nécessaire en raison d'un processus de dégradation rapide qui a échoué vers la fin.

Dans le troisième cas, une petite fille âgée de 2 mois présentant une atrésie pulmonaire avec des artères pulmonaires hypoplasiques a également été traitée avec stent en alliage Mg. Au début, il y a eu une augmentation significative du diamètre des vaisseaux, mais 4 mois plus tard, une resténose importante a eu lieu.

Ces trois derniers cas ont montré que les stents biodégradables métalliques ont un potentiel très désirable chez les enfants. Tandis que, Les deux derniers cas ont indiqué qu'une nouvelle amélioration dans la technologie de stent en alliage Mg est nécessaire [37].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 4

Procédures expérimentales

Objectif du travail

Le but de ce travail de recherche est caractériser un matériau biodégradables à base de magnésium (Mg) allié par des quantités différentes de Zn par les essais électrochimiques, pour avoir un alliage compatibles au corps humain. Qui va se dégrader au cours de tempe, sans risque de réaction non désirables.

Les échantillons ont été préparés par la métallurgie des poudres ils ont été compactés à 30 MPa et frittés pendant 4 h.

TABLE 4.1 – Les caractéristiques des échantillons.

les échantillons	E1	E2	E3	E4
La température de frittage $^{\circ}\text{C}$	545	538	526	350
la fraction massique	Mg-5Zn	Mg-10Zn	Mg-20Zn	Mg-50Zn
densité théorique	2,0078	2,2776	2,8172	4,436

4.1 Préparation métallographique

Pour caractériser au microscope, les échantillons doivent être parfaitement polis, en utilisant les méthodes de polissage connues et disponibles. Pour une bonne observation, les échantillons sont polis jusqu'à l'état miroir. En résumé, les trois étapes sont nécessaires pour permettre une observation au microscope optique.

- ◇ L'enrobage ;
- ◇ polissage ;
- ◇ attaque chimique.

4.1.1 L'enrobage

Tous les échantillons compactés ont été enrobés à froid à l'aide d'une résine pour faciliter le polissage et l'observation microscopique.

L'enrobage effectué dans des moules en plastique dans les quels est placé l'échantillon sur sa face transversale au dessus après qu'un fil électrique de cuivre ait soudé sur l'autre

surface duquel on verse la résine liquide. Après solidification l'échantillon est retiré du moule pour passer au polissage, la figure 4.1.

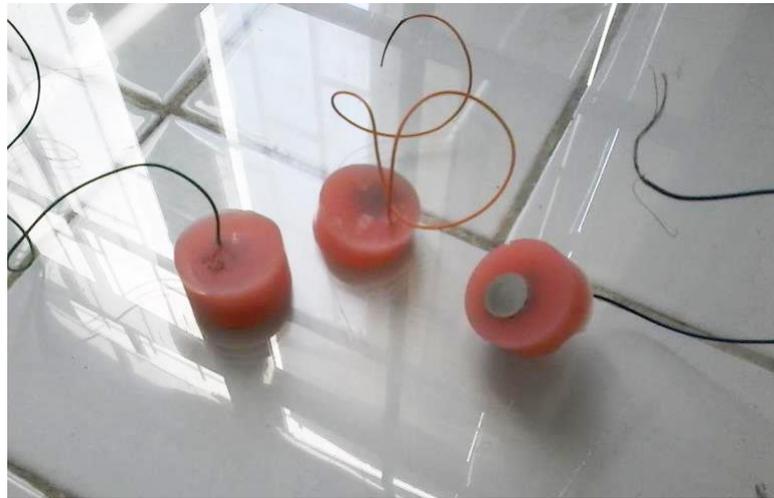


FIGURE 4.1 – Photos de l'échantillon enrobé à froid.

4.1.2 polissage

C'est un procédé servant à polir et façonner la surface à étudier au moyen d'abrasifs et sous lubrification à l'eau. La surface polie ne doit présenter aucune rayure susceptible de gêner l'observation microscopique. Le polissage a été effectué avec des papiers abrasifs dans l'ordre suivant (tableau 4.2).

TABLE 4.2 – Paramètres de polissage.

Etape	Type de papier utilisé	lubrifiant	Vitesse de rotation tours/mn	
Polissage	Papier abrasif	240	Eau	350
		400		
		600		
	Papier abrasif	800	Eau	300
		1000		
		1200		
Finition	Papier feutre	2000	Eau	250
		Alumine (Al_2O_3)	150-200	

4.1.3 Attaque chimique

La micrographie de l'échantillon à l'état miroir ne permet pas de voir la structure, c'est pour cela on utilise des attaques chimiques, par des réactifs relatifs à la nature du matériau et le type de la phase qu'on souhaite observer.

L'attaque chimique différencie les constituants micrographiques et fait apparaître les interfaces (joints de grains et interfaces entre phases). Après avoir transformé la surface à observer en un miroir, une attaque chimique de cette surface à l'aide de la solution d'eau régale 80% H₂O et 20% HNO₃.

La durée doit être minutieusement calculée pour ne pas trop oxyder l'échantillon, elle est estimée à 10sec.

Après l'attaque, on lave soigneusement notre échantillon dans un courant d'eau, et on le sèche dans un jet d'air sous pression. Les paramètres d'attaque utilisée sont donnés dans le Tableau 4.3 :

TABLE 4.3 – paramètres des attaques appliquées [2].

alliage	Type d'attaque	solution	Temps d'attaque
Mg-Zn	chimique	80%H ₂ O et 20% HNO ₃	10 seconds

4.2 Observation microscopique

La métallographie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les pores, la dimension des grains et les différentes phases présentes...

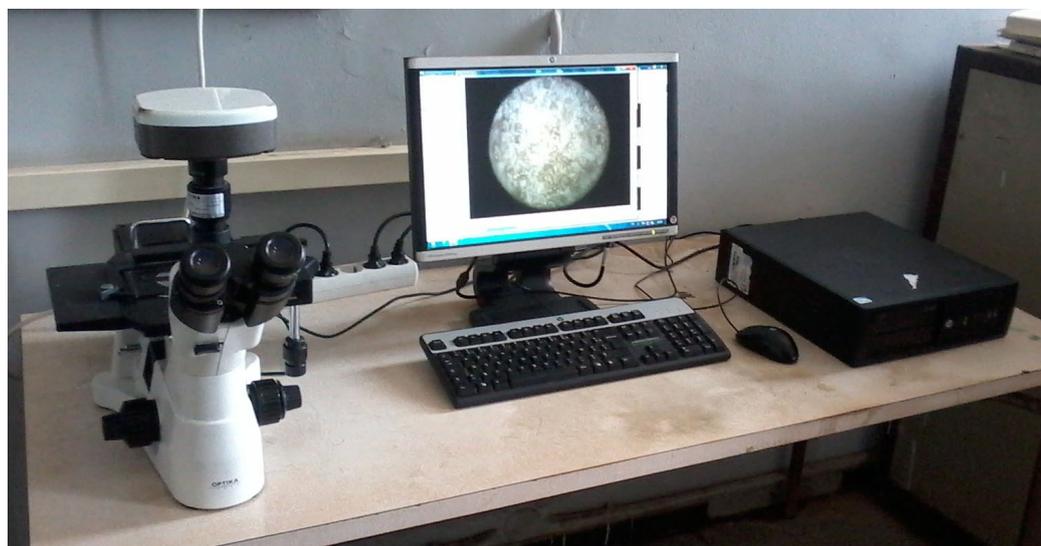


FIGURE 4.2 – Microscope optique OPTIKA M-789.

Nous avons utilisé le microscope optique OPTIKA M-789 (figure 4.2) avec des grossissements qui varie de 50 à 500. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un micro-ordinateur avec utilisation du logiciel d'analyse d'image « Optikaview2 » qui permet de lire et de sauvegarder les images. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi

une information globale sur l'aspect de la surface observée.

4.3 La mesure de la microdureté

La caractérisation mécanique nous renseigne sur la résistance de l'alliage aux sollicitations mécaniques avant l'usage. Parmi les essais mécaniques souvent utilisés, nous citons la dureté Vickers (HV).

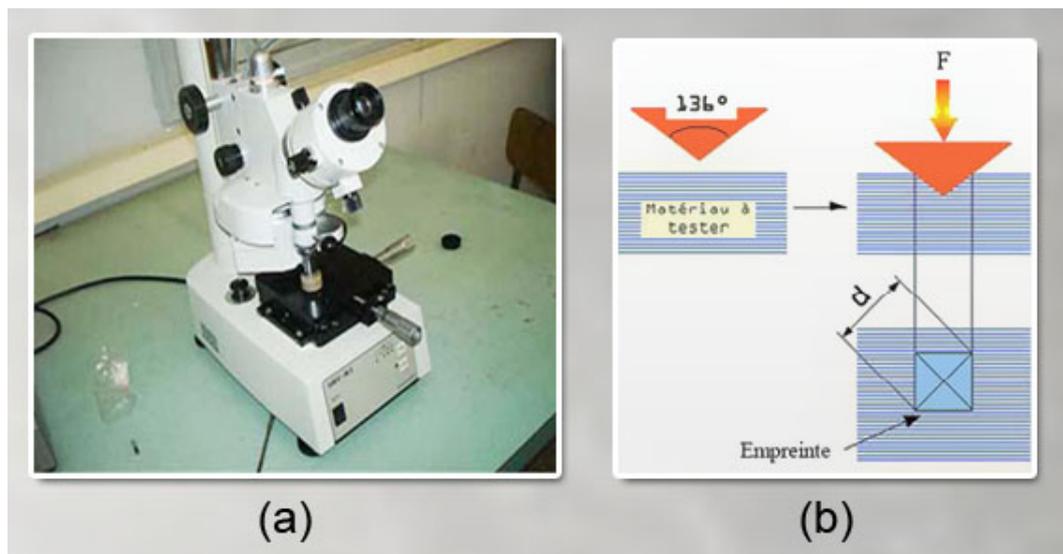


FIGURE 4.3 – (a) le microduremètre, (b) principe de l'essai Vickers.

Les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. L'essai décrit sur la figure 4.3 (a), utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte.

Les mesures de la microdureté moyenne Vickers ont été effectuées sur la surface des échantillons traités, polis mécaniquement et attaqués. La charge appliquée dans notre cas d'étude est de 100g. Aussi, la vitesse d'application de la contrainte est de 0.1 N/s et le temps de maintien de la force est de 10secondes. La microdureté Vickers HV est liée à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en (μm) et à la charge pondérale appliquée (F) en grammes.

Les mesures des distances diagonales d_1 et d_2 du losange de l'empreinte sont obtenues grâce à un système micrométrique installé sur l'oculaire du microscope optique. Une fois mesurées, ces distances d_1 et d_2 exprimées en microns, sont introduites dans l'appareil de mesure de microdureté figure 4.3 (b) et le résultat est calculé automatiquement. Le principe de mesure de la dureté Vickers de cet appareil est basé sur la formule suivante en accord avec la norme ASTM E384 :

$$Hv = 0.189 \times \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.2)$$

Où

- Hv micro dureté
- d moyenne des diagonales d_1 et d_2
- F force appliquée en Kilo Newton

4.4 Caractérisation électrochimique

4.4.1 Evolution du potentiel en fonction du temps.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de quasi équilibre thermodynamique. Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte ou potentiel d'abandon.

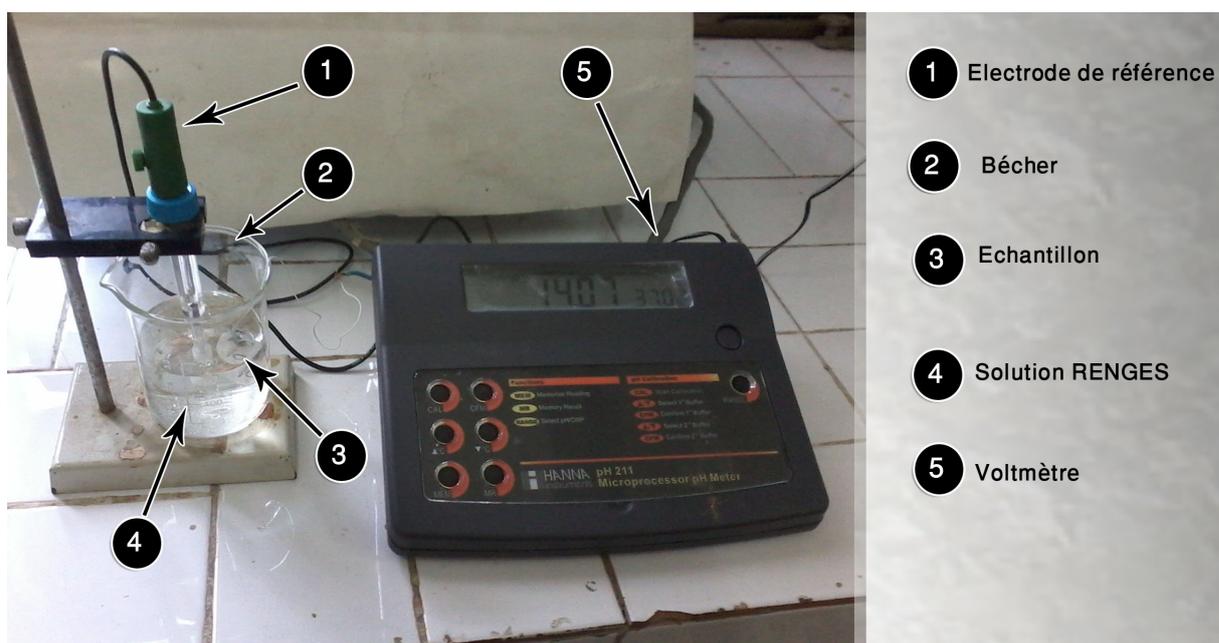


FIGURE 4.4 – Mesure de potentiel libre d'échantillon avec la solution Ringer's.

Ce potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence (ECS). Il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau. Néanmoins, ce potentiel n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation

d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques (Figure 4.4).

4.4.2 Déroulement des tests électrochimiques

Milieu d'essai

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et ses paramètres hydrodynamiques. L'électrolyte utilisé dans le cadre de cette étude est un milieu appelé RENGES qui contient (8NaCl, 0,3 KCl et 0,4 CaCl) g/l, le rapport du volume de l'échantillon par rapport à la surface immergée est 20 ml/cm² pour les tests de corrosion in vitro dans les biomatériaux [1].

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans les solutions aérées, à température de $(37 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$ qui correspond à celle du corps humain. Après les tests électrochimiques, la surface de l'échantillon testé est examinée à l'aide d'un microscope optique.

Appareillage de mesure

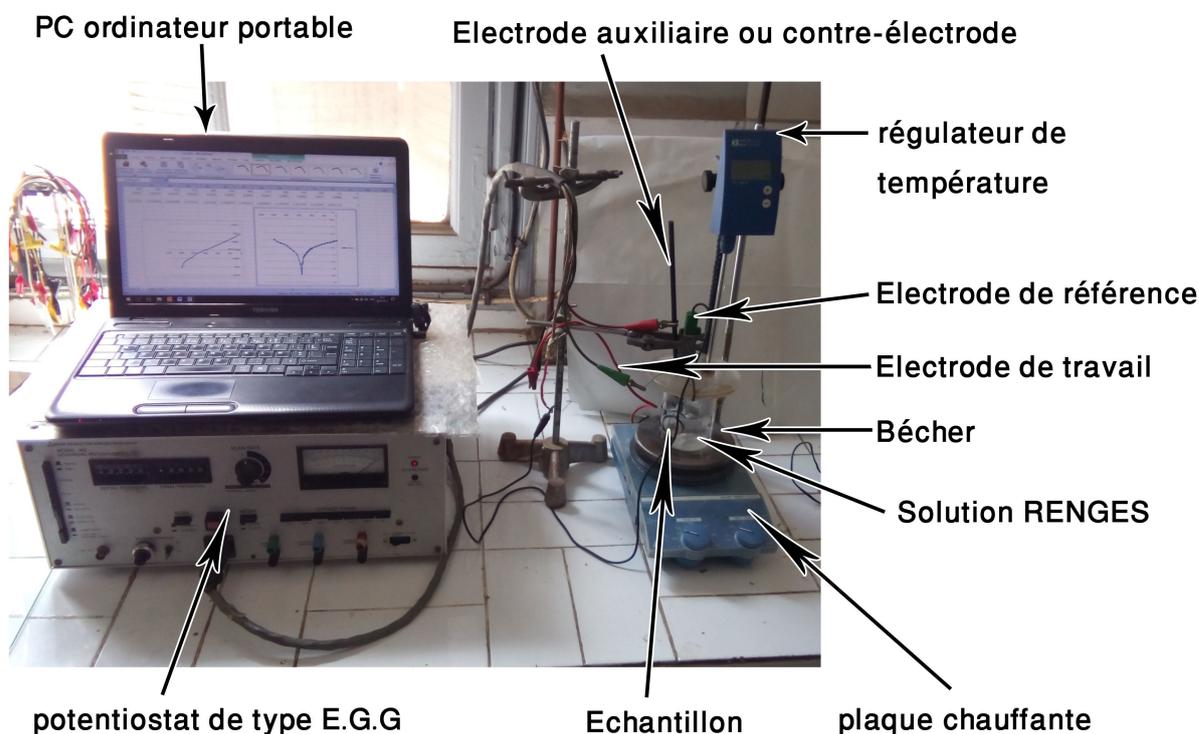


FIGURE 4.5 – Appareillage électrochimique.

La réactivité des alliages étudiés est déterminée par le tracé des courbes du potentiel d'abandon, de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique ainsi que les courbes d'impédance. Celles-ci donnent accès aux paramètres cinétiques des réactions

d'oxydoréduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion, les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques et la résistance de transfert de charge et de polarisation.

Ces mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de type E.G.G, figure 4.5, et d'une cellule électrochimique en verre de 150 ml à trois électrodes.

Nous avons utilisé une électrode au calomel saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) où le potentiel par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est de 248mV et la plaque chauffante pour stabiliser la température à 37 °C



FIGURE 4.6 – la surface d'échantillon en parallèle avec l'électrode de référence.

Les échantillons préparés préalablement (électrodes de travail) sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique. L'électrode elle est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution de Ringer's, figure 4.6.

Calcul de la vitesse de corrosion à partir des droites de tafel

On sauvegarde dans fichier Excel les résultats de l'évolution du courant d'échange mesuré dans le circuit en fonction de potentiel imposé. Ensuite nous exploiterons les résultats précédents en dessinant les courbes logarithmiques de densité de courant en fonction du potentiel donné, la procédure s'achèvera en traçant les pentes de Tafel pour déterminer les vitesses de corrosion.

Dans la gamme de potentiels pour laquelle le système étudié suit une cinétique de Butler-Volmer pure, la courbe de polarisation obtenue peut être schématisée comme le cas de la figure suivante (Figure 4.7).

En pratique, une seule des deux droites est nécessaire et I_0 est déterminé par son intersection avec la droite issue du potentiel de corrosion. Si l'on veut éviter d'endommager l'échantillon par une polarisation anodique excessive, on choisit alors de tracer principalement la partie cathodique de la courbe de polarisation [4].

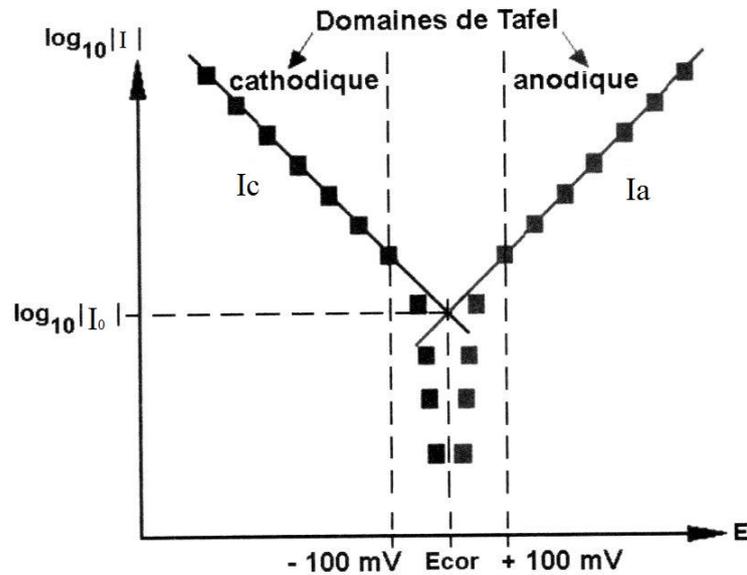


FIGURE 4.7 – courbe de polarisation schématique et détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [4].

4.4.3 Essais d'immersion

Ce type d'essais regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la variation de masse pour les échantillons après l'immersion dans la solution de Ringer's, pour calculer la vitesse de corrosion dans 3 jours à température constante $37 \pm 0,20$ °C, la température de la solution a été contrôlée par une plaque chauffante qui va assurer le milieu isotherme.

Le rapport du volume de solution à la surface d'échantillons il faut qu'il soit égale 20 ml/cm^2 [15], la valeur de pH initial de la solution Ringer's est de 7.4 pour simuler l'environnement du corps humain, ainsi on met chaque échantillon dans un tube et sur chaque tube on met une sphère en plastique pour mesurer le volume de gaz H_2 consommés ou produit.

La figure 4.8 montre un dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion. Comme on va voir plusieurs échantillons sont placés dans un béccher, puis plongés dans la solution de Ringer's à température constante. Une sphère en plastique évite les pertes de liquide par évaporation. Dans cet essai, on mesure la perte de poids des échantillons après 66 h.

Pour mesurer la valeur de pH on a utilisé un papier pH, on a mesuré la valeur de pH 4 fois pour chaque échantillon, pendant le procédé d'immersion, pour tracer la courbe de variation de la valeur de pH en fonction de temps.

Nous laissons les échantillons dans la solution Ringer's pendant 66 h pour mesurer le volume de gaz H_2 qui s'est accumulé par l'équation (4.3), ensuite on va calculer la quantité de matière de ce gaz en mol par l'équation des gaz parfait (4.4), pour calculer la variation de masse en gramme par l'équation (4.5), et enfin la vitesse de corrosion en cm/an par l'équation (4.6).

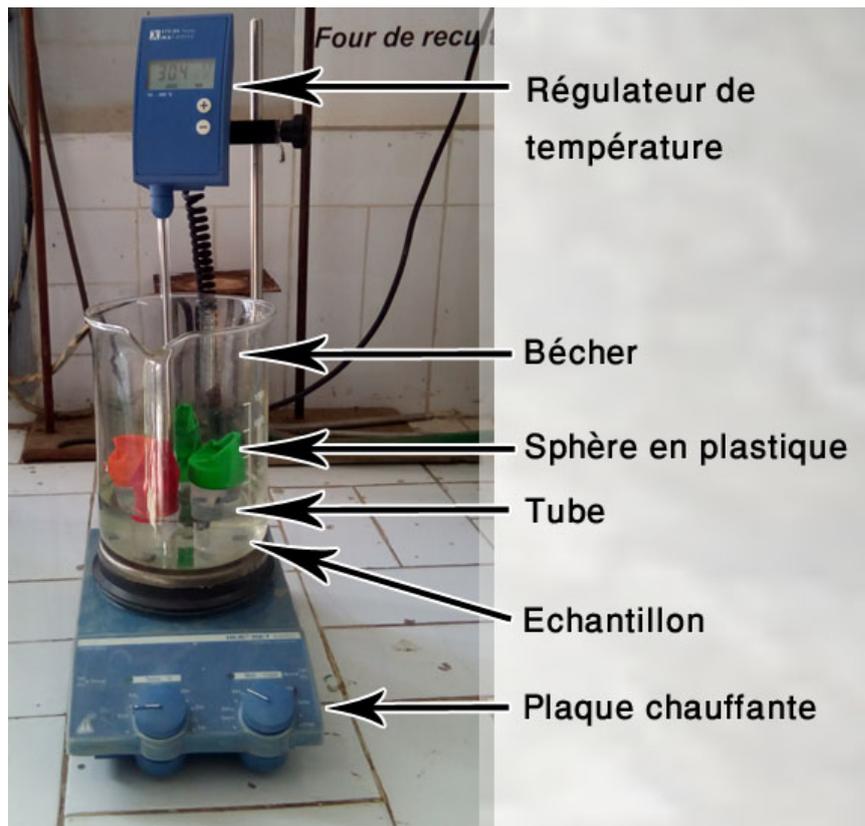


FIGURE 4.8 – dispositif pour mesurer la variation massique et le volume de H_2 dégagé

$$V(l) = 4/3\pi \times a(dm) \times b(dm) \times c(dm) \quad (4.3)$$

$$n(mol) = \frac{p(atm) \times V(l)}{R(atm.l/mol.K) \times T(K)} \quad (4.4)$$

$$\Delta m(g) = M(g/mol) \times n(mol) \quad (4.5)$$

$$v_{corr}(cm/an) = \frac{\Delta m(g)}{66 \times 24 \times 365 \times S(cm^2) \times d(g/cm^2)} \quad (4.6)$$

Où

$V(l)$	volume en litre
$n(mol)$	nombre de mole
$p(atm)$	pression en atmosphère
$T(K)$	température en kelvin
$m(g)$	masse en gramme
$M(g/mol)$	masse molaire gramme par mole
$v_{corr}(cm/an)$	vitesse de corrosion cm par année
$d(g/cm^3)$	densité en gramme par mole

Chapitre 5

Résultats et interprétations

Introduction

Dans cette étude nous avons comme variables :

- Teneur en Zn.

Le travail consiste à caractériser 4 pastilles de biodégradable à différent pourcentage de zinc :

- ◇ Alliage Mg-5Zn ;
- ◇ Alliage Mg-10Zn ;
- ◇ Alliage Mg-20Zn ;
- ◇ Alliage Mg-50Zn.

Les mélanges sont comprimés à froid à une pression fixe 30 MPa puis frittés à 420 min, ensuite ces pastilles ont subi des tests de micro dureté et des tests de corrosion dans un milieu biologique pour déterminer leurs vitesses de corrosion.

5.1 La micrographie

La figures 5.1 montre les microstructures obtenues de l'alliage Mg-Zn à différent teneur en zinc.

On observe en général que les grains de Zn (les phases en blancs) sont équiaxes. Selon les travaux de (Yang Yan) et al [15], les phases grises au fond blanc (échantillon E3 et E4) qui se forment au détriment de la phase mère (Mg) sont les phases intermétalliques MgZn et MgZn₂.

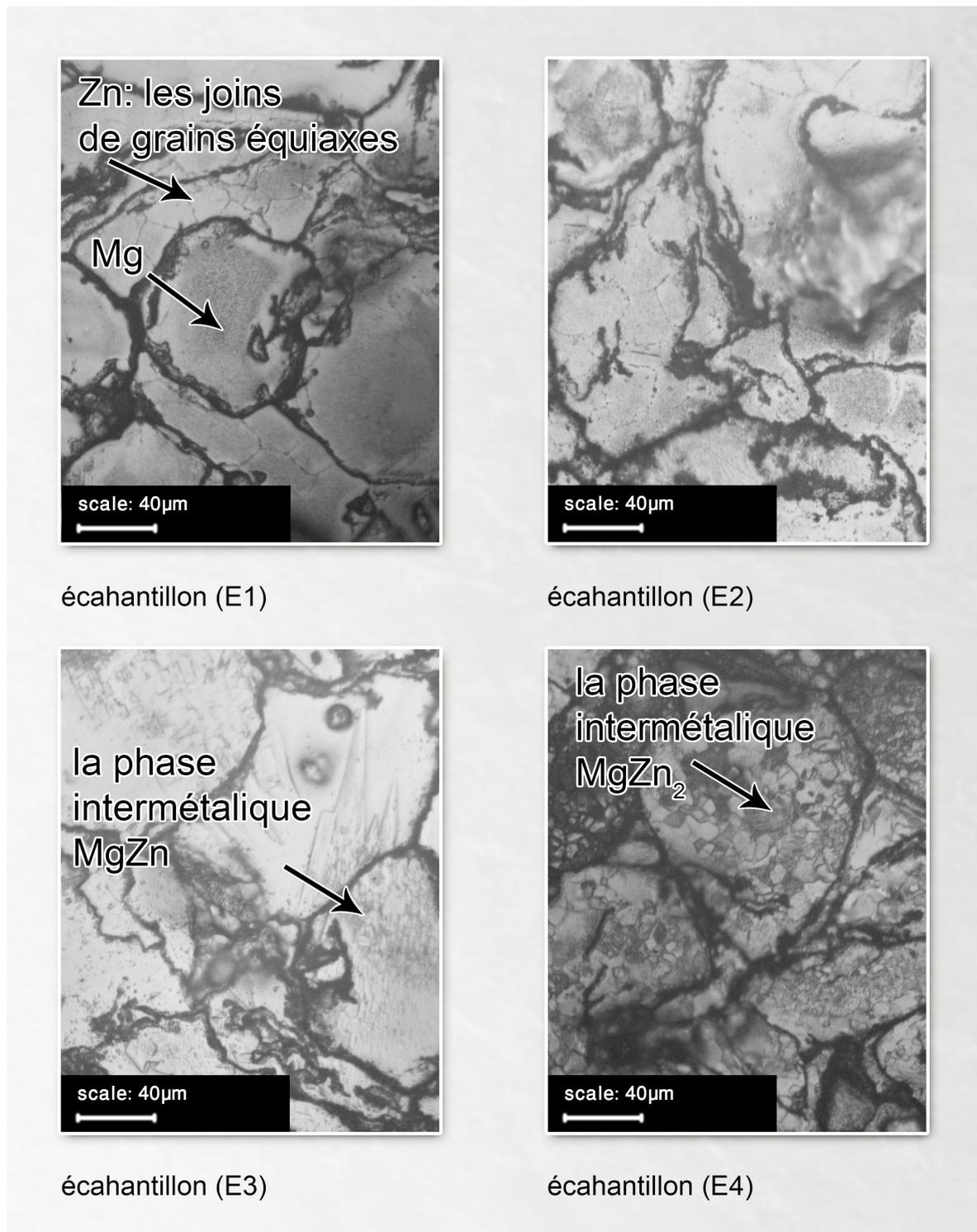


FIGURE 5.1 – Microstructure des échantillons E1, E2, E3 et E4 (5, 10, 20 et 50%Zn).

5.2 la dureté

Le tableau 5.1 regroupe les valeurs moyennes de la dureté réalisés sur nos échantillons.

Sur la figure 5.2, on a représenté les variations de la micro dureté et de la densité de frittage en fonction de la teneur de Zn. On voit bien que la présence du Zn augmente la

TABLE 5.1 – Influence de la teneur de zinc sur la micro dureté.

Les échantillons	E1	E2	E3	E4
La teneur de Zn (%)	5	10	20	50
Microdureté (HV)	57,8	65,3	84,5	100,2

micro dureté.

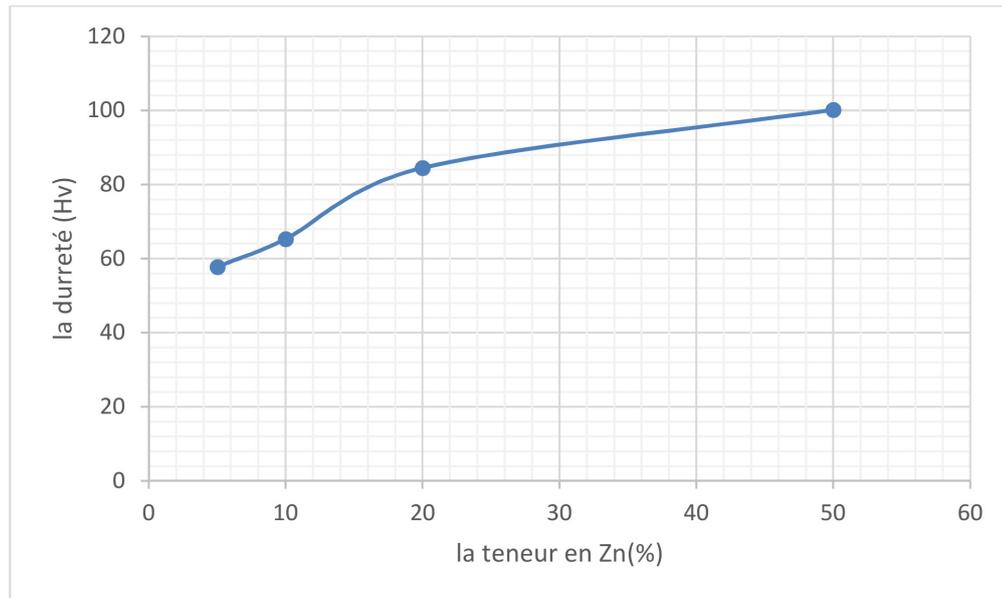


FIGURE 5.2 – la dureté en fonctions de taux de Zn.

D'après les résultats précédents concernant l'effet de la teneur en zinc (Zn) sur la densité, on constate que :

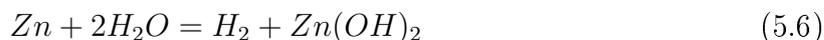
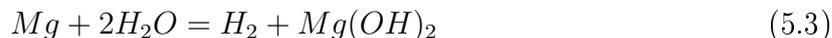
Plus la teneur en zinc (Zn) est grande plus la quantité de zinc diffusée dans la matrice est grande aussi, et comme la dureté du zinc est grande alors la diffusion de ce dernier dans la matrice de magnésium donne des phases dures.

5.3 les Essais de la corrosion

On a fait les essais électrochimiques pour voir les réactions de nos échantillons dans la solution Ringer's, avec le test d'immersion pendant 66 h et avec le test électrochimique.

5.3.1 Essais d'immersion (in vitro) des alliages (Mg-Zn)

Les tests d'immersions jouent un rôle très important dans la corrosion des alliages de Mg-Zn avec un fluide compatible aux liquides du corps humain. Les réactions chimique après immersion sont suivants [6, 7] :



Les hydroxydes métalliques se précipitent sur la surface d'échantillon pour former le film protecteur. La précipitation de ZnO est prédominante, car la solubilité de Zn(OH)₂ est beaucoup plus faible que celle de Mg(OH)₂ [8].



Ce qui permet d'améliorer la passivation.

Evolution de pH

La figure 5.3 montre la variation de la valeur de pH de nos échantillons immergés dans la solution Ringer's en fonction de temps. On remarque que la valeur du pH augmente avec le taux de corrosion et la concentration de l'ion [OH⁻] [9].

Les valeurs de pH de nos alliages ont été augmentées de façon remarquable au début d'immersion puis cette augmentation devient lente jusqu'à la stabilisation. Ceci est dû au fait qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, les produits de corrosion deviennent abondants et par conséquent ils vont former des bio films. La présence de ces bio films réduit la vitesse de corrosion [10]. Les ions de chlorure de notre solution vont dissoudre ces produits de corrosion jusqu'à la stabilisation finale du pH [12].

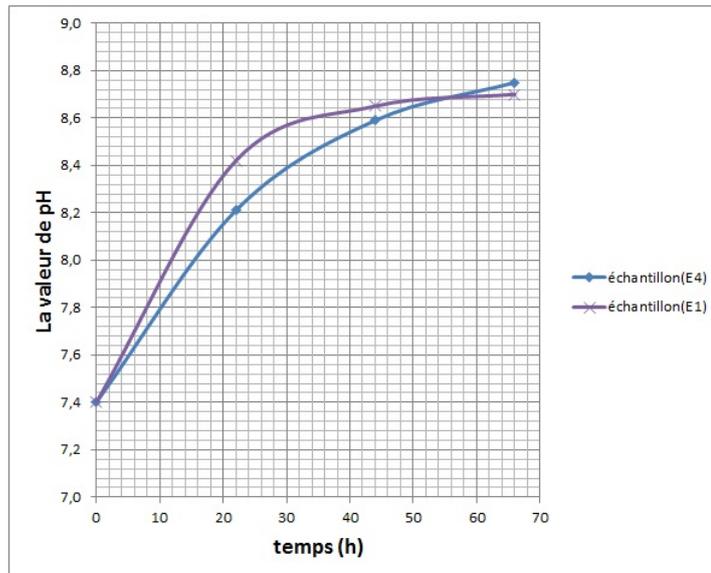


FIGURE 5.3 – les valeurs de pH des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).

Evolution de volume H_2

La figure 5.4 montre la variation du volume de H_2 dégagée de nos quatre échantillons immergés dans la solution Ringer's en fonction de temps. Les échantillons E1 et E4 ont été frittés au même temps avec une composition chimique différente : E1 contient 5%Zn et E4 contient 50%Zn, donc la concentration de Zn augmente la vitesse de corrosion.

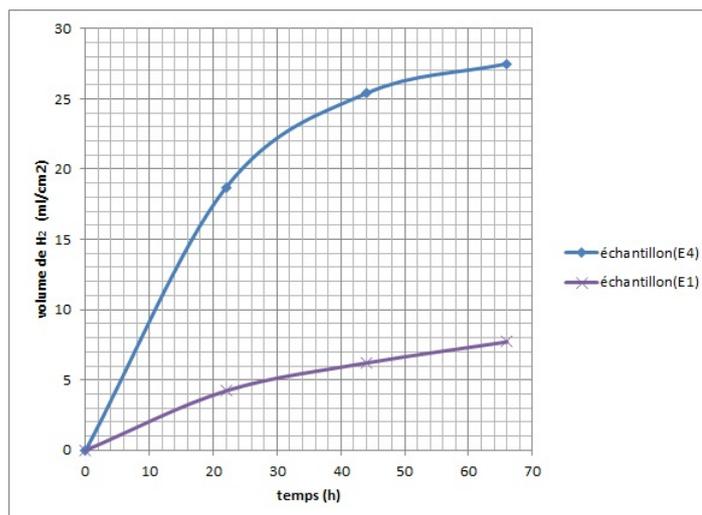


FIGURE 5.4 – le volume de H_2 des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).

Le tableau 5.2 résume les résultats du test d'immersion de nos échantillons dans la solution Ringer's pendant 66 h.

TABLE 5.2 – les vitesses de corrosion après l'essai d'immersion.

	n(mol)	M(g/mol)	$\Delta m(g)$	densité	$V_{cor}(g/an)$	$V_{cor}(cm/an)$
Echantillon (E4)	0,00113	44,857	0,0508	2,81	6,744	3,057
Echantillon (E1)	0,00032	26,360	0,0084	1,95	1,111	0,726

5.3.2 Morphologie de la corrosion des alliages (Mg-Zn)

La figure 5.5 montre la morphologie de la surface des alliages Mg-Zn après l'immersion dans la solution de Ringer's pendant 1 h. On remarque que la matrice de magnésium est entourée par la phase intermétallique MgZn. La présence de cette phase va causer une corrosion micro-galvanique [11]. On observe aussi des zones non corrodées. Ceci est dû au fait que $Mg(OH)_2$ couvre partiellement la surface de l'échantillon [10].

Au cours du processus de corrosion, la vitesse de corrosion augmente à cause de la diffusion de Zn dans la matrice Mg [11].

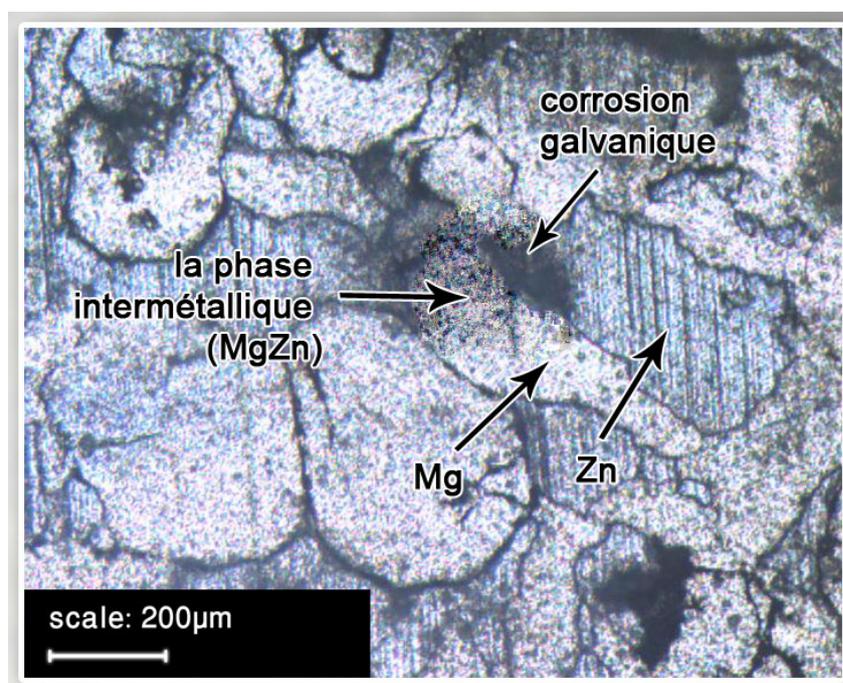


FIGURE 5.5 – la corrosion par immersion de E4 dans la solution Ringer's pendant 1h.

Les figures 5.6 et 5.7 représentent les microstructures des échantillons E1 et E4. On constate que les phases intermétalliques sont plus abondantes dans l'échantillon E4 que dans l'échantillon E1, qui est une conséquence de l'augmentation du taux de Zn.

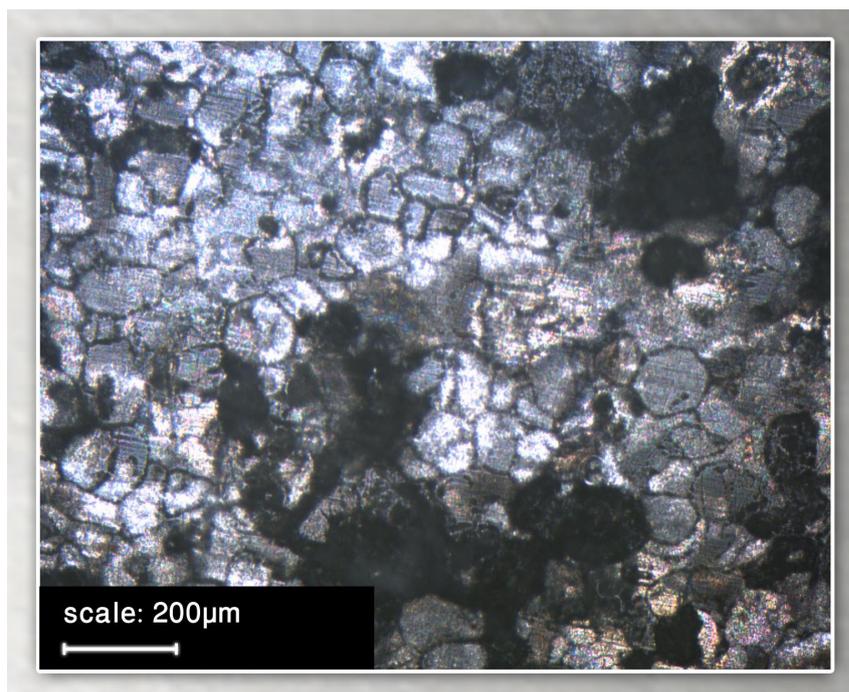


FIGURE 5.6 – Corrosion de E1 dans la solution Ringer's pendant 3 h.

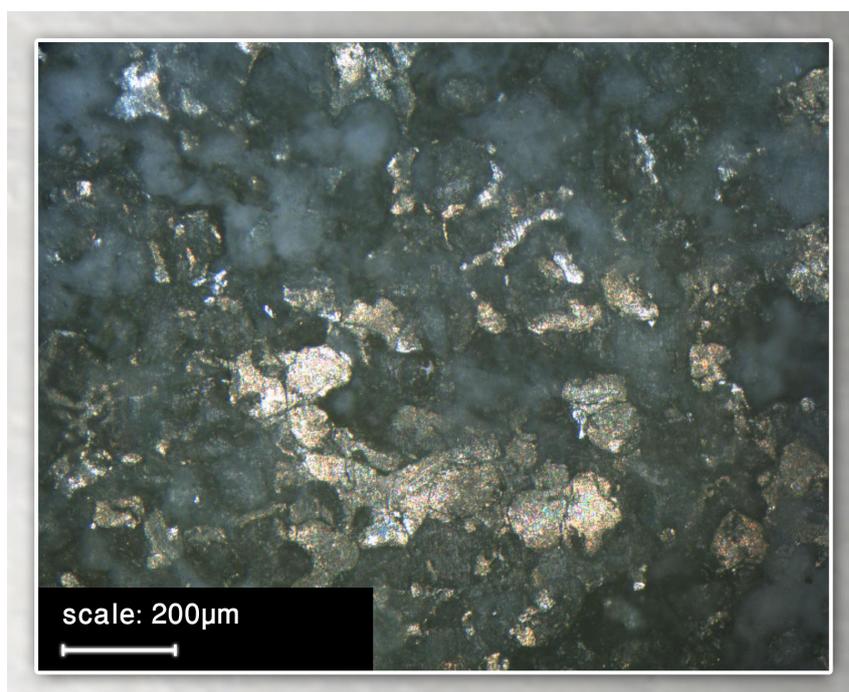


FIGURE 5.7 – Corrosion de E4 dans la solution Ringer's pendant 3 h.

L'augmentation du temps de corrosion jusqu'à 5 heures a permis de corroder complètement l'échantillon E4 (figure 5.8).

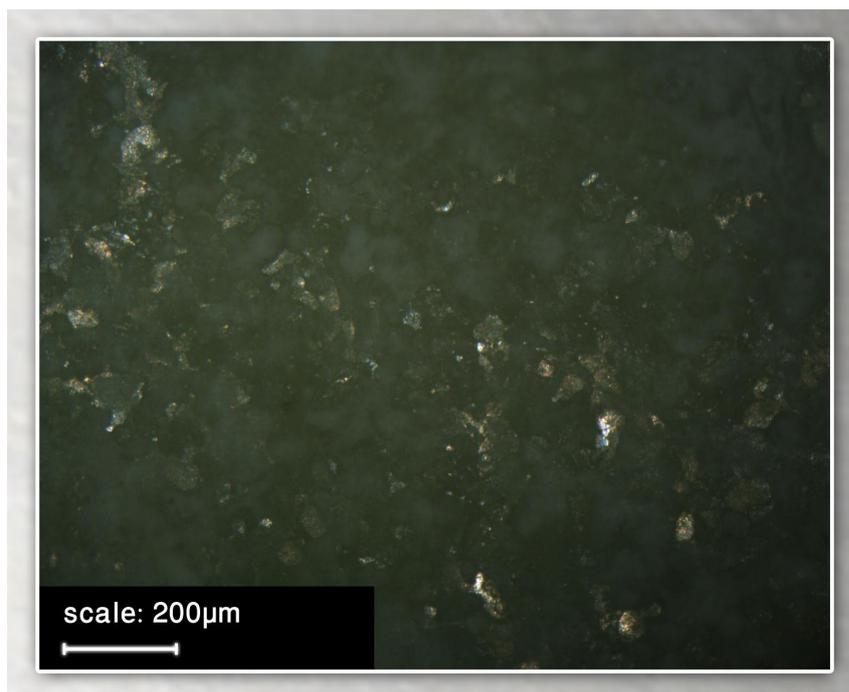


FIGURE 5.8 – Corrosion de l'échantillon E4 dans la solution Ringer's pendant 5 h.

5.3.3 Essai électrochimique des alliages (Mg-Zn)

La figure 5.9 montre les courbes de polarisation obtenues pour nos échantillons dans la solution Ringer's. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

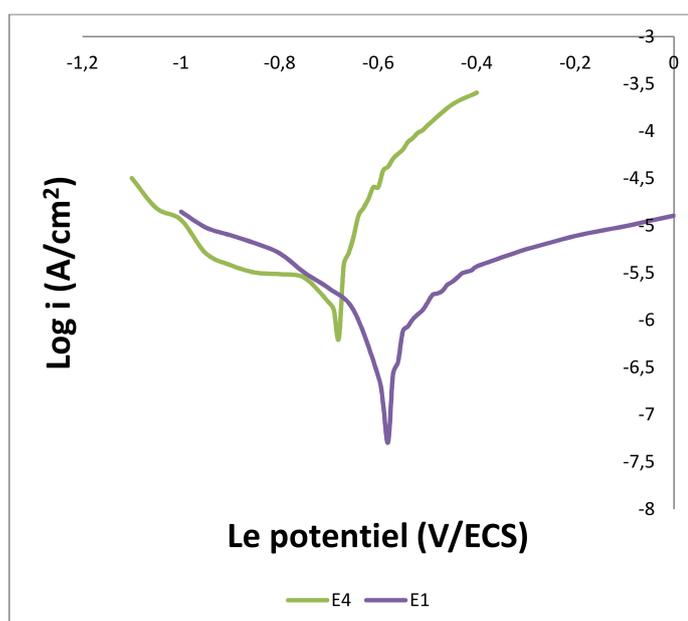


FIGURE 5.9 – courbes de polarisation des alliages E1 et E4 dans la solution Ringer's à $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le tableau 5.3 résume les résultats de dépouillement des courbes de figure 5.9.

TABLE 5.3 – les résultats de test électrochimique.

échantillon	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$	$M(g/mol)$	$d(g/cm^3)$	$V_{corr}(mm/an)$
E1	6,3100	-580	26,359	1,948	4,1200
E4	31,623	-680	44,843	2,798	24,456

On remarque que la résistance de corrosion diminue quand le taux de Zn augmente, ce qui explique que la vitesse de corrosion d'échantillon E4 plus grande que l'échantillon E1.

On remarque que teneur de Zn influe sur le I_{corr} et favorise la formation d'un film passive sur la surface d'échantillon biodégradable [13].

5.3.4 Comparaison entre les résultats (Immersion, électrochimique)

La dégradation de l'échantillon F3 est plus grande que l'échantillon F1 à cause de la contribution de la phase intermétallique dans l'essai d'immersion. Mais dans l'essai électrochimique on a trouvé l'inverse (Voir le tableau 5.4).

TABLE 5.4 – les résultats de test électrochimique.

échantillon	Essai d'immersion		Essai électrochimique	
	pH_f	$V_{corr}(mm/an)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$V_{corr}(mm/an)$
F1	8,50	39,09	39,811	30,788
F3	9,20	57,67	19,953	14,766
E1	8,75	7,26	6,31	4,12

Les raisons de cette contradiction peuvent être attribuées à deux aspects. Tout d'abord : la vitesse de corrosion de l'alliage F3 a été retardé par la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc dans la période initiale puis accéléré par la phase intermétallique MgZn. Puis la couche d'hydroxyde de Zn se dissout graduellement avec l'augmentation du temps d'immersion [14].

Conclusion

D'après les résultats de la partie expérimentale on peut conclure que :

- ◇ La micro dureté des comprimés dépend de la teneur en Zinc, elle augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur en Zn à cause de la grande dureté de ce métal.
- ◇ Les hydroxydes métalliques se précipitent sur la surface d'échantillon pour former le film protecteur.
- ◇ Les valeurs de pH de nos alliages ont été augmentées de façon remarquable au début d'immersion puis cette augmentation devient lente jusqu'à la stabilisation.
- ◇ L'augmentation de la teneur de Zinc augmente la présence de la phase intermétallique ainsi la vitesse de corrosion. La présence de la phase intermétallique MgZn va causer une corrosion micro-galvanique.
- ◇ La teneur de Zn influe sur le I_{corr} et favorise la formation d'un film passif sur la surface d'échantillon biodégradable.
- ◇ La couche d'hydroxyde de Zn se dissout graduellement avec l'augmentation du temps d'immersion. Pour cela, on pense que les résultats de l'essai d'immersion pendant 66 heures est plus fiable que les résultats de l'essai de l'électrochimie pendant 40 minutes.

De façon plus globale, les différentes caractérisations morphologique et électrochimique indiquent que l'échantillon E1 (Mg-5Zn), est le meilleur candidat pour un matériau biodégradable élaboré par la métallurgie de poudres

Bibliographie

- [1] **J.A. Helsen**, H. Jürgen Breme, *Met. Biomater.* 1 (1998) 522.
- [2] **afnor-fmm**, recueil de norms françaises. Métaux non ferreux. tome 5 (1986).
- [3] **U.C. Nwaogu**, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, influence of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of Mg alloy AZ31 sheet, *Corrosion Science.* 51 (2009) 2544 –2556.
- [4] **Max HELIE**, corrosion des matériaux métallique, p : 114-128, ellipses 2015.
- [5] **S.K. Das**, Y.M. Kim, T.K. Ha, I.H. Jung, Investigation of anisotropic diffusion behavior of Zn in hcp Mg and inter-diffusion coefficients of intermediate phases in the Mg-Zn system, *Calphad-Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 42 (2013) 51-58.
- [6] **M.I. Jamesh**, G. Wu, Y. Zhao, D.R. Mckenzie, M.M.M. Bilek, P.K. Chu, Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid, *Corros. Sci.* 91 (2015) 160-184.
- [7] **R. Udhayan**, D.P. Bhatt, On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques, *J. Power Sources* 63 (1996) 103-107.
- [8] **K. Aramaki**, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1573-1588.
- [9] **H.R. Bakhsheshi-Rad**, M.R. Abdul-Kadir, M.H. Idris, S. Farahany, Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca-x Zn alloys, *Corros. Sci.* 64 (2012) 184-197.
- [10] **H.R. Bakhsheshi-Rad**, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir, A. Ourdjini, M. Medraj, M. Daroonparvar, E. Hamzah, Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys, *Mater. Des.* 53 (2014) 283-292.
- [11] **Y. Song**, E.H. Han, D. Shan, D.Y. Chang, B.S. You, The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg-x Zn alloys, *Corros. Sci.* 65

- (2012) 322-330.
- [12] **H.Y. Tok**, E. Hamzah, H.R. Bakhsheshi-Rad, The role of bismuth on the microstructure and corrosion behavior of ternary Mg-1.2Ca-xBi alloys for biomedical applications, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 335-346.
- [13] **S.X. Zhang**, X.N. Zhang, C.L. Zhao, J.N. Li, Y. Song, C.Y. Xie, H.R. Tao, Y. Zhang, Y.H. He, Y. Jiang, Y.J. Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomater.* 6 (2010) 626-640.
- [14] **H.Y. Ha**, J.Y. Kang, J. Yang, C.D. Yim, B.S. You, Limitations in the use of the potentiodynamic polarization curves to investigate the effect of Zn on the corrosion behaviour of as-extruded Mg-Zn binary alloy, *Corros. Sci.* 75 (2013) 426-433.
- [15] **Yang Yan**, Hanwen Cao, Yijun Kang, Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy. Department of Materials Science and Engineering, Yantai Nanshan University, Yantai, 265713, China. 2016.
- [16] **D.LANDOLT** *Traité des matériaux*, vol 12 : corrosion et chimie de surface des matériaux. Edition Lausanne : presse polytechnique et universitaire romand (1993).
- [17] **J.BENARD**, A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT. *Métallurgie générale*.(pp. 351, 354, 355, 360-361). Édition MASSON. Paris (1984).
- [18] **Jean-Louis CROLET**, Gérard BÉRANGER, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, *Techniques de l'Ingénieur*, p : 3-7.
- [19] **M. Reboul** et R. Develay. *Corrosion des alliages d'aluminium*. *Techniques de l'Ingénieur*. COR325, (2005).
- [20] **J.Chantereau** , *Corrosion bactérienne - bactéries de la corrosion*, *Technique et Documentation*, Paris (1980).
- [21] *Matériaux et Techniques*, spécial biocorrosion, numéro spécial, ISSN 0032-6895, décembre 1990.
- [22] **Schuster J** (1975) *The metallosis*. Ferdinand Enke, Stuttgart.
- [23] **Heffernan EJ**, Hayes MM, Alkubaidan FO, Clarkson PW, Munk PL (2008) Aggressive angiomyxoma of the thigh. *Skeletal Radiol* 37 :673-678.

- [24] **Witte F**, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ, Windhagen H (2005) In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* 26 :3557–3563.
- [25] **Peuster M**, Wohlsein P, Brugmann M, Ehlerding M, Seidler K, Fink C, Brauer H, Fischer A, Hausdorf G (2001) A novel approach to temporary stenting : degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits. *Heart* 86 :563–569.
- [26] **Witte F** (2010) The history of biodegradable magnesium implants : a review. *Acta Biomater* 6 :1680–1692.
- [27] **Mantovani D**, Witte F (2010) Editorial. *Acta Biomaterialia* 6 :1679.
- [28] **Huse EC** (1878) A new ligature, *Chicago Med J Exam* 172 :2.
- [29] **Witte F**, Abeln I, Switzer E, Kaese V, Meyer-Lindenberg A, Windhagen H (2008) Evaluation of the skin sensitizing potential of biodegradable magnesium alloys. *J Biomed Mater Res A* 86A :1041–1047.
- [30] **Peuster M**, Fink C, Wohlsein P, Bruegmann M, Gunther A, Kaese V, Niemeyer M, Haferkamp H, Schnakenburg C (2003) Degradation of tungsten coils implanted into the subclavian artery of New Zealand white rabbits is not associated with local or systemic toxicity. *Biomaterials* 24 :393–399.
- [31] **Seelig MG** (1924) A study of magnesium wire as an absorbable suture and ligature material. *Arch Surg* 8 :669–680.
- [32] **Lambotte A** (1932) L'utilisation du magnésium comme matériel perdu dans l'ostéosynthèse. *Bull Mém Soc Nat Cir* 28.
- [33] **Eliezer A**, Witte F (2010) The role of biological environments on magnesium alloys as biomaterials. In : Kainer KU (ed) 7th International conference on magnesium alloys and their applications. Wiley-VCH, Dresden, pp 822–827.
- [34] **Bundy K** (1995) In vivo. In : Baboian R (ed) Corrosion tests and standards. ASTM, Fredericksburg, VA, pp 411–419.
- [35] **Clark GC**, Williams DF (1982) The effects of proteins on metallic corrosion. *J Biomed Mater Res* 16 :125–134.
- [36] **Eliaz N** (2008) Biomaterials and corrosion. In : Raj UKMaB (ed) Corrosion science and technology : mechanism, mitigation and monitoring. Narosa

Publishing House, New Delhi, pp 356–397.

- [37] **Hendra Hermawan**, Biodegradable Metals From Concept to Applications, Malaysia, 2012.

Annexe

les résultats expérimentales de (Yang Yan) et al

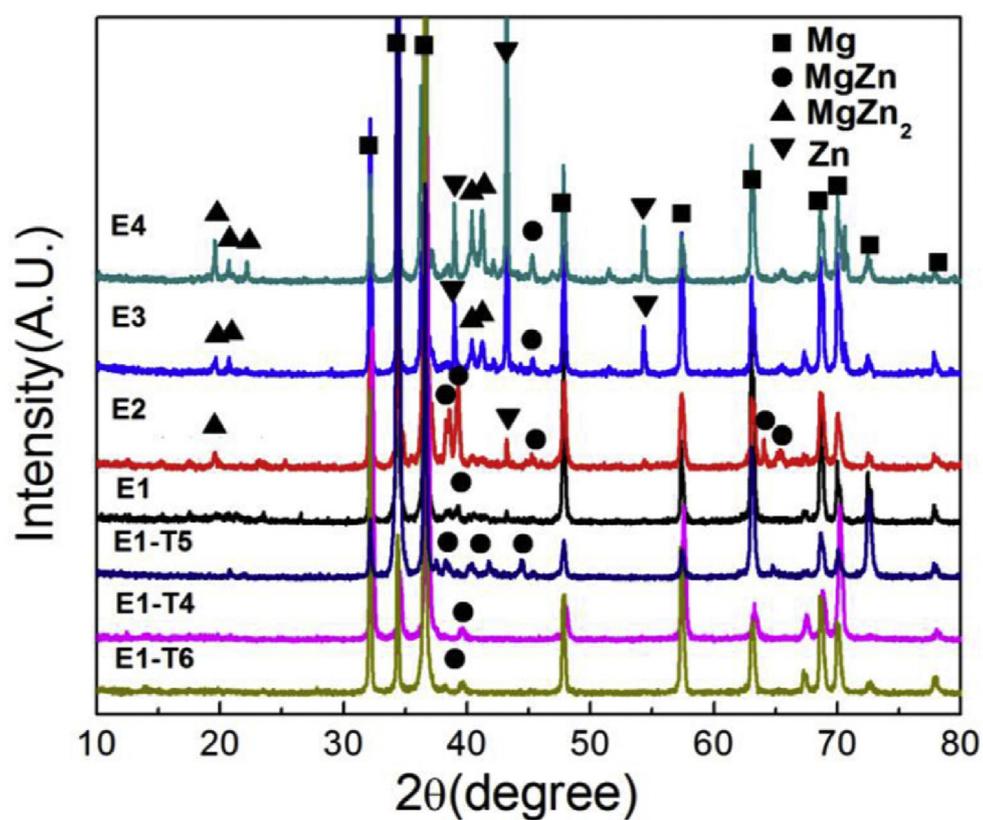


FIGURE 10 – XRD patterns of the as-extruded Mg-Zn alloys [15].

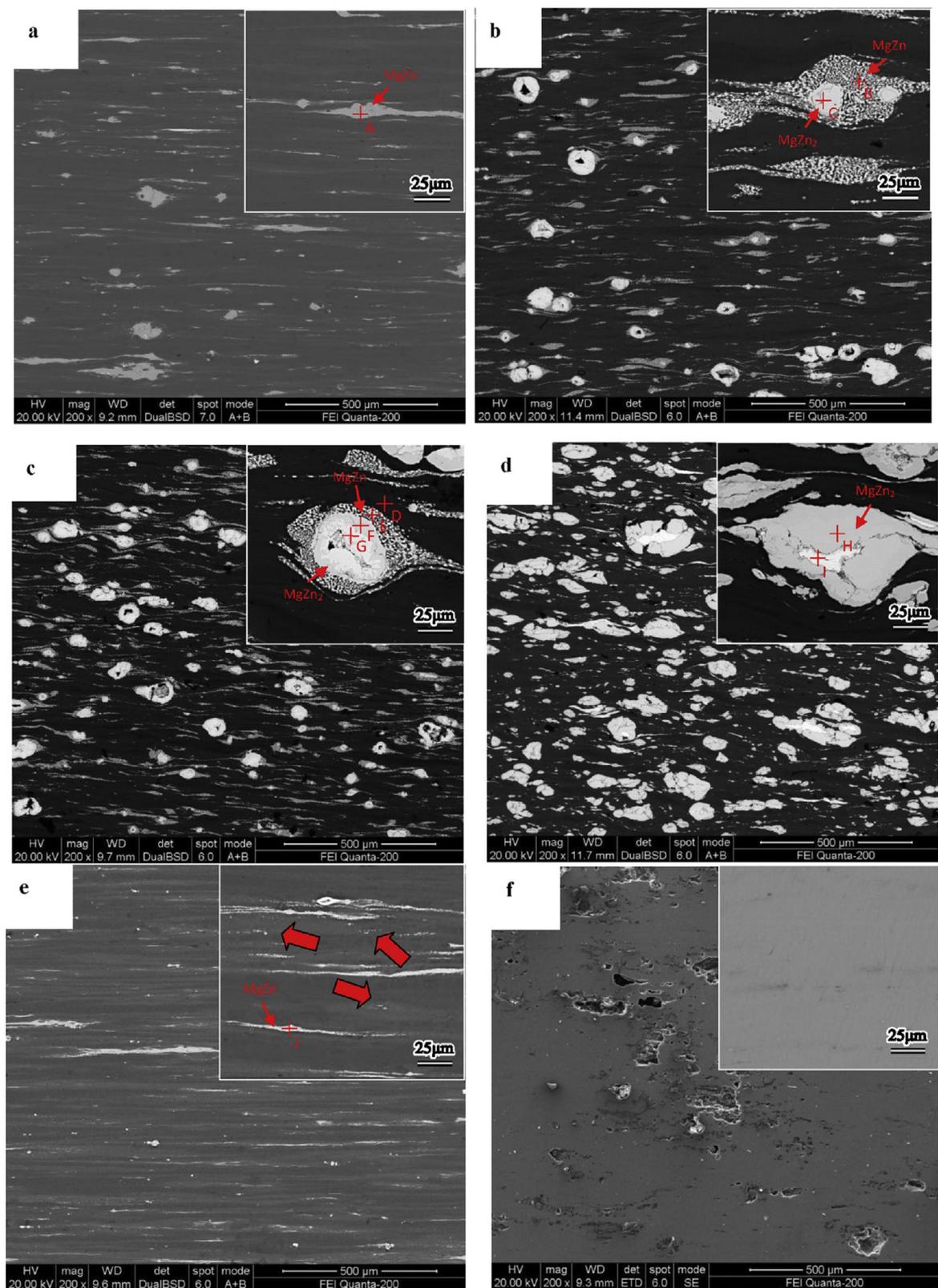


FIGURE 11 – SEM micrographs and EDS analysis of the as-extruded Mg-Zn alloys : (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4, (e) E1-T5, (f) E1-T4 and (g) E1-T6 [15].