

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 Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Elaboration par la métallurgie des poudres et
caractérisation d'un alliage Mg-Zn à 73%
massique de Zn destiné aux applications
biomédicales.**

Présenté et soutenu publiquement

BEDDIAF Mounir

BELGACEM Abdelhassib

Sous la direction de **Mr. M. CHITROUB** Professeur

Composition du Jury :

Président	Mr. F. HELLAL,	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. KASSER,	Docteur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. DAIMELLAH,	Docteur	ENP Alger

Juin 2018

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Av. Hassan Badi, El Harrach, Alger, Algérie

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 Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Elaboration par la métallurgie des poudres et
caractérisation d'un alliage Mg-Zn à 73%
massique de Zn destiné aux applications
biomédicales.**

Présenté et soutenu publiquement

BEDDIAF Mounir

BELGACEM Abdelhassib

Sous la direction de **Mr. M. CHITROUB** Professeur

Composition du Jury :

Président	Mr. F. HELLAL,	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. KASSER,	Docteur	ENP Alger
Examineur	Mr. A. DAIMELLAH,	Docteur	ENP Alger

Juin 2018

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, en premier lieu aux deux êtres les plus chère à mon cœur, mes parents

A ma grande chère sœur Belkis, son mari Kamel

A mon binôme Mounir pour sa patience avec moi durant la réalisation de ce travail

A tous mes amis d'enfance (Smail, Fathi, Nacer, Oualid, Noureddine, Ahmed, Mohamed Mahas, Sifeddine, Zakaria, Sofiane, et Amine...)

A tous mes collègues de département de génie des matériaux

A tous ceux qui comptent pour moi

Abdelhassib Belgacem

Dédicaces

Ce modeste travail, je le dédie à :

*Mes parents que j'aime tant et qui auraient sûrement mérité
mieux pour leurs sacrifices,*

Mes deux frères et à toute ma famille,

*Mon binôme, Hassib, avec qui j'ai partagé beaucoup et qui
a été remarquable dans cette aventure,*

*Mes amis d'enfance, Et évidemment mes amis que j'ai
rencontrés pendant ma scolarité, qui sont beaucoup, au groupe
"minables" que je dois citer.*

Mounir BEDDIAF

Remerciements

Évidemment nous remercions d'abord Dieu le tout puissant, qui sans lui, rien n'aurait jamais été accompli. Nous remercions toute personne ayant contribué dans ce travail, à commencer par notre encadreur, **Pr. M. CHITROUB**, qui n'a jamais refusé de nous consacrer de son temps.

Nous remercions **Pr. F. HELLAL** de présider le jury d'évaluation, **Dr. A. DAIMELLAH** pour examiner notre projet ainsi que **Dr. A. KASSER** qui nous a tant aidé dans ce projet et qui a aussi accepté d'être examinateur dans le jury.

Il nous est impossible de faire ces remerciements sans citer **Dr A. HAYOUNE**, chef département génie des matériaux à l'école nationale polytechnique de Constantine, qui nous a accueilli et permis d'utiliser le matériel présent au sein de cette école.

Nous devons aussi remercier **Mlle C. ALOUANE**, doctorante à l'école nationale polytechnique pour son aide précieuse.

Nous n'oublions pas l'ingénieur de laboratoire du département de métallurgie **Mme S.GUENNOUN** à qui nous exprimons notre gratitude.

يهدف هذا العمل إلى تطوير عن طريق ميتالورجيا المساحيق وتوصيف سبيكة Mg-Zn بنسبة 73% من الزنك بالوزن لاستخدامها كمواد بيولوجية طبية قابلة للتحلل. يبدأ العمل بالتوصيف المورفولوجي للمساحيق المستخدمة والحفر الكيميائي لمسحوق المغنيسيوم، ويبدأ التطوير من عملية ضغط يتبعها تلييد في جهاز خاص يتجنب أكسدة عيناتنا. تم الحصول على نتائج موضحة للصلادة الدقيقة والوصف الكهروكيميائي.

الكلمات المفتاحية: الطب الحيوي، مادة قابلة للتحلل العضوي، مغنيزيوم، زنك، الضغط، التلييد.

Summary:

This work aims to develop by powder metallurgy and characterize an Mg-Zn alloy with 73% by weight zinc for possible use as biodegradable biomedical material. The work begins with a morphological characterization of the powders used and a chemical etching of the magnesium powder, the development consists of a compaction followed by a sintering in a special device avoiding the oxidation of our samples. The results are obtained from micro-hardness and electrochemical characterization tests.

Keywords: Biomedical, biodegradable, magnesium, zinc, compaction, sintering.

Résumé :

Ce travail a pour objectif d'élaborer par la métallurgie des poudres et caractériser un alliage Mg-Zn à 73 % massique en zinc pour une éventuelle utilisation comme matériau biomédical biodégradable. Le travail commence avec une caractérisation morphologique des poudres utilisées et un décapage chimique de la poudre de magnésium, l'élaboration consiste en un compactage suivi d'un frittage dans un dispositif spécial évitant l'oxydation de nos échantillons. Les résultats obtenus aboutissent à des essais de microdureté.

Mots clés : Biomédical, biodégradable, magnésium, zinc, compactage, frittage.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 12

Partie théorique

1. Les matériaux biomédicaux biodégradables	16
1.1. Définition d'un biomatériau	16
1.2. Biomatériau dans l'organisme.....	16
1.3. Biocompatibilité et biofonctionnalité.....	18
1.4. Comportement de biomatériaux en milieux physiologiques naturels	19
1.5. Intérêt des matériaux biodégradables	20
1.6. Application matériau biodégradable	21
1.7. Matériaux biodégradables utilisés.....	22
2. Les alliages Mg-Zn comme matériaux biomédicales biodégradables.....	25
2.1. Introduction	25
2.2. Le magnésium	25
2.2.1. Propriétés du magnésium.....	26
2.2.2. Application médicale	26
2.2.3. Le magnésium dans le corps humain	27
2.3. Le zinc	27
2.3.1. Propriétés du Zinc	28
2.3.2. Le zinc dans le corps humain.....	28
2.4. L'alliage Mg-Zn	28
2.4.1. La dégradation de l'alliage Mg-Zn dans le corps humain	29
3. Métallurgie des poudres	31
3.1. Caractéristiques des poudres	31

3.2.	Compactage.....	32
3.2.1.	Introduction.....	32
3.2.2.	Mécanismes de compactage.....	32
3.2.3.	Distribution de la contrainte et de la densité.....	33
3.2.4.	Densité de l'aggloméré en fonction de la pression.....	34
3.2.5.	Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité.....	34
3.2.6.	Influence des caractéristiques de la poudre.....	34
3.2.7.	Le compactage axial à simple et à double action.....	34
3.3.	Frittage.....	35
3.3.1.	Introduction.....	35
3.3.2.	Stades de frittage.....	36
3.3.3.	Mécanismes de frittage.....	37
3.3.4.	Le frittage réactif.....	39
3.3.5.	Facteurs influençant sur le frittage.....	39
4.	Corrosion.....	41
4.1.	Généralité sur la corrosion.....	41
4.2.	Définition de la corrosion.....	41
4.3.	Nature électrochimique de la corrosion.....	41
4.4.	Les différentes formes de corrosion des biomatériaux.....	47
4.4.1.	Corrosion par piqûre.....	47
4.4.2.	Corrosion intergranulaire.....	47
4.4.3.	Corrosion galvanique.....	48
4.4.4.	Tribocorrosion.....	48
4.4.5.	Corrosion caverneuse ou par crevasse.....	48
4.5.	Interaction entre la corrosion et la mécanique du fluide.....	49
4.6.	Interaction entre la corrosion et les milieux bactériens.....	50

Partie expérimentale

5.	Procédure expérimentale.....	53
5.1.	Caractérisation.....	53
5.1.1.	Matériel utilisé.....	53
5.2.	Décapage.....	53
5.3.	Élaboration de l'alliage binaire Mg-Zn.....	56

5.3.1.	Préparation	56
5.3.2.	Masse volumique d'un mélange de poudres	58
5.4.	Compactage	59
5.4.1.	Matériels utilisés	59
5.4.2.	Compactage « double axial »	61
5.5.	Frittage	61
5.5.1.	Matériels utilisés	62
5.5.2.	Dispositif	63
5.6.	Préparation métallographique	63
5.6.1.	Enrobage	64
5.6.2.	Polissage	64
5.6.3.	Attaque chimique	65
5.7.	L'essai du microdureté	65
6.	Résultats et interprétation	68
6.1.	Caractérisation des poudres	68
6.1.1.	Caractérisation de la forme	68
6.1.2.	Caractérisation de la taille	69
6.2.	Décapage	69
6.2.1.	Observation qualitative	69
6.2.2.	Calcul de densité	70
6.3.	Préparation	70
6.4.	Compactage	72
6.4.1.	Influence de la pression de compactage sur la densité à vert	72
6.4.2.	Densité à vert avant frittage	72
6.5.	Frittage	73
6.6.	Observation métallographique	75
6.7.	Test de microdureté	77
6.8.	Corrosion	78
7.	Conclusion générale	80
8.	Perspectives pour les travaux ultérieurs	81
	Bibliographie	83

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Composition chimique du plasma sanguin humain _____	17
Tableau 1.2. Les principaux problèmes des biomatériaux en milieux physiologiques naturels _____	19
Tableau 2.1. Les propriétés du magnésium _____	26
Tableau 2.2. Propriétés des différents matériaux biodégradables _____	26
Tableau 2.3. Les propriétés du zinc _____	28
Tableau 5.1. Paramètres de polissage. _____	65
Tableau 6.1. L'influence de décapage des poudres sur la masse volumique. _____	70
Tableau 6.2. La masse nécessaire des poudres pour élaborer nos échantillons. _____	71
Tableau 6.3. Influence de la pression de compactage sur la densité à vert _____	72
Tableau 6.4. Les résultats obtenus après le compactage. _____	73
Tableau 6.5. Les résultats obtenus après le frittage. _____	74

Liste des figures

Figure 1.1. (À gauche) Cette radiographie montre une fracture du fémur cicatrisée traitée avec un clou intramédullaire. (À droite) Dans cette radiographie, la fracture du fémur a été traitée avec des plaques et des vis _____	21
Figure 1.2. Exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchage et leurs vis de fixations, (b) stents cardiovasculaires. _____	23
Figure 2.1. Bloc de Magnésium. _____	25
Figure 2.2. Diagramme de phase binaire des alliages Mg-Zn _____	29
Figure 3.1. Principales formes des particules observées ainsi que leur procédé d'élaboration _____	31
Figure 3.2. Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés ____	33
Figure 3.3. Evolution de la porosité au cours du frittage _____	36
Figure 3.4. Différents chemins de frittage _____	38
Figure 4.1. Représentation schématique d'une réaction anodique _____	42
Figure 4.2. Représentation schématique d'une réaction cathodique _____	43
Figure 4.3. Echelle galvanique du plus noble au moins noble _____	44
Figure 4.4. Diagramme de Pourbaix relatif au Zinc _____	45
Figure 4.5. Courbe de polarisation d'un métal présentant trois régimes de corrosion _	45
Figure 4.6. Signification du pouvoir oxydant d'un milieu corrosif : définition par rapport aux caractéristiques cinétiques des réactions cathodiques présentes _____	46
Figure 4.7. Réactions partielles dans une piqûre de corrosion _____	47
Figure 4.8. Corrosion par effet de crevasse _____	49
Figure 5.1. Microscope optique « OLYMPUS ». _____	53
Figure 5.2. Matériel utilisé durant le procédé de décapage. _____	54
Figure 5.3. Poudre de magnésium immergée dans une solution 1 mol de HCl. _____	55
Figure 5.4. Séchage de la poudre décapé à l'aide de la plaque chauffante. _____	56
Figure 5.5. La taille de notre échantillon _____	57
Figure 5.6. Balance électrique. _____	57
Figure 5.7. La presse hydraulique « JONNESWAY » _____	60
Figure 5.8. La matrice de compactage utilisée _____	60
Figure 5.9. Four de frittage _____	62
Figure 5.10. Echantillon enrobé à froid dans de la résine. _____	64

Figure 5.11. (a) Le microduromètre, (b) Principe de l'essai Vickers. _____	65
Figure 6.1. Poudre de magnésium. _____	68
Figure 6.2. Poudre de zinc. _____	68
Figure 6.3. Poudre du magnésium (a) avant décapage, (b) après décapage. _____	69
Figure 6.4. Graphe de l'influence de la pression de compactage sur la densité à vert. _____	72
Figure 6.6. Observation microscopique présent d'un haut taux de porosité. _____	75
Figure 6.7. Les différentes phases présentes. _____	75
Figure 6.8. Observation microscopique des échantillons A, B, et C avec agrandissement *200 _____	76
Figure 6.9. Influence du temps (l'échantillon H à 150 min et I à 300 min). _____	77
Figure 6.10. Influence de la température (l'échantillon F à 470 et D à 540). _____	77
Figure 6.11. Suivi du potentiel d'abandon en fonction de temps. _____	78

Introduction générale :

L'ingénierie dans le domaine de la recherche médicale est un élément majeur de notre société actuelle où le médecin cherche à améliorer la guérison d'un malade. L'homme moderne trouve dans la science médicale une avancée technologique et durable au même titre que les technologies qui encadrent sa vie quotidienne.

Dans un monde où de plus en plus la technologie aide la médecine à élaborer de nouveaux concepts pour remplacer une partie déficiente, ou remédier à un problème médical, une collaboration entre ingénierie et médecine s'impose dans l'intérêt de la santé humaine [1].

Selon son patient, un médecin doit sélectionner parmi plusieurs matériaux, celui qui est adéquat et meilleur possible. Des matériaux qui doivent être catégorisés selon leurs applications et caractéristiques.

« Réparer l'homme » avec des (bio)matériaux afin de retrouver l'intégrité des fonctionnalités de son corps après une maladie ou un traumatisme, voir une amputation, a toujours été une quête inhérente (et incessante) à l'être humain. On peut trouver de nombreux témoignages et traces de différentes thérapies ou solutions utilisées par le passé, et ce dans toutes les grandes civilisations. Par exemple, les Chinois et parallèlement les Aztèques utilisaient déjà l'or en dentisterie.

Ce n'est qu'il y a une quarantaine d'années seulement que la science des biomatériaux est devenue une science à part entière qui va de l'élaboration de nouveaux matériaux utilisables en pratique clinique jusqu'à l'évaluation de leur comportement global dans un corps humain à plus ou moins long terme.

Il est convenu qu'un biomatériau peut être en contact avec un tissu du corps humain de manière continue ou intermittente afin de remplacer ou de restaurer une ou plusieurs fonctions [2]. Ils posent donc le problème de leur sécurité, de leur devenir dans l'organisme en termes de (bio)tolérance et de (bio)fonctionnalité. Ces dires confortent le fait que l'exploitation d'un matériau passe par une caractérisation éminente ou chaque paramètre à son poids, du fait de la complexité et de la diversité de l'organisme humain, ou l'erreur pourrait engendrer de graves conséquences [1].

Il était anodin que la médecine nécessitait l'utilisation de matériaux dont la résistance à la corrosion a été prouvée expérimentalement lorsqu'ils étaient placés dans certains fluides [3]. Cependant, avec l'avancée technologique, un matériau biodégradable pourrait être plus intéressant selon le cas en question. Les implants de fixation d'os, qui permettent de maintenir l'os durant le processus de reconstruction, sont réalisés à partir d'acier inoxydable, d'alliages à base de cobalt et d'alliages de titane [4], présente un risque de complications: allergie au métal, phénomène de déviation des contraintes ou nécrose des tissus autour de l'implant [5]. De plus, dans la majorité des cas ces implants doivent être retirés après reconstruction de l'os.

Cette nouvelle opération fait encourir de nouveaux risques médicaux au patient et nécessite de nouveaux moyens humains et matériels [6]. L'utilisation de matériaux biodégradables est alors une idée attractive pour le développement d'un nouveau type

d'implant qui serait éliminé naturellement et ne nécessiterait plus de seconde opération chirurgicale [7].

Depuis la dernière décennie, les matériaux biodégradables connaissent un intérêt grandissant. Parmi tous les matériaux, l'alliage magnésium-zinc apparaît comme un candidat prometteur dû à une combinaison unique de propriétés. En raison de leur très faible potentiel de corrosion, le magnésium et ses alliages sont susceptibles de se dissoudre dans certaines solutions aqueuses de l'organisme humain. Ces dernières décennies, en exploitant les propriétés corrodables de ces alliages, les ingénieurs de biomatériaux ont commencé à s'intéresser à des dispositifs médicaux biodégradables à base de magnésium et certains d'entre eux ont montré des résultats encourageants, spécialement une biocompatibilité positive. Contrairement à certains éléments, comme l'aluminium ou les terres rares, qui sont, respectivement nocifs, pour les neurones et les gènes, le zinc qui est à priori inoffensif, serait très intéressant dans un alliage binaire avec le magnésium qui lui, a déjà prouvé son potentiel en tant que biomatériau [8].

L'objectif de ce projet est d'élaborer par métallurgie des poudres l'une des nuances de l'alliage magnésium zinc, qui devrait contenir essentiellement la phase Mg-Zn, pour pouvoir caractériser cette phase dans le but d'une utilisation pour des fins biomédicales.

Le premier chapitre parle des matériaux biomédicaux avec une partie consacrée à ceux biodégradables, le deuxième consiste en une présentation des alliages Mg-Zn, le troisième est consacré à la description théorique de notre élaboration, la métallurgie des poudres, alors que le quatrième chapitre définit la corrosion et ses différents types. Après ça nous expliquons nos méthodes expérimentales, pour ensuite détailler les résultats et les interpréter avant de finaliser avec une conclusion et des perspectives.

Partie

Théorique

Chapitre I

Les matériaux biomédicaux biodégradables

1. Les matériaux biomédicaux biodégradables :

Vaisseaux artificiels, valves cardiaques, stents (Prothèse ressemblant à un ressort et glissée dans une cavité de l'organisme pour la maintenir ouverte), implants dentaires, prothèses de la hanche, os ou cartilage synthétique, cœur artificiel, broches, drains, matériaux de suture, pompes portables ou encore greffes de cellules ou de tissus... Tous ces éléments qui permettent de réparer ou de régénérer le corps humain ont en commun le fait d'être des biomatériaux. Synthétiques, vivants ou hybrides, en quelques décennies ils ont gagné tous les domaines thérapeutiques. Et aujourd'hui, la révolution appliquée à la médecine annonce des progrès majeurs dans ce domaine, avec en particulier une optimisation dans les traitements grâce à une bioingénierie de plus en plus effective.

1.1. Définition d'un biomatériau :

Un biomatériau est un matériau non vivant d'origine naturelle ou synthétique utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques. Il est clair qu'un biomatériau doit être à un moment donné dans un contact direct avec un élément du corps humain. Dans cette définition, quelque peu restrictive, sont exclus les instruments chirurgicaux et les prothèses externes, tels les membres artificiels ou telles les prothèses auditives, par tissu du corps humain, on entend non seulement les tissus de soutien tels que la peau, l'os, la dent..., mais aussi le sang, qui contient divers types de cellules (globules rouges, globules blancs) ainsi que diverses substances permettant la formation d'un caillot en cas de blessure (plaquettes, fibrine...).

1.2. Biomatiériau dans l'organisme :

Le corps humain est considéré comme un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure ($4,00 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans le plasma sanguin et $4,14 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans le liquide interstitiel) et d'oxygène dissous, suffisantes pour corroder les matériaux métalliques. De manière plus détaillée, le plasma sanguin est un liquide aux nombreux composés qui est constitué d'une solution aérée d'eau (90 % environ) et de substances organiques (glucides, lipides, protéines). Parmi ces protéines plasmatiques d'origine hépatique, on trouve l'albumine, la plus importante sur le plan quantitatif, des globulines, du fibrinogène (facteur de coagulation). On considère que les acides aminés et les protéines ont tendance à accélérer la corrosion. Le tableau 1.1 donne également la composition ionique du plasma sanguin humain chez un sujet sain. Le pH peut aussi diminuer brutalement dans des tissus fraîchement implantés (jusqu'à 5,2) et revenir à sa valeur nominale deux semaines plus tard. Dans ce cas particulier, aucune corrosion sensible du biomatiériau n'a été observée. La prise de médicaments peut également avoir une incidence sur la variation du pH. Dans le milieu salivaire, les conditions sont encore plus sévères pour les implants dentaires puisqu'il contient davantage de soufre; ce qui le rend plus corrosif.

Tableau 1.1. Composition chimique du plasma sanguin humain [2].

Ions	Concentration (mMol.L ⁻¹)
Na ⁺	142,0
K ⁺	5
Mg ²⁺	1,5
Ca ²⁺	2,5
Cl ⁻	103,0
HCO ₃ ⁻	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5

Lors de l'implantation d'un biomatériau dans un organisme, le problème de sa biosécurité et de sa pérennité se pose alors [9].

Globalement, les influences de l'environnement cellulaire sur les implants sont : de nature physico-chimique, ces réactions se déroulent durant les premières secondes ou minutes de contact à l'interface biomatériau/ tissu (bioadhésion, biofilms); des influences à long terme, qui durent plusieurs mois ou années et peuvent engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissus par des contraintes mécaniques à l'interface, ou l'endommagement de cellules par des ions toxiques libérés par biocorrosion; aussi, il y'a des conditions à l'interface biomatériau/ tissu, variant au cours du temps suite à des modifications du matériau au cours de la durée de l'implantation, par exemple suite à de la biocorrosion, de la fatigue ou de la transition de phase; ainsi que des effets à distance provoqués par des particules détachées par des mécanismes chimiques ou tribologiques; ces particules sont réparties dans tout l'organisme par l'intermédiaire des fluides corporels (métallose, thrombose, allergies, intoxications, paralysies).

Alors 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 de la douleur. Il faut 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. Par exemple 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 provoqués par le biomatériau.
- La cancérogénicité qui est une réponse du corps à long terme à l'implant [10].

1.3. Biocompatibilité et biofonctionnalité :

Un biomatériau doit correspondre à un cahier des charges très précis et ce selon le milieu d'implantation car les propriétés requises ne sont pas les mêmes.

Dans ce cahier des charges, la résistance à la corrosion et la réponse biologique favorable vont être réunies sous le terme de « biocompatibilité », critère primordial et essentiel. Pour compléter la définition de la biocompatibilité, celle-ci englobe également l'absence de réactions immunitaires de divers types (allergiques, toxiques, mutagènes, cancérogènes, encapsulation). D'autres notions peuvent aussi être considérées : un biomatériau devra également être « biocompétent » soit avoir une certaine capacité à supporter les contraintes mécaniques qu'il est supposé subir.

Entre autres, la biocompatibilité chimique fait référence au matériau de l'implant qui doit posséder des qualités biologiques en se basant spécifiquement sur son activité chimique dans le milieu en question. Comme déjà dit, le corps humain est un milieu se distinguant d'une agressivité corrosive. La caractérisation de la biocompatibilité chimique d'un matériau consiste à évaluer sa tenue à la corrosion, ainsi que la toxicité des produits relégués dans le corps. Steinmann a établi une classification en fonction de la toxicité de plusieurs éléments métalliques et alliages utilisés pour les implants. Cette classification est réalisée à partir d'une étude de biocompatibilité en relation avec la résistance de polarisation.

Trois catégories ont ainsi pu être définies : des éléments toxiques qui libèrent des ions provoquant une réaction immunitaire (allergie, inflammation, nécrose, rejet) ; c'est le cas notamment du vanadium et du nickel.; des éléments susceptibles d'engendrer une réaction d'encapsulation par le milieu hôte; ces éléments (ou matériaux), parmi lesquels se trouvent les aciers inoxydables, entraînent la formation d'une couche fibreuse à l'interface implant/os qui isole le matériau du milieu vivant ; cette couche fibreuse présente l'inconvénient majeur de n'avoir aucune tenue mécanique en cisaillement, ce qui provoque à moyen terme, des problèmes de stabilité mécanique des matériaux implantés, la dernière catégorie, celle qui suscite le plus d'intérêt, est constituée par les métaux compatibles ; elle regroupe les candidats potentiels au développement de matériaux à biocompatibilité optimisée ;

On peut aussi citer La biocompatibilité mécanique, liée à la mise en charge de l'implant, elle conditionne sa pérennité en faisant intervenir la structure prothétique et ses caractéristiques mécaniques. La réussite de la pose d'un implant est étroitement liée au phénomène d'ostéointégration qui intervient lors de l'adaptation du tissu osseux à la présence de l'implant par l'intermédiaire des mécanismes de remodelage osseux. Les

facteurs hormonaux, certains facteurs de croissance et les contraintes mécaniques locales, sont les régulateurs les plus influents de l'activité des cellules osseuses [9].

Biocompatibilité et biocompétence sont regroupées sous le terme de biofonctionnalité, ou aptitude d'un matériau (ou d'un matériel) à remplir la fonction attendue pendant la durée prévue.

Ces notions sont importantes à considérer car la biofonctionnalisation des surfaces en contact avec un milieu vivant est une des clés explorées actuellement pour la corrosion et l'anticorrosion des biomatériaux et pour une meilleure intégration aux systèmes vivants. Plusieurs méthodes sont possibles telle la modification de la morphologie et de la rugosité de surface, des immobilisations de protéines, enzymes ou peptides toujours en surface (méthodes biochimiques) ainsi que des modifications de l'énergie de surface.

La plupart des biomatériaux ne sont pas, à l'origine, conçus pour les applications médicales et sont issus d'autres applications reposant sur des technologies non spécifiques. Ils diffèrent donc peu en ce qui concerne leur structure et leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques par rapport aux matériaux utilisés pour des applications industrielles (chimie, aéronautique, etc.). En revanche, ils sont souvent optimisés ou modifiés pour l'usage thérapeutique (biofonctionnalisation).

1.4. Comportement de biomatériaux en milieux physiologiques naturels :

Tableau 1.2. Les principaux problèmes des biomatériaux en milieux physiologiques naturels [2].

Classe de matériaux	Principaux problèmes
Métaux et alliages métalliques	Corrosion électrochimique et durabilité, mécanisme de dégradation non électrochimique incluant des interaction protéine/métal, réactions immunitaires et d'hypersensibilité, adaptation des propriétés mécaniques, propriétés de frottement et problèmes de débris.
Céramiques	Mécanismes de dégradation et durabilité, résistance à la fissuration, activité de la surface, adhésion des protéines ou des cellules en surface.
Polymères et matière molle	Instabilité au rayonnement gamma (stérilisation), vieillissement physique et chimique, stabilité hydrolytique, effets des enzymes.

D'un point de vue de leur dégradation dans le corps humain, et compte tenu de la multitude des biomatériaux et de leurs applications, la plupart des problèmes rencontrés (et souvent encore mal compris et résolus, car ils peuvent entrer en synergie ou compétition) sont multiples et variés, le tableau répertorie les principaux dommages avérés par retour clinique.

Globalement, il apparaît que la dégradation des caractéristiques d'un biomatériau dans son milieu biologique peut se traduire par, soit une altération de sa biosécurité, par exemple une libération de composants aux effets néfastes), soit par une altération de sa biosécurité. De manière plus détaillée, pendant qu'il est en service dans l'organisme, il peut subir une dégradation liée à sa fonction.

La fonction crée des contraintes essentiellement mécaniques qui peuvent entraîner : des érosions, de la fatigue, des ruptures en service.

La fonction génère aussi des conditions biologiques spécifiques qui engendrent : des bioadhésions de cellules ou de bactéries propres au milieu dans lequel le biomatériau est en service, des altérations de la biofonctionnalité et de la biosécurité résultant de ces adhésions non désirées.

Si le biomatériau est conçu pour provoquer son élimination ou libérer des substances (dégradation intentionnelle ou biodégradation programmée), il est donc mis en service pour une durée limitée pendant laquelle il doit créer des conditions favorables à la croissance des tissus avec résorption progressive du biomatériau et fournir une contention temporaire ne nécessitant pas de réintervention. C'est donc les multiples facettes de la biodégradation mises en jeu dans le domaine biomédical.

Les métaux sont les plus largement utilisés pour les implants. Cela va des simples fils, vis, plaques pour la réduction des fractures aux prothèses articulaires pour hanche, genoux, épaule, doigts ou coude. De plus ils sont également largement employés en chirurgie maxillo-faciale et chirurgie cardiovasculaire. Dans le domaine orthopédique, les métaux sont populaires en premier lieu à cause de leur facilité à supporter des charges significatives, à résister à la fatigue et à encaisser la déformation plastique avant rupture. Ils peuvent se présenter sous forme d'amalgames en orthodontie. La durée de vie d'un implant est limitée par ses propriétés de surface, bien souvent l'endommagement démarre en surface. La corrosion de tels matériaux est donc un problème de première importance. Une des conséquences, le relargage cationique qui peut en découler et provoquer une métallose pouvant engendrer des allergies, réactions tissulaires chroniques et même des embolies dans les cas les plus sensibles [2].

1.5. Intérêt des matériaux biodégradables:

Dans la plupart des applications, les biomatériaux métalliques traditionnels à haute résistance à la corrosion, tels que les alliages de titane, les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome et le tantale sont généralement utilisés comme implants permanents chez les patients [11,12]. Paradoxalement, la fonction de l'implant est temporaire et devient

inutile après la récupération complète du site traité. Au contraire, une présence permanente pourrait entraîner des effets indésirables. Par exemple, les ions métalliques peuvent être libérés de l'implant à cause des défauts dans le film d'oxyde de surface, entraînant finalement une fracture de l'implant. Dans d'autres cas, une réponse inflammatoire chronique contre l'implant peut compromettre la fonction thérapeutique du dispositif. Ainsi, une seconde opération peut être souhaitable, voire nécessaire pour extraire l'implant, ce qui pourrait causer des blessures et des dépenses supplémentaires [11,13,14,15].

Les métaux biodégradables représentent une approche alternative aux traitements traditionnels [13,16]. Ils devraient garantir l'intégrité mécanique au cours de la phase critique de guérison des tissus, se corroder graduellement et inoffensivement *in vivo*, puis se dissoudre complètement après avoir accompli leur mission et éventuellement être bénéfique [16].

1.6. Application matériau biodégradable :

Ces matériaux sont idéals comme implants de fixation pour os fracturé, sous forme de vis, plaques et clous qui ont des fonctions temporaires, de même pour les « stents » [18].

Un os cassé doit être soigneusement stabilisé et supporté jusqu'à ce qu'il soit assez fort pour supporter le poids et le mouvement du corps. Au cours d'une procédure chirurgicale pour soigner une fracture, les fragments d'os sont d'abord repositionnés dans leur alignement normal puis maintenus ensemble avec des implants spéciaux, tels que des plaques, des vis, des clous, voire des fils. Ainsi leur présence après la guérison ne sont plus utiles, il se peut même qu'elles soient nocives pour le corps humain [17].

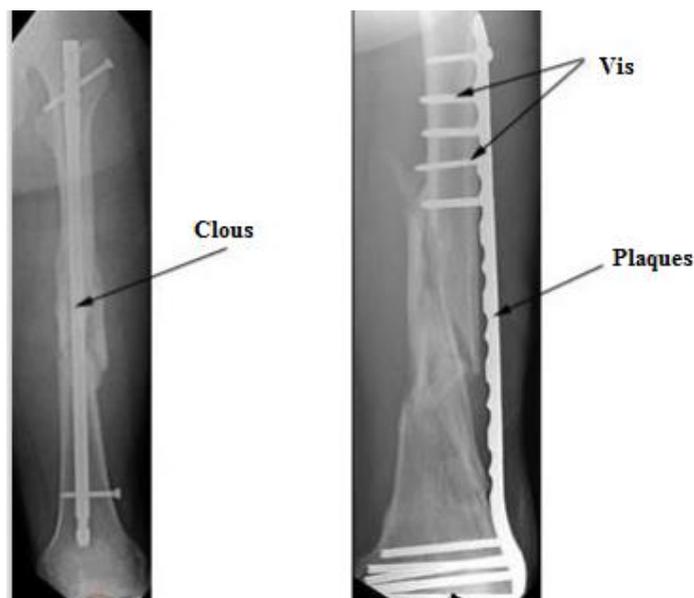


Figure 1.1. (À gauche) Cette radiographie montre une fracture du fémur cicatrisée traitée avec un clou intramédullaire. (À droite) Dans cette radiographie, la fracture du fémur a été traitée avec des plaques et des vis [17].

Un stent, populairement appelé « ressort », est un petit tube métallique que l'on introduit dans une artère afin de faciliter la circulation sanguine. Il est surtout utilisé au cours des angioplasties pour traiter une sténose (rétrécissement d'une artère). L'implantation d'un stent peut réduire la resténose consécutive à l'angioplastie en utilisant son effet d'échafaudage et en empêchant le rétrécissement du lumen résultant d'un remodelage pathologique [19]. Cependant, les implants métalliques permanents présentent des inconvénients spécifiques qui limitent leur utilisation. Ces inconvénients incluent le dysfonctionnement endothélial à long terme, la réendothélialisation retardée, la thrombogénicité, l'irritation physique permanente, les réactions inflammatoires locales chroniques, les discordances dans le comportement mécanique entre les vaisseaux à stents et sans stents, l'incapacité à s'adapter à la croissance des vaisseaux chez les jeunes patients est désavantageuses pour la revascularisation chirurgicale ultérieure [20].

Puisque l'effet principal de l'implantation de l'endoprothèse est fourni par son effet d'échafaudage, il est nécessaire qu'elle dure 6 à 12 mois pendant lesquels le remodelage artériel et la cicatrisation sont atteints. Après cette période, la présence d'une endoprothèse dans le corps ne peut avoir aucun effet bénéfique. Ainsi, le développement de stents biodégradables, capables de remplir la mission et de se dissoudre, est une approche assez intéressante [19-21].

1.7. Matériaux biodégradables utilisés :

Au cours de la dernière décennie, le fer et le magnésium, purs et alliés, ont été largement étudiés en tant que métaux biodégradables pour des applications médicales [19,22].

Cependant, une vaste expérience de ces systèmes matériels a révélé des limites critiques en termes de leur aptitude à des applications cliniques [12, 23, 24]. Par exemple, le taux de corrosion du fer et de ses alliages sont généralement sensiblement inférieurs aux besoins cliniques, produisant des problèmes similaires à implants permanents [19, 23 25, 26]. Leurs produits de corrosion ne semblent pas être excrétés ou métabolisés à un rythme satisfaisant, mais tendent plutôt à s'accumuler et repousser les cellules voisines et les matrices biologiques, au lieu de leur permettre de s'intégrer autour et dans leurs empreintes originales. [27]. Actuellement, les implants biodégradables sont principalement constitués de polymères, [28] tels que l'acide poly-L-lactique. [29] Cependant, ces implants à base de polymère ont généralement une résistance mécanique insatisfaisante.

Comparé à un implant permanent traditionnel, un matériau biodégradable ne doit en aucun cas provoquer d'irritation physique permanente ou d'inconfort inflammatoire chronique.

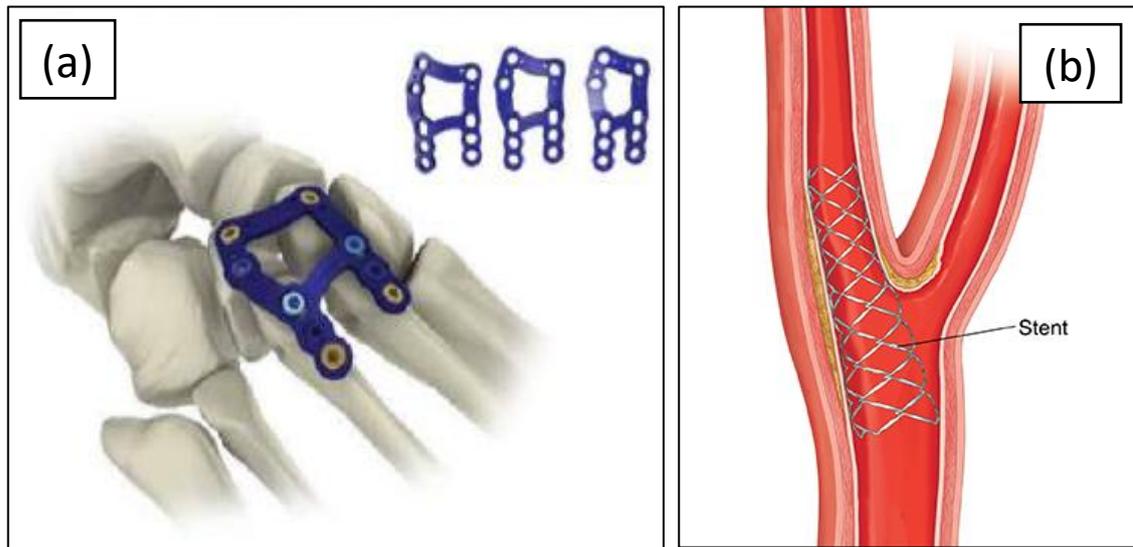


Figure 1.2. Exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchorage et leurs vis de fixations, (b) stents cardiovasculaires.

Chapitre 2

Les alliages Mg-Zn comme matériaux biomédicales biodégradables

2. Les alliages Mg-Zn comme matériaux biomédicaux biodégradables :

2.1. Introduction :

En raison de leur très faible potentiel de corrosion, le magnésium et ses alliages sont sensibles à la dissolution dans des solutions aqueuses, particulièrement dans les électrolytes contenant des ions chlorure [30,31]. En constatant les propriétés propres des alliages de magnésium, ces dernières années, les ingénieurs de biomatériaux se sont intéressés au développement des dispositifs médicaux biodégradables basés sur le magnésium [32,33].

Les alliages de magnésium ont des propriétés mécaniques proches de celles de l'os humain et ont tendance à se corroder dans les valeurs de pH de 7,4 à 7,6 ainsi que dans les systèmes physiologiques contenant un haut degré de chlorure [34,35]. Ces caractéristiques fascinantes ont attiré beaucoup d'attention en ce qui concerne les implants biodégradables en orthopédie. Toutefois, les principaux obstacles à l'utilisation clinique de matériaux à base de Mg sont le taux de sa dégradation très rapide [36,37]. Par conséquent, afin de rendre l'utilisation de matériaux à base de Mg faisable pour l'implantation en orthopédie, leur résistance à la corrosion doit être améliorée.

2.2. Le magnésium :

Le magnésium a été découvert par Sir Humphrey en 1808, mais il a fallu une centaine d'années avant que se développe une réelle demande pour le magnésium. Les utilisations du magnésium comme un matériau de construction ont été très peu, principalement utilisée comme élément d'alliage dans les alliages d'aluminium. Ou d'autres utilisations mineures, telle que désoxydant d'acier, produits chimiques et pyrotechnie, mais rarement en utilisations structurelles [38].

Le magnésium est considéré comme un métal alcalino-terreux. On le trouve dans le groupe 2 et la période 3 du tableau périodique. Il a donc une structure électronique similaire à Be, Ca, Sr, Ba et Rd.

Le magnésium est le sixième élément plus abondant dans la croûte terrestre, soit 2,7 % de la croûte terrestre [39]. Après le lithium c'est le plus léger des métaux puisqu'il a une densité d'environ 1,74 g/cm³, ce qui représente un quart de la densité de l'acier et deux tiers de celle de l'aluminium [40-41].



Figure 2.1. Bloc de Magnésium.

2.2.1. Propriétés du magnésium :

Tableau 2.1. Les propriétés du magnésium [38,42].

Numéro atomique	12
Masse atomique (g)	24.3050
Structure cristalline	Hexagonale compacte a = 3.2092 Å° c = 5.2105 Å°
Densité (g.cm-3)	à 20°C : 1.738 à 650°C : 1.65
Point de fusion (°C)	650
Point d'ébullition (°C)	1090
Sur la fusion, il y a une augmentation du volume de 4,2 %.	
ses propriétés mécaniques sont assez faibles c'est pourquoi on l'utilise sous forme d'alliages	

2.2.2. Application médicale :

Les alliages de magnésium ont été introduits comme biomatériaux orthopédiques dans la première moitié du siècle dernier [43]. Toutefois, en raison de leur faible résistance à la corrosion, une grande quantité d'hydrogène s'accumule autour de l'implant au cours du processus de corrosion in vivo, limitant l'utilisation de matériaux à base de magnésium comme biomatériaux. Malgré cela, le magnésium possède encore de nombreuses caractéristiques attrayantes qui rend les matériaux à base de magnésium des candidats potentiels comme implants dans certaines applications dans le secteur médical [42].

Le magnésium a une densité beaucoup plus faible que d'autres matériaux d'implant (tableau 1.3). Il a également une plus grande ténacité à la rupture par rapport à l'hydroxyapatite. En outre, comme indiqué dans le tableau 2.2, son élasticité et les valeurs de sa résistance à la compression sont bien plus comparables à ceux des os naturels que les matériaux couramment utilisés comme implants [44].

Tableau 2.2. Propriétés des différents matériaux biodégradables [44].

Matériaux	Densité (g/cm ³)	Ténacité (MPa m ^{1/2})	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la compression (MPa)
Os humain	1.8 – 2.1	3 – 6	3 – 20	130 – 180
Alliages de Ti	4.4 – 4.5	55 – 115	110 – 117	758 – 1117
Alliages Co-Cr	8.3 – 9.2	-	230	450 – 1000
Acier inoxydable	7.9 – 8.1	50 – 200	189 – 205	170 – 310
Magnésium	1.74 – 2.0	15 – 40	41 – 45	65 – 100
Hydroxyapatite	3.1	0.7	73 - 117	600

Le magnésium a une bonne biocompatibilité et il est biodégradable dans le milieu liquide du corps humain, éliminant ainsi le besoin d'une autre opération pour retirer l'implant. Cela fait des alliages de magnésium des matériaux prometteurs comme implant biodégradable [44,45]. Ces dernières années, beaucoup de recherches sont faites afin de surmonter les problèmes de corrosion qui limitent l'utilisation de matériaux à base de magnésium dans le domaine de l'orthopédie, des recherches essentiellement concentrées sur l'utilisation de différents éléments d'alliage et l'élaboration de revêtements protecteurs sur ces alliages [44].

2.2.3. Le magnésium dans le corps humain :

Le magnésium (Mg) est le quatrième minéral le plus abondant dans le corps humain et est également essentiel pour une bonne santé. Dans le corps humain, environ 50 % de Mg se trouve dans les os, 49 % se trouve dans les cellules des tissus du corps et des organes, et seulement 1 % existe dans le sang, un taux qui reste relativement constant et qui est très important pour la fonction du sang. Il est considéré comme jouant des centaines de rôles dans le système nerveux, la fonction musculaire, le renforcement osseux ainsi que quelques implications importantes dans l'organisme, avec, entre autres, le réglage de la relaxation et de la contraction des muscles, la production de protéines et même la production et transport d'énergie dans tout le corps. Selon des recherches antérieures, ceux qui buvaient de l'eau pauvre en Mg étaient plus susceptibles de contracter des maladies cardiovasculaires, cela a révélé l'important rôle du Mg dans la prévention des maladies cardiovasculaires. En outre, la teneur en Mg est considérée comme un paramètre lié à l'asthme, aux maladies rénales, diabète, hypertension et un certain nombre de maladies chroniques. Le magnésium est souvent inclus dans les aliments. L'apport journalier recommandé de magnésium diététique est de 400-420 mg/jour pour les hommes et 310-320 mg/jour chez les femmes avec des exigences plus élevées selon certains critères comme l'âge. Bien que le dosage du magnésium dans le sérum soit relativement stable, il y a toujours une chance que l'humain souffre d'une carence ou d'un excès en magnésium. Le taux de magnésium dans le sang est une condition associée à la morbidité et la mortalité, surtout chez les patients qui ont des comorbidités [46].

2.3. Le zinc :

Le zinc est considéré comme un métal pauvre. On le trouve dans le groupe 12 et la période 4 du tableau périodique. Il fait partie du « groupe du zinc », Il a donc une structure électronique similaire à Cd, Hg et Cn.

Pour les chimistes, le groupe du zinc se distingue nettement des alcalino-terreux, avec des métaux insolubles dans l'eau, ayant des points de fusion et d'ébullition assez bas, de faibles rayons ioniques, et ayant tendance à former des complexes.

Le zinc est, par certains aspects, semblable au magnésium dans la mesure où son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg^{2+} . C'est le 24^e élément le plus abondant dans l'écorce terrestre.

2.3.1. Propriétés du Zinc :

Tableau 2.3. Les propriétés du zinc [47,48].

Numéro atomique	30
Masse atomique (g)	65.37
Structure cristalline	Hexagonale compacte a = 3.2092 Å° c = 5.2105 Å°
Densité (g.cm-3)	à 20°C : 7.14 à 419.5°C : 6.83
Point de fusion (°C)	419.4
Point d'ébullition (°C)	907
Zinc a une structure cristalline hexagonale qui ne peuvent pas être modifiée.	
Le zinc est un métal relativement dense à 7,14 g/ml, et a un bas point de fusion.	
Ses propriétés mécaniques sont pauvres	

2.3.2. Le zinc dans le corps humain :

Le zinc, avec une densité d'environ 7,14 g/cm³, est l'un des éléments métalliques essentiels et les plus abondants dans le corps humain, il est important pour plus de 300 enzymes différentes. Biologiquement parlant, il est essentiel pour le métabolisme cellulaire, le support des protéines, la synthèse d'ADN ainsi que les sens du goût et de l'odorat. Pour les adultes, l'apport nutritionnel recommandé du Zn est environ 10 à 15 mg/jour, des quantités plus importantes sont souvent considérées comme relativement non toxique ; près de 100 mg/jour peuvent être tolérés pendant un certain temps [46].

2.4. L'alliage Mg-Zn :

Le zinc, comme élément d'alliage dans les alliages de magnésium peut améliorer la ductilité et la déformabilité. En outre, l'introduction de Zn dans ces alliages peut augmenter la résistance à la traction et la dureté à travers un mécanisme de durcissement par solution solide, ainsi que le durcissement par vieillissement. L'élément Zn peut également diminuer certaines impuretés comme le fer et le nickel, ce qui améliore les propriétés de résistance à la corrosion.

Le diagramme de phase binaire est illustré à la Figure 2.2. Selon le schéma, on voit que la solubilité solide maximale du Zn dans l'Mg est d'environ 6,2% massique à la température eutectique de 341°C. Au cours des dernières décennies, trois groupes d'alliages Zn-Mg pour différentes applications ont été rapportés.

Le premier groupe comprend les alliages contenant moins de 6% en Zn, qui est inférieure à la limite de solubilité. Beaucoup d'alliages binaire Mg-Zn avec différentes proportions

se sont distinguées, tels que Mg-0.5Zn, Mg-1Zn, Mg-1.5Zn, Mg-2Zn, Mg-3Zn, Mg-4Zn, Mg-5Zn, Mg-6Zn. La microstructure de ces alliages consiste principalement en solution solide α -Mg, ce qui améliore l'aptitude au formage et usinage à des températures élevées. Ainsi, les alliages à bas contenus en Zn peuvent être usinés dans leur forme finale à chaud.

Le deuxième groupe d'alliages à base de Zn-Mg a une composition chimique qui est proche du point eutectique dans le système Zn-Mg, présentant une grande capacité de formation amorphe. Les alliages de ce groupe peuvent se former facilement dans une structure amorphe, lorsqu'il y'a refroidissement rapide.

Le troisième groupe représente les alliages à base de zinc, ou la concentration en Mg est limitée [46].

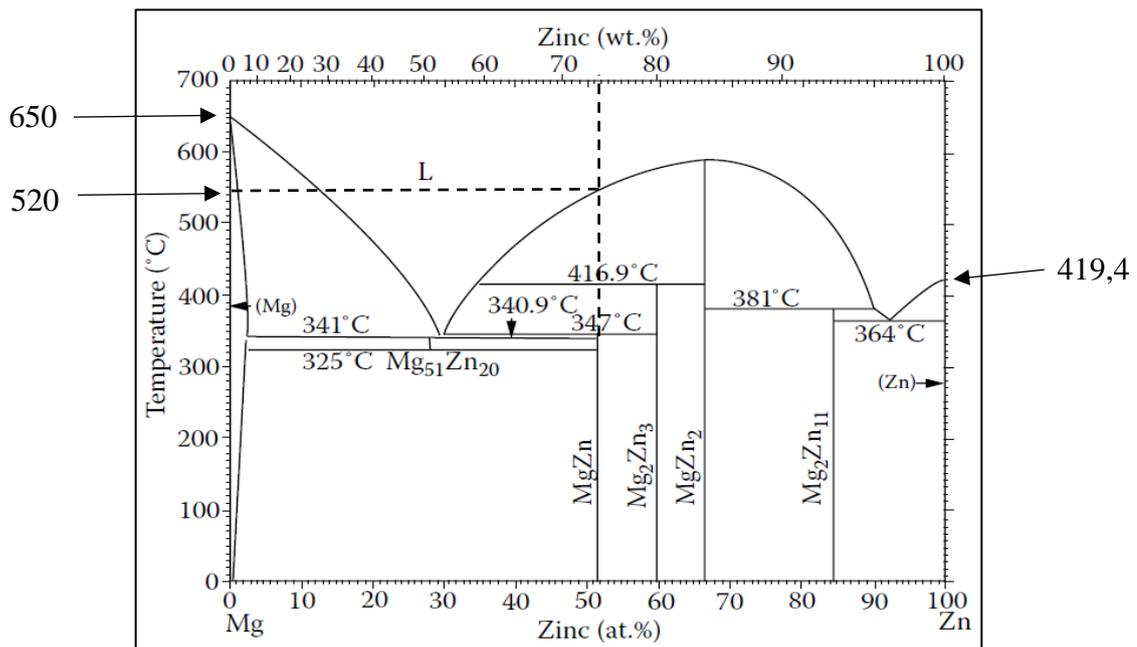


Figure 2.2. Diagramme de phase binaire des alliages Mg-Zn [46].

2.4.1. La dégradation de l'alliage Mg-Zn dans le corps humain :

Le comportement de la corrosion des alliages Mg-Zn dépend fortement du contenu de Zn et de la distribution de la phase Mg-Zn. Le potentiel standard de Zn est -0.762 V, qui est nettement plus noble que Mg (-2.37 V). En outre, Zn est caractérisée par un potentiel relativement élevé en hydrogénation, et l'ajout de Zn en alliages Mg peut augmenter ce potentiel. Ainsi, l'ajout de zinc peut améliorer la résistance à la corrosion des alliages Mg. En revanche, la répartition des précipités Mg-Zn entraîne la corrosion microgalvanique et donc une augmentation du taux de corrosion de ces alliages. Aussi, les produits de la corrosion des alliages binaires Mg-Zn sont trop faibles à la surface pour protéger de la corrosion [46].

Chapitre 3

La métallurgie des poudres

3. Métallurgie des poudres :

3.1. Caractéristiques des poudres :

La taille et la forme des poudres sont deux caractéristiques primordiales dans la métallurgie des poudres. Ces propriétés sont d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage et par frittage. En effet, les particules de la forme irrégulière permettent une très bonne compressibilité. Cependant, la coulabilité et la densité libre sont réduites. À l'opposé, les particules de la forme sphérique donnent une très faible compressibilité [49].

La forme des particules influe sur le remplissage, la coulabilité et la compressibilité des poudres. Elle fournit des informations sur la fabrication de la poudre, et aide à prévoir les procédures à utiliser et leurs paramètres. Comme il est difficile de quantifier la forme des particules, des descriptifs qualitatifs sont souvent utilisés pour nous rapprocher le concept de la forme.

La figure 3.1 donne un aperçu des formes de particules et montre les descriptifs qualitatifs appropriés. La forme des particules varie avec la taille et la technique d'obtention des poudres. L'indice de description le plus simple est le rapport d'aspect, défini comme étant le diamètre maximal de particules, divisée par le diamètre minimal des particules mais n'est pas toujours significative [50].

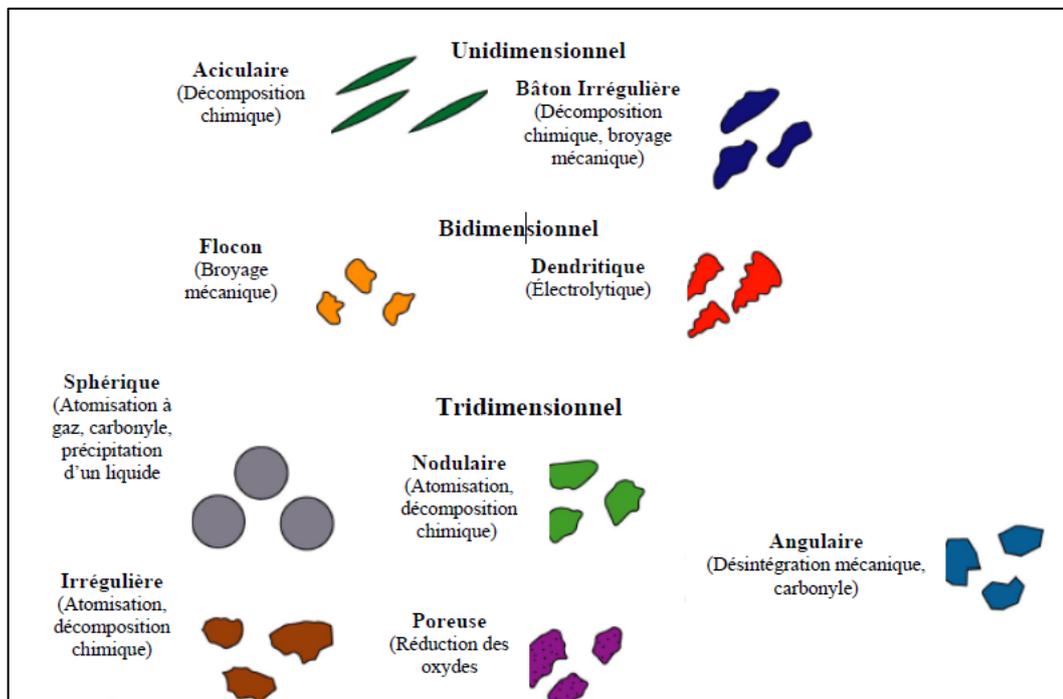


Figure 3.1. Principales formes des particules observées ainsi que leur procédé d'élaboration [50].

3.2. Compactage :

3.2.1. Introduction :

Le compactage permet de mettre en contact les particules pour favoriser leur frittage ultérieur et d'obtenir un comprimé dont la forme et les dimensions sont proches de celles de la pièce finie.

Dans la plupart des applications de la MDP, des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage pour atteindre les propriétés désirées. La compression a pour but l'obtention d'un objet de forme et de dimensions déterminées appelées généralement comprimé. [51].

On sait qu'il est possible d'améliorer la compressibilité des poudres qui se comportent mal à la compression, en leurs ajoutant des liants organiques comme la résine artificielle; l'acétone ; solutions de camphre ou de paraffine dans l'éther. Ces additions se vaporisent la plupart du temps pendant le frittage. [52]

Le mélange et la lubrification sont les opérations les plus importantes avant le compactage des poudres. Le mélange est nécessaire pour assurer une répartition uniforme et une meilleure lubrification des particules de poudre, il s'effectue en général dans des mélangeurs à double cône. Le frottement est diminué par la lubrification, qui facilite l'éjection du comprimé et améliore la densification. Les lubrifiants sont solides ou liquides, les plus utilisés sont l'acide stérique, les stéarates métalliques ou les résines synthétiques. [51,52]

Le compactage est l'étape durant laquelle la majeure partie de densification a lieu. Le comprimé doit avoir une résistance telle qu'il puisse être éjecté et manipulé sans risque de cassure. Cette résistance dépend de la pression appliquée et du type de poudre.

3.2.2. Mécanismes de compactage :

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes [52] :

- ✓ Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les ponts inter particules sont partiellement éliminés.
- ✓ Dans le stade secondaire, les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement sous l'effet d'une grande pression, les zones de contact deviennent aplaties et donc le soudage à froid des particules sous l'effort de cisaillement contribue à la cohésion de l'aggloméré. Pendant la déformation plastique, la poudre durcit par écrouissage ce qui diminue la poursuite de la déformation sous la contrainte et rend difficile la compression ultérieure.
- ✓ Le troisième stade s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage ce qui conduit souvent à la fissuration des comprimés durant l'éjection. Ce stade est atteint aux hautes pressions.

La pression de compactage à une grande influence sur le processus de densification, particulièrement elle influe sur la densité relative des comprimés obtenus après compactage à froid comme il est montré sur la figure 3.2.

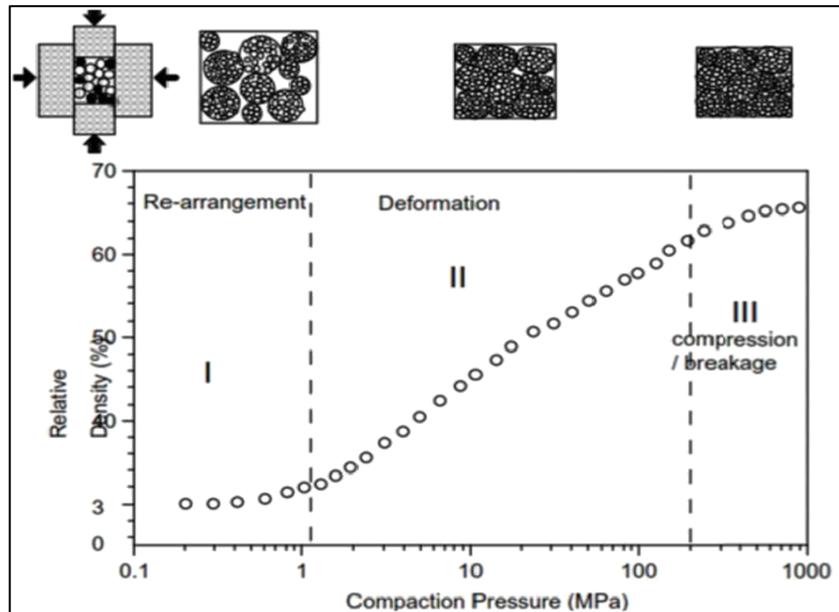


Figure 3.2. Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés [53].

3.2.3. Distribution de la contrainte et de la densité :

Il faut remarquer qu’il existe une grande différence entre la transmission de la pression dans un liquide et dans une colonne de particules de poudres. Si le liquide est soumis à une pression hydrostatique dans une enceinte fermée, la pression est transmise relativement à toutes les surfaces quelque soit la forme du récipient. Par contre, lorsqu’on applique une pression sur une colonne de poudre emprisonnée dans une enceinte, celle-ci évolue principalement dans la direction de la compression.

Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité a vert.

- ✓ Pour de basses pressions, M. Yu. Balshin [54] propose la relation suivante :

$$\ln P = A.V_p + B..... (1)$$

Où : P : la pression appliquée ; V : le volume relatif de la poudre ; A et B : des constantes.

- ✓ Une deuxième relation pour les hautes pressions, est proposée par R.W Heckel [55], elle s’exprime comme suit :

$$P = \frac{1}{K} [\ln \left(\frac{1}{1-d} \right) + B] (2)$$

Où d : la densité du comprimé ; P : la pression appliquée ; K et B : des constants déterminés graphiquement à partir d’une courbe.

3.2.4. Densité de l'aggloméré en fonction de la pression :

La compression a un effet direct sur le compactage. Selon Heckel, la densité du comprimé augmente avec la pression appliquée, d'après l'équation suivante :

$$\ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_a} = -KP \dots \dots \dots (3)$$

Où ε : est la porosité fractionnelle. ε_a : est la porosité apparente au début de la compression. P : est la pression appliquée. K : est une constante de proportionnalité.

Mais cette équation ne tient pas compte des mécanismes de compression tels que le réarrangement des particules. C'est ainsi qu'elle a été modifiée comme suit [56] :

$$\ln \varepsilon = B - K_1 P - K_2 P \dots \dots \dots (4)$$

Où K_1 et K_2 sont des constantes caractéristiques des mécanismes de densification. B est le facteur relatif aux réarrangements.

3.2.5. Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité :

Le manque d'uniformité structurale du comprimé favorise la création des pores qui favorisent la formation de fissures et de larges gradients de densité et réduisent dès lors, la résistance du comprimé.

La résistance de l'aggloméré varie avec la densité selon [56] :

$$R = C \cdot R_0 \cdot f(D) \dots \dots \dots (5)$$

Où C : est une constante ; R_0 : est la résistance du matériau dense ; $f(D)$: est une fonction de la densité.

Dans la plupart des cas, nous avons :

$$R = C \cdot R_0 \cdot D^m, \text{ avec } m > 1 \dots \dots (6)$$

3.2.6. Influence des caractéristiques de la poudre :

La taille des grains a un effet important sur le frottement interparticules, la taille des pores et l'empilement. Les poudres grossières et lisses présentent en général, une meilleure densification durant le compactage. Par contre, les poudres fines qui sont caractérisées par un frottement élevé rendent la compression difficile à de hautes densités.

3.2.7. Le compactage axial à simple et à double action :

Cette opération consiste à appliquer une pression verticale ou horizontale à la poudre à travers un ensemble de poinçons qui à leurs tours mobilisent une pression latérale perpendiculaire à l'axe de la matrice. Si l'un des poinçons est fixe, l'autre est mobile, ce compactage est appelé: compactage à simple action. Si tous les poinçons sont mobiles, ce compactage est appelé: compactage à double ou multi-action.

Généralement les comprimés produits ont une densité entre 85% à 90%. Le plus grand avantage du compactage en matrice rigide est que des pièces de géométrie assez compliquée peuvent être produites à des tolérances assez précises avec des vitesses de production assez grandes.

Cependant, des problèmes existent pendant l'utilisation de cette technique, ils sont causés par le frottement entre la poudre et la surface latérale des matrices, ce qui engendre dans les comprimés des régions de haute et de basse densité d'après les mouvements relatifs des poinçons les uns par rapport aux autres.

Avant le compactage des poudres dans des matrices rigides, la plupart des poudres métalliques sont mélangées avec des lubrifiants [57]. Cependant le rôle du lubrifiant est d'abord de limiter les frottements entre la poudre et l'outillage et entre les particules eux même. La lubrification peut être assurée à l'aide de systèmes intégrés directement à l'outillage, mais le plus souvent on préfère l'utilisation d'une poudre prélubrifiée qui assure ce rôle. Lors de la compression, l'emploi de tels mélanges facilite la transmission des efforts, et l'éjection des pièces.

Le lubrifiant n'a cependant pas qu'un rôle positif dans l'ensemble du procédé. Il présente l'inconvénient de limiter la densification sous forte charge, de laisser des vides lors de son élimination au frittage, de produire, au moment du frittage, les résidus qui polluent les fours et leurs atmosphères, c'est pour cela qu'un lubrifiant sera toujours employé en faible pourcentage afin d'augmenter la durée de vie des équipements et d'obtenir des pièces de bonnes caractéristiques mécaniques [52].

3.3. Frittage :

3.3.1. Introduction

Le frittage est l'opération de traitement thermique effectué sous atmosphère de protection qui permet une liaison intime physico-chimique entre les grains de poudre agglomérés au préalable ou libres dans un moule. Sous l'influence combinée de la température et du temps le produit aggloméré devient un matériau cohérent plus ou moins compact. La température de frittage est inférieure au point de fusion de la phase la moins fusible de telle sorte que le produit au cours du frittage reste totalement ou partiellement solide. Cette évolution entraîne une diminution importante de la porosité initiale de système, et une modification de certaines de ces propriétés dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale de ce système

Il existe deux types de frittage:

- ✓ Le premier est décrit comme le frittage à l'état solide et s'effectue à une température telle qu'il n'y ait fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération de frittage ;
- ✓ Le second type, connu sous le vocable de frittage en phase liquide, où l'un des constituants, au moins, est en phase liquide et un autre au moins reste en phase solide. Il se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux, dont l'un est à bas point de fusion. La température de frittage est supérieure à la

température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération [58].

3.3.2. Stades de frittage :

Durant le frittage, on distingue trois stades pour l'évolution microstructurale, comme schématisé sur la figure 3.3.

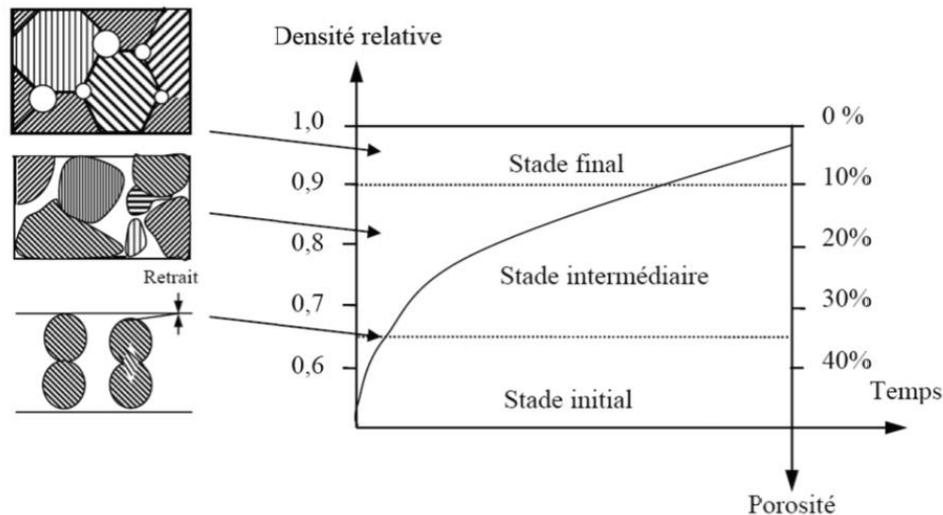


Figure 3.3. Evolution de la porosité au cours du frittage [59].

3.3.2.1. Le premier Stade

Le premier stade correspond à la formation et à la croissance des ponts. Au fur à mesure que les ponts grossissent, les gradients de courbure à la surface diminuent.

La structure des pores est ouverte et ils sont totalement interconnectés. La force motrice durant ce stade est le gradient de concentration en lacune au niveau du cou qui guide le transport de matière.

3.3.2.2. Le deuxième stade

Ce stade est caractérisé simultanément par l'arrondissement des pores, la densification et la croissance des grains. La structure des pores devient plus régulière mais reste interconnectée. Initialement les pores sont localisés à l'intersection des joints de grains, avec une géométrie très irrégulière, qui avec le temps se rapproche de la forme cylindrique.

Durant le frittage l'intersection entre les pores et joints de grains peut prendre deux formes:

Les pores peuvent être entraînés par les joints de grains durant le grossissement du grain; Les joints de grains peuvent se séparer des pores, les laissant isolés à l'intérieur du grain.

3.3.2.3. Le troisième stade :

Ce dernier est un processus lent où les pores auparavant de forme cylindrique, s'effondrent pour former des pores complètement sphériques, rétrécissent au fur à mesure par transfert de matière depuis les joints de grains et depuis le cœur des grains.

La migration des joints de grains peut alors entraîner une croissance de grains et éventuellement une séparation des pores et des joints de grains. La cinétique de densification à ce moment peut être considérée comme étant négligeable, car les derniers pores s'éliminent doucement avec le temps à cause de l'énergie motrice restante très faible [52,61].

3.3.3. Mécanismes de frittage :

Les différents mécanismes de frittage (figure 3.3.) permettant du transport de matière mise en jeu pour obtenir un matériau dense sont :

- ✓ L'écoulement visqueux ou plastique ;
- ✓ Le transport de matière en phase vapeur (évaporation - condensation) ;
- ✓ La diffusion en surface, en volume, inter granulaire et aux joints de grains.

Parmi ces différents mécanismes, quelques-uns peuvent amener à une densification du matériau et d'autres non, selon la nature du matériau, granulométrie et les conditions choisies (température, atmosphère...), l'un ou l'autre de ces mécanismes peut être privilégié et d'autres peuvent être couplés

3.3.3.1. Evaporation-condensation (ou sublimation)

Tout métal a une tension d'évaporation qui existe déjà à la température ambiante, et qui croît rapidement avec la température. Les éléments et les impuretés en phase gazeuse se transportent d'un grain à l'autre, et des parties convexes vers les parties concaves.

3.3.3.2. Diffusion superficielle

La matière peut également passer de la couche superficielle du matériau vers la surface latérale du cou. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion superficielle. L'énergie motrice provient du fait qu'il y ait un excès de lacunes au niveau du pont, alors qu'il y a un défaut au niveau de la surface des particules. Afin de diminuer l'énergie libre du système, un transfert de lacunes excédentaires s'établira depuis le pont de raccordement vers la surface voisine des particules, suivie d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces surfaces vers le cou, ici le chemin de diffusion est la surface des particules. Il se produit à une température qui est environ, en ($^{\circ}\text{C}$), les $3/10$ de la température de fusion en ($^{\circ}\text{K}$).

3.3.3.3. Diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement.

La matière peut encore passer, depuis la surface des particules loin des cous ou par l'intérieur des grains. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion en volume. L'énergie motrice provient du fait qu'il y ait un excès de lacunes au voisinage de la surface des ponts de raccordement et un défaut au voisinage de la surface des particules, loin de ces ponts. La source de matière est la surface externe des particules loin des ponts.

Il se produit à une température qui est environ, en ($^{\circ}\text{C}$), la moitié de la température de fusion en degrés ($^{\circ}\text{K}$).

3.3.3.4. Ecoulement plastique

Il se développe à haute température, car la tension critique de déformation du métal est d'autant plus faible que la température est plus élevée, et cette tension est si faible que des glissements se produisent pour des efforts du même ordre de grandeur que la tension superficielle des grains. On a donc un phénomène de fluage local, fonction du temps [61].

3.3.3.5. Mécanisme de diffusion aux joints de grains

A partir du centre de joint inter-particules (l'interface établie entre les particules), la matière peut passer à travers ce joint vers la surface externe du pont de raccordement. On parle donc de mécanisme de diffusion intergranulaires. L'énergie motrice est due à l'écart dans la concentration en lacunes des surfaces voisines au pont de raccordement par rapport au joint inter-particules. Par conséquent un flux de lacunes s'établira entre les joints inter-particules et les surfaces externes des ponts, suivit toujours d'un mouvement opposé d'atomes vers les ponts.

3.3.3.6. Mécanisme de diffusion de type Nabarro-Herring

Sous l'effet des mêmes forces motrices responsables du mécanisme de diffusion intergranulaire, la matière passe depuis l'intérieur du joint inter-particules vers la surface externe du pont, mais cette fois le chemin est le volume des particules. On parle donc de mécanisme de diffusion en volume de type Nabarro-Herring.

La figure 3.4 ci-dessous représente les différents chemins de frittage

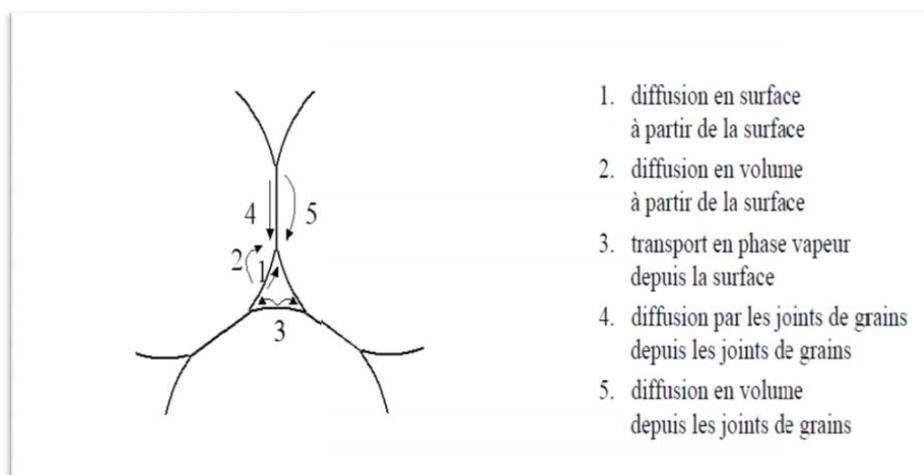


Figure 3.4. Différents chemins de frittage [61].

3.3.4. Le frittage réactif

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite la présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique. Il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure ou composition chimique différente du ou des produits initiaux [58].

3.3.5. Facteurs influençant sur le frittage

Un certain nombre de facteurs influent sur le frittage, tels que :

3.3.5.1. Le temps

Il peut s'étendre de quelques minutes à une heure et plus rarement jusqu'à plusieurs heures. C'est le facteur important pour le développement de la diffusion en volume, de la recristallisation et du grossissement des grains avec réduction de la porosité. Du point de vue des propriétés mécaniques, le temps de frittage a pour effet de modifier, à divers degrés, la limite élastique en traction, la résistance mécanique, ainsi que le pourcentage d'élongation des pièces frittées. Un temps de frittage plus long aura pour effet d'augmenter ces propriétés. De plus, plus le temps de frittage est long, plus les changements dimensionnels risquent d'être importants, jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle les changements se produisent moins rapidement.

Il est généralement recommandé d'augmenter la température de frittage, plutôt que le temps de frittage, pour obtenir des frittages plus complets [62].

3.3.5.2. La température

Elle joue un rôle important lors du frittage. En général, plus cette température est élevée, plus le frittage se produit rapidement. Elle est difficile à définir théoriquement, car elle dépend de nombreux facteurs. On admet que la température minimale de frittage à partir de laquelle le maintien durant un temps limité permet l'obtention des caractéristiques essentielles, exprimée en ($^{\circ}\text{K}$), est voisine des deux tiers ou des trois quarts de la température de fusion en ($^{\circ}\text{K}$).

3.3.5.3. L'atmosphère

L'atmosphère de frittage a comme rôle principal de brûler le lubrifiant présent dans la poudre, de réduire les oxydes et d'aider la diffusion complète et uniforme d'éléments tels que le cuivre et le carbone [63].

3.3.5.4. La densité à vert

Plus la densité à vert est faible, plus il y a de frittage et plus les changements dimensionnels sont importants. De plus, la distribution de densité dans une pièce est un facteur tout aussi important que la valeur de la densité à vert en ce qui concerne les dimensions finales des pièces soumises au frittage, une densité non-uniforme étant la cause de gauchissements des pièces et de retraits dimensionnels non uniformes [64].

Chapitre 4

Corrosion

4. Corrosion

4.1. Généralité sur la corrosion :

Les surfaces des implants métalliques sont soumises à la corrosion résultant du contact avec l'électrolyte que représente les fluides biologiques, la corrosion change non seulement la nature de la surface, mais aussi la résistance et d'autres propriétés mécaniques. En outre, les produits de corrosion peuvent être libérés dans les tissus environnants, induisant des réactions locales et générales.

Les réactions des métaux en environnement aqueux sont de nature électrochimique, impliquant le mouvement d'ions métalliques et d'électrons. L'oxydation d'un métal requiert une réaction cathodique équivalente.

4.2. Définition de la corrosion :

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ces propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Selon cette définition, La corrosion est un phénomène nuisible : elle conduit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est phénomène bienvenu, voir souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. Ainsi que le polissage électrochimique, qui permet d'obtenir une surface lisse et brillante. Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion : la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement, cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau.

4.3. Nature électrochimique de la corrosion :

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. Nous décrivons uniquement la corrosion électrochimique qui intervient de façon très majoritaire dans le domaine biomédical.

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant.

Anode = électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

Cathode = électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

Elles peuvent :

- Prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage
- Être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

✓ *Une réaction d'oxydation*

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$: réaction anodique, pôle (-), avec perte d'électrons [65]

Les ions métalliques M^{n+} sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (figure 4.1) [66].

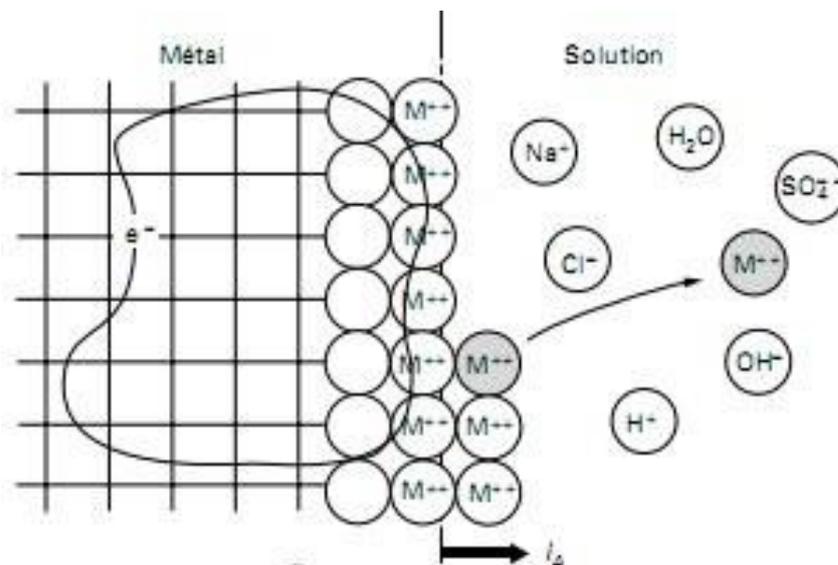


Figure 4.1. Représentation schématique d'une réaction anodique [66].

✓ *Une réaction de réduction*

$Ox + ne^- \rightarrow Red$: réaction cathodique, pôle (+), avec gain d'électrons.

Les électrons libres ne sont pas des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (figure 4.2) [66].

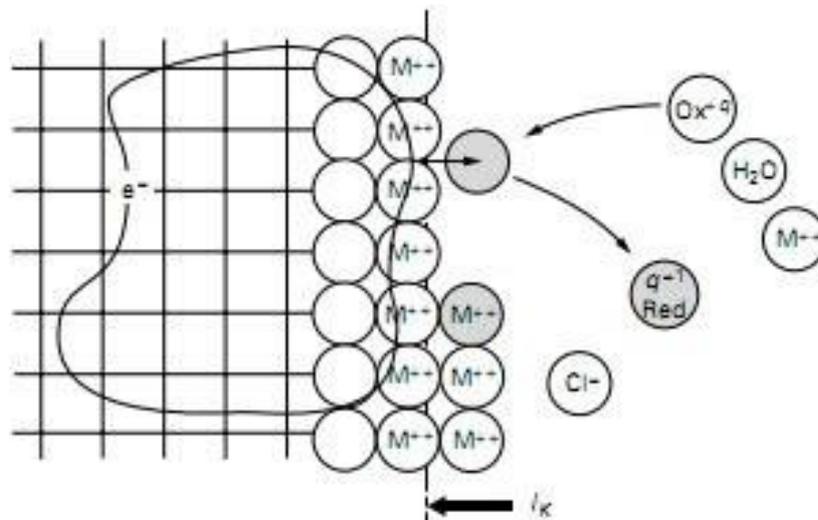


Figure 4.2. Représentation schématique d'une réaction cathodique [29].

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion. Lorsqu'un métal de valence n est plongé dans un milieu conducteur, des ions M^{n+} passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions M^{n+} est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

Le potentiel d'équilibre est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}$$

Le potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesuré par rapport à une électrode de référence.

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables.

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. Celle qui est le plus utilisée est l'électrode au calomel saturé (E.C.S ou S.C.E en version anglo-saxonne). Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de série galvanique ou échelle galvanique (Figure 4.3). De très nombreux paramètres tels que la composition, la structure cristallographique, la mise en œuvre des matériaux métalliques ont une influence sur les processus de corrosion.

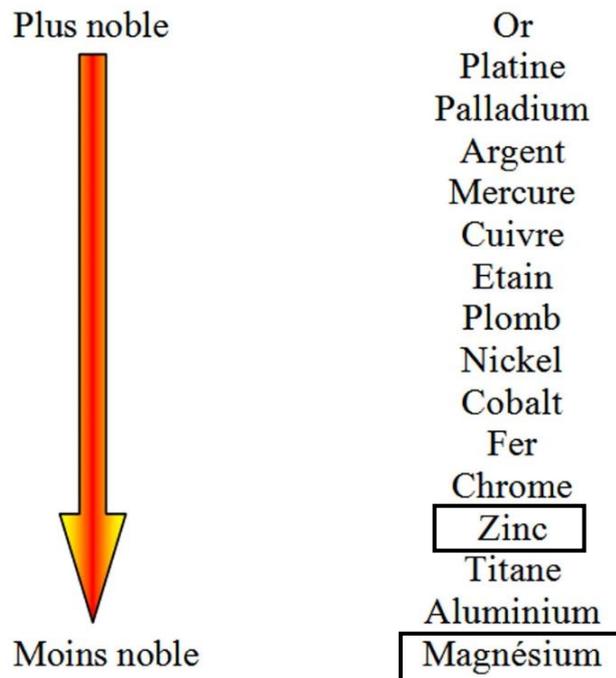


Figure 4.3. Echelle galvanique du plus noble au moins noble [28].

En ce qui concerne les biomatériaux, dans un environnement physiologique hostile, il y a de nombreux ions présents et la surface du métal aura tendance à former des films d'oxyde passivant. Les métaux plus nobles ne s'ionisent pas aussi facilement et présentent vraisemblablement une charge de surface positive. Ainsi, la série galvanique dans l'eau de mer prédit qualitativement comment deux métaux vont agir l'un sur l'autre lorsqu'ils sont en contact dans un environnement physiologique. L'existence d'un film d'oxyde (film de passivation) sur la surface influence considérablement les résultats.

❖ *Diagramme de Pourbaix et courbe de polarisation :*

Un type particulier de diagrammes d'équilibre a été développé et permet d'apprécier le comportement des métaux dans des conditions variées de pH et de potentiel. Ces diagrammes d'équilibre particuliers sont appelés diagrammes de Pourbaix. L'équation de Nernst est utilisée pour les construire; Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre qui montrent quels composés sont stables à des valeurs données de pH et de potentiel (figure 4.4). Pourbaix les a construits pour la plupart des métaux et a envisagé leur application pour les biomatériaux métalliques. Ces diagrammes sont utilisés pour prévoir la direction de la réaction spontanée, le type de produit de corrosion et les effets de l'environnement sur le comportement en surface. Cependant, les diagrammes de Pourbaix sont particulièrement laborieux à construire pour les alliages et ils n'indiquent pas les cinétiques de réaction [67].

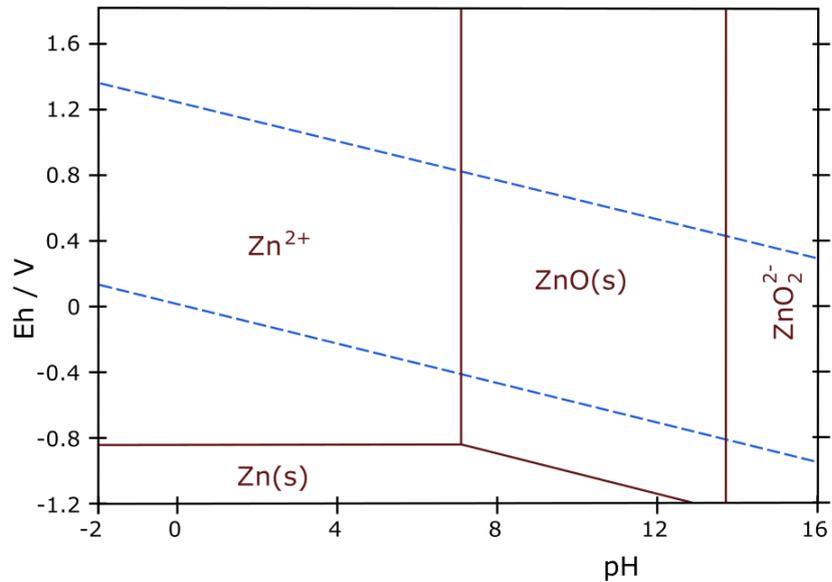


Figure 4.4. Diagramme de Pourbaix relatif au Zinc

C'est pourquoi un autre type de diagramme est souvent utilisé pour déterminer le comportement d'un métal : il s'agit de la courbe densité de courant- potentiel (figure 4.5). La courbe s'obtient en augmentant la différence de potentiel entre le métal et une électrode de référence. La variation de la densité de courant mesurée est proportionnelle à l'importance de la dissolution du métal. La protection contre la corrosion peut être réalisée en oxydant la surface, cette oxydation pouvant se produire spontanément ou être induite artificiellement [67].

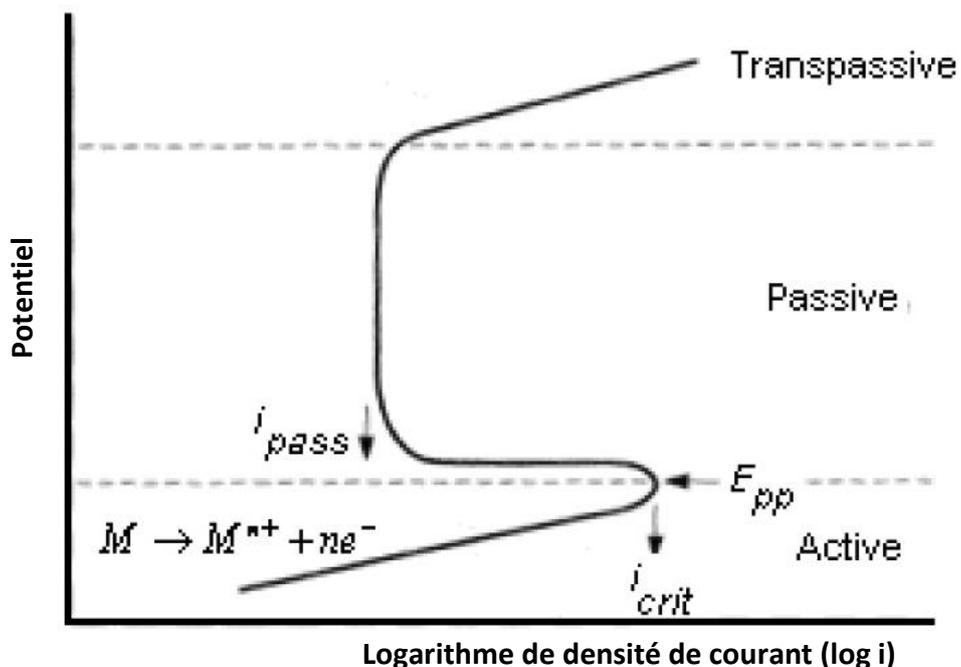


Figure 4.5. Courbe de polarisation d'un métal présentant trois régimes de corrosion [67].

❖ *Notion de pouvoir oxydant :*

Le pouvoir oxydant des milieux corrosifs est un paramètre fondamental pour la corrosion et la lutte contre la corrosion. Il importe donc de bien le définir. Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu. Le milieu est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence de ces réactions est plus vaste, et donc s'étend vers des potentiels plus élevés, ou bien encore que pour un même potentiel, la vitesse de réaction et donc le courant cathodique sont plus grands. La signification de ce pouvoir est donc double, et au total, le pouvoir oxydant d'un milieu augmente lorsque les courbes de polarisation des réactions cathodiques se déplacent dans le sens indiqué à la figure 4.6

Nous en donnerons tout de suite un exemple dans une eau plus ou moins acidulée et plus ou moins aérée, cas fréquent dans de nombreuses industries. Une telle eau comporte pour la corrosion deux espèces oxydantes, d'une part l'oxygène dissous (molécule O_2), et d'autre part les ions H^+ engendrés soit par la dissociation de la molécule d'eau H_2O , soit par la dissociation de molécules d'acides, acides forts (HCl , H_2SO_4), acides organiques faibles, ou gaz acides dissous (CO_2 , H_2S) [66].

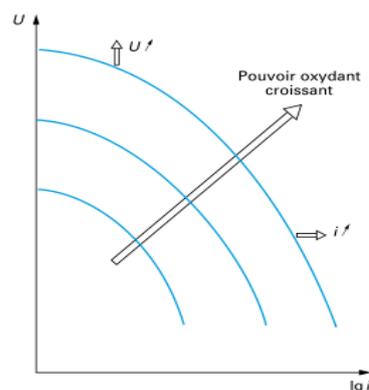


Figure 4.6. Signification du pouvoir oxydant d'un milieu corrosif : définition par rapport aux caractéristiques cinétiques des réactions cathodiques présentes [66].

On constate alors qu'en milieu aéré, la vitesse de corrosion du magnésium est essentiellement due à la réduction d' O_2 , alors qu'en milieu désaéré, cette même vitesse de corrosion est au contraire liée à la réduction de H^+ . Pour autant, il serait exagéré de parler dans le premier cas de corrosion par l'oxygène, et dans le deuxième cas de corrosion acide. Dans les deux cas, il n'existe qu'un seul et même phénomène, la corrosion générale uniforme de l'alliage Mg-Zn dans l'eau. Seules l'origine et l'importance du pouvoir oxydant du milieu sont ici différentes. En pratique, il importe ainsi dans tous les cas de bien distinguer ce qui est le mécanisme de corrosion, qui est caractérisé par la dissolution anodique du métal, et ce qui est le pouvoir oxydant du milieu, c'est-à-dire la nature des espèces réductibles et leur cinétique de réduction cathodique [66].

4.4. Les différentes formes de corrosion des biomatériaux :

4.4.1. Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre est une forme de corrosion très localisée, elle se caractérise par des trous dans le métal. Ces trous dans la plupart des cas sont petits. Ils peuvent être éloignés les uns des autres ou très rapprochés et généralement leur diamètre est égal ou plus petit que leur profondeur. Cette forme de corrosion est l'une des plus destructrices et des plus insidieuses car elle entraîne la perte d'un équipement avec seulement une perte de poids relativement faible. De plus les piqûres sont difficiles à détecter à cause de leur dimension réduite et aussi parce qu'elles sont très souvent recouvertes de produits de corrosion. Il est de plus très difficile de les mesurer quantitativement et de les comparer parce qu'elles varient en profondeur et en nombre. Cette condition est très difficile à prévoir par des essais de laboratoire car une piqûre peut demander quelques mois même un an avant d'apparaître [68].

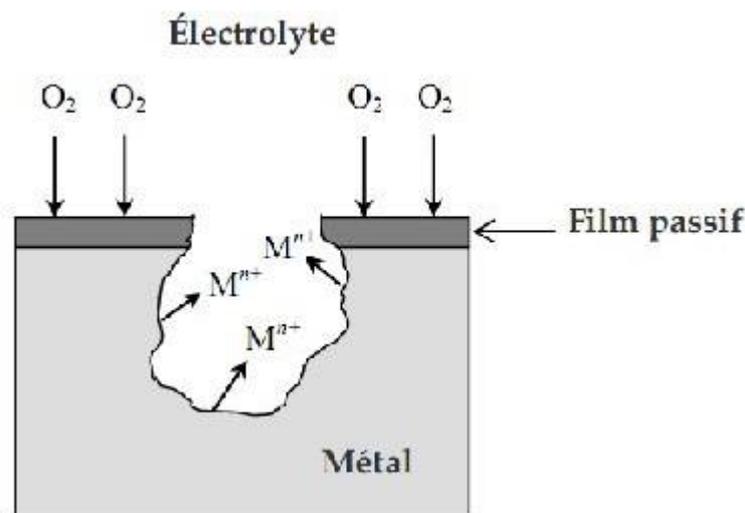


Figure 4.7. Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [68].

4.4.2. Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire peut dériver de n'importe quel phénomène de corrosion élémentaire par la conjugaison des deux conditions suivantes :

- ✓ Existence de phénomènes métallurgiques produisant une hétérogénéité de la zone des joints entre les grains microscopiques du métal ;
- ✓ Existence d'un milieu corrosif permettant de différencier les comportements respectifs de cette zone du joint de grain et de l'intérieur du grain.

Le couplage galvanique entre le grain résistant et le joint de grain non résistant confère à la corrosion intergranulaire une très grande vitesse de pénétration, et donc, lorsqu'elle existe, une gravité toute particulière.

4.4.3. Corrosion galvanique :

Une différence de potentiel existe entre matériaux immergés dans un milieu corrosif. Si ces deux métaux sont en contact ou unis électriquement, cette différence de potentiel crée un courant d'électrons entraînant la corrosion du métal moins résistant tout en réduisant celle du plus résistant. Généralement dans ce type de corrosion, le métal le moins anodique se corrode très peu ou pas du tout. Cette forme de corrosion est dite galvanique à cause du courant et des métaux différents [66].

4.4.4. Tribocorrosion :

La tribocorrosion est l'étude des processus conduisant à la dégradation (fissuration, usure ...) d'une surface métallique sous les effets conjugués du frottement et de la corrosion par le milieu environnant.

La tribocorrosion intervient dans des domaines nombreux et variés, depuis l'industrie des machines (pièces de moteurs, pompes, outils de coupe...) jusqu'à l'ingénierie médicale (amalgames et coiffes dentaires, implants en milieu physiologique...).

Son étude peut apporter des éléments de réponse en termes de durabilité in situ d'un contact intermétallique, dans la mesure où elle aborde d'une façon pluridisciplinaire le triptyque « surface du matériau – environnement – contact ». Les conséquences du couplage entre le frottement et la corrosion sont complexes à maîtriser. La connaissance du comportement du système tribologique en l'absence du milieu corrosif, et le comportement électrochimique, en l'absence de frottements, des matériaux qui le constituent ne suffisent pas pour déduire le comportement en tribocorrosion d'un système.

Le frottement modifie en effet la sensibilité du matériau à la corrosion et inversement la corrosion modifie les conditions de frottement. Il existe une synergie entre le frottement et la corrosion [69].

4.4.5. Corrosion caverneuse ou par crevasse :

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 corrodants, 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 (figure 4.9) [70].

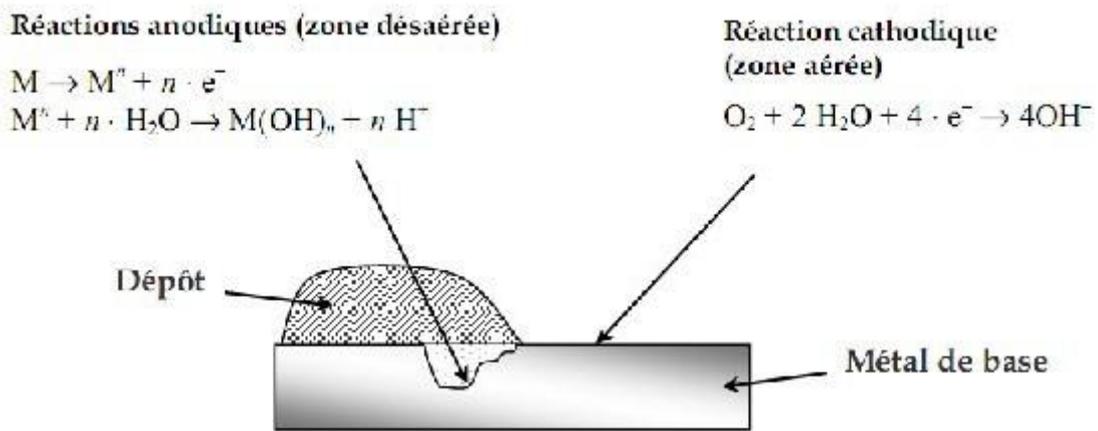


Figure 4.8. Corrosion par effet de crevasse [70].

4.5. Interaction entre la corrosion et la mécanique du fluide :

❖ Abrasion-corrosion

Lorsqu'un liquide contient des particules solides en suspension, le frottement de ces particules sur la première surface solide exposée au fluide peut éliminer les couches protectrices qui tendraient à se former, entraînant ainsi une accélération notable de la vitesse de corrosion.

La sensibilité à l'abrasion-corrosion dépend alors largement de la vitesse de reformation de ces couches.

❖ Érosion-corrosion

Des manifestations souvent voisines sont également observées même en l'absence de toute particule solide dans le liquide. Dans ce domaine néanmoins, les mécanismes sont loin d'être totalement élucidés, et les études sont toujours en cours. Deux mécanismes au moins sont envisageables.

Dans le cas de dépôts de corrosion protecteurs, la turbulence accrue du liquide peut disperser les produits de corrosion avant même qu'ils aient pu précipiter, empêchant ainsi la formation même de ces couches. Les contraintes superficielles de cisaillement engendrées par le frottement du liquide peuvent également compromettre la stabilité mécanique de ces dépôts. Enfin, aussi bien pour des dépôts solubles qu'insolubles, l'agitation locale influence la vitesse de redissolution du dépôt, et donc l'épaisseur de ce dépôt à l'état stationnaire, c'est-à-dire finalement sa protectivité. Lorsque l'interaction avec l'écoulement va jusqu'à la mise à nu du métal, un des faciès typiques est alors une

surface à l'aspect métallique poli, et à la géométrie évoquant les veines liquides. Lorsqu'il va seulement destruction locale de couches protectrices, un faciès typique est celui d'une « queue de comète » évoquant le sillage induit par l'attaque ponctuelle initiale.

4.6. Interaction entre la corrosion et les milieux bactériens :

Par rapport à la physico-chimie nominale d'un milieu corrosif stérile, la chimie effective d'un milieu bactérien peut présenter des écarts notables, en particulier localement sous des biofilms (voiles bactériens). Certains métabolismes bactériens s'avèrent en effet extrêmement étonnants. On connaît ainsi des bactéries produisant de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfhydrique (H_2S) ; d'autres produisent des sels ferriques concentrés ; d'autres enfin produisent ou consomment des nitrates ou des nitrites, etc. Par voie microbiologique, elles peuvent donc tout autant produire des agents corrosifs que consommer des composés favorables (inhibiteurs de corrosion, agents passivants). D'où à nouveau un très grand nombre de combinaisons répertoriées, sans compter celles restant encore à découvrir [66].

Partie Expérimentale

Chapitre 5

**Procédure
expérimentale**

5. Procédure expérimentale :

5.1. Caractérisation :

Avant de commencer l'élaboration, nous tenons d'abord à déterminer qualitativement la taille et la forme des particules des deux poudres, pour cela, nous avons utilisé des images tirées d'un microscope à différents zooms.

5.1.1. Matériel utilisé :

Quant aux observations microscopiques, elles se font à l'aide d'un microscope optique de marque OLYMPUS (figure 5.1) avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un micro-ordinateur avec utilisation d'un logiciel d'amélioration d'image. 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.



Figure 5.1. Microscope optique « OLYMPUS ».

5.2. Décapage :

Le magnésium est souvent considéré comme un matériau qui tend à se corroder rapidement en raison de sa grande réactivité. La vitesse de corrosion qui dépend évidemment de l'environnement et de certains facteurs qui influent sur l'oxydation. Par conséquent, la résistance à la corrosion du magnésium est une préoccupation pesante quand on travaille avec.

Lorsque le magnésium pur est exposé à l'air à température ambiante, un oxyde gris se forme à sa surface. L'humidité convertit cet oxyde en hydroxyde de magnésium, qui est stable dans la gamme basique des valeurs de pH, mais ne l'est pas dans un domaine neutre ou acide. Dans les environnements basiques, la passivation est possible à la suite de la formation d'une couche de $Mg(OH)_2$ sur la surface métallique. Une passivation peu

intéressante car, en travaillant sur une poudre, la surface de contact est très grande, de ce fait, une quantité considérable de magnésium se trouve dans ce film [71].

Dans nos travaux, la poudre de magnésium que nous utilisons était clairement oxydée, sa longue exposition à l'air ambiant en est la cause, la couleur grise à la surface en est une preuve, ainsi qu'un calcul de densité d'un échantillon de magnésium compacté qui sera développé. Cette présence d'oxyde et d'hydroxyde de magnésium sera nocive pour la suite des expériences, notamment, une forte présence de porosité ainsi qu'un changement dans la composition chimique considérée qui faussera les calculs. C'est pour cela qu'un décapage s'impose avant le début du compactage.

Le décapage chimique consiste à éliminer les oxydes de surface par dissolution voire par éclatement de la couche. D'une manière générale, comme pour le magnésium, les oxydes métalliques présentent un caractère basique, c'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides. Le choix de la solution utilisée et de sa concentration prend en compte certains éléments: la nature et la composition chimique du métal, l'état de surface initial du substrat, l'isotropie de la structure.

Le but de l'opération est d'éliminer les oxydes sans que le métal sous-jacent ne soit affecté, trois paramètres influent sur l'efficacité du décapage :

- La concentration de la solution : il existe un optimum de concentration au-delà duquel l'efficacité des composés n'augmente plus.
- La température : elle augmente la vitesse de décapage et la solubilité des sels formés mais favorise l'émission de vapeurs.
- L'agitation : elle aide au départ des bulles d'hydrogène et au détachement des particules d'oxydes ; elle permet également un renouvellement de la solution au niveau de la surface métallique, et dans le cas d'une poudre métallique, elle est importante pour un contact complet entre la solution et la totalité des particules [72].

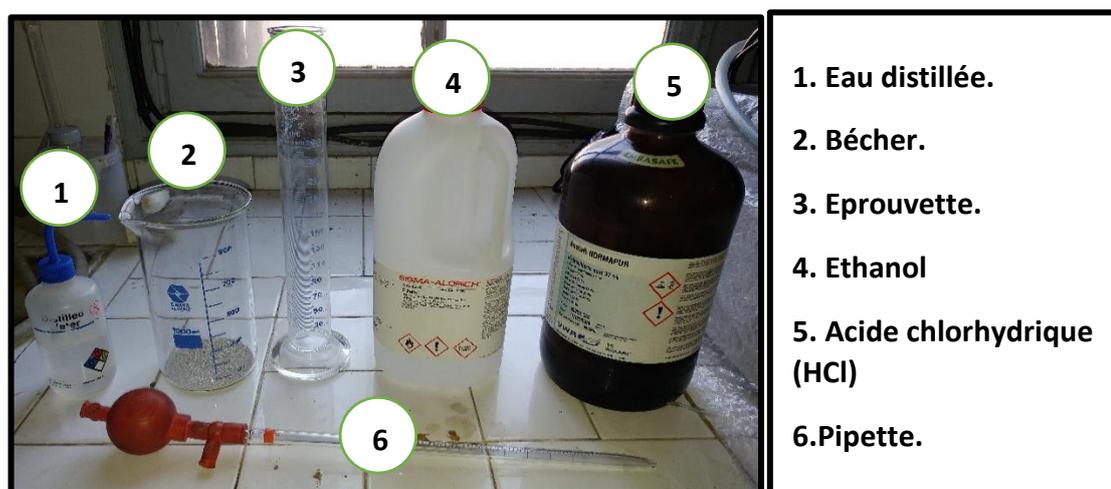


Figure 5.2. Matériel utilisé durant le procédé de décapage.

Notre décapage consiste à baigner notre poudre de magnésium dans un acide fort (figure 5.3), en l'occurrence, une solution contenant de l'acide chlorhydrique avec une

concentration molaire (1 mol/l), il est important de signaler que cet acide est dilué avec de l'éthanol et non de l'eau, car l'eau est le principal acteur de la corrosion du magnésium.

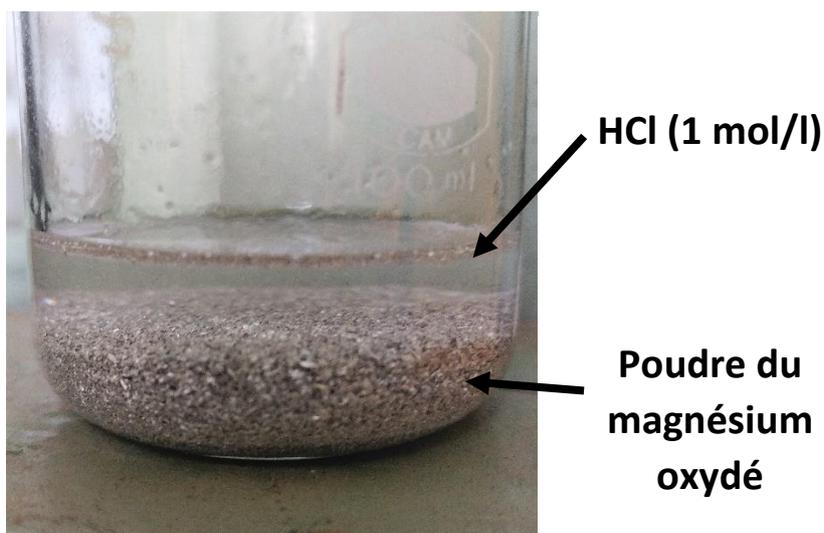
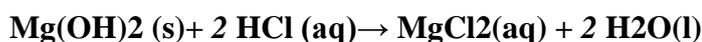
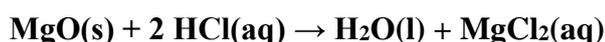
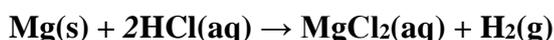


Figure 5.3. Poudre de magnésium immergée dans une solution contenant 1 mol de HCl.

Cet acide permet d'éliminer les produits de corrosion du magnésium selon les réactions suivantes :



Cependant, cet acide pourrait, sous certaines conditions, nuire à l'expérience, en consommant du magnésium pur sous la réaction suivante :



C'est pour cela qu'il est important d'utiliser les paramètres expérimentaux adéquats en ce qui concerne la durée d'exposition ainsi que la concentration de l'acide, des paramètres expérimentaux qui nous ont été donné par certains collègues dans le laboratoire.

Expérimentalement parlant, nous mélangeons la poudre avec la solution pendant une durée d'environ 5 minutes, pour ensuite enlever la solution, puis laver la poudre en la rinçant avec de l'éthanol, ce lavage permet de dégager les produits de décapage, ce rinçage se produira en plusieurs cycles, c'est à dire qu'il faut ajouter de l'éthanol puis l'enlever plusieurs fois pour garantir un rinçage efficace.

A la fin du rinçage, la poudre étant toujours humide, il faut la sécher dans une procédure assez délicate, puisque la chaleur accélère considérablement la réaction d'oxydation du magnésium, l'idéal serait d'utiliser un four sous vide pour transférer de la chaleur à la poudre afin de provoquer l'évaporation de l'éthanol, sans qu'il y ait contamination de la poudre. L'utilisation d'un four à l'air libre est dommageable car, comme déjà cité, le magnésium est très sensible à la corrosion dans l'air ambiant, une réoxydation de la poudre est très fortement probable, puisque le transfert de chaleur dans un four prend un temps important qui est suffisant pour la corrosion de magnésium. Dans

nos travaux nous avons utilisé une plaque chauffante (figure 5.4), ou une réoxydation est toujours à craindre, il est donc crucial de minimiser la durée de chauffage de la poudre, il faut arrêter l'opération dès que la poudre est sèche.



Figure 5.4. Séchage de la poudre décapé à l'aide de la plaque chauffante.

Afin de s'assurer de la réussite de notre décapage, nous avons compacté deux échantillons dans les mêmes conditions (14MPa), sauf que le premier étant toujours oxydé, le second aura subit le décapage, la comparaison entre les densités de ces deux échantillons nous permettra une analyse de l'efficacité de l'opération.

5.3. Élaboration de l'alliage binaire Mg-Zn :

Nous avons choisi la métallurgie des poudres pour notre élaboration vue que la métallurgie de fonderie a donné de mauvais résultats.

L'élaboration de l'alliage Mg-Zn à 73% de zinc passe par plusieurs étapes :

5.3.1. Préparation :

Pour l'étape du compactage, nous avons besoin d'une masse de poudres de magnésium et de zinc, à des proportions précises. Dans le cadre de notre projet, le but est d'élaborer l'alliage Mg-Zn à 73% massique de zinc, les proportions des deux constituants sont bien précises, il est important de veiller au respect de ces proportions, au risque d'obtenir un alliage différent de celui désiré.

Les poudres contiennent des porosités, il est donc important de travailler sur les masses et non sur les volumes, car une porosité occupe un volume sans vraiment influencer sur la pesée.

Pour l'élaboration, nous avons choisi de produire des échantillons, de forme cylindrique, de diamètre de 10mm et d'une hauteur d'environ 5mm, cela impose un volume de poudres précis et donc une masse précise.

Nous élaborons de petits échantillons pour, premièrement permettre un bon transfert de chaleur et, deuxièmement faciliter l'introduction et le retrait lors du frittage.

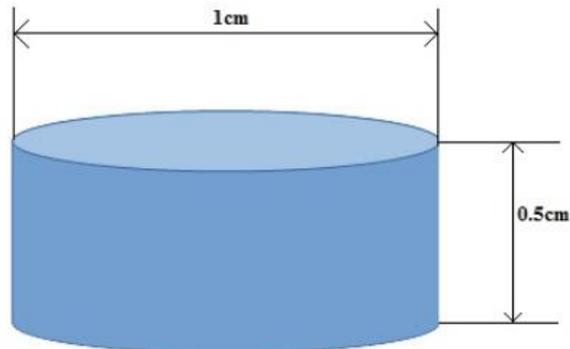


Figure 5.5. La taille de notre échantillon

Nous devons donc d'abord calculer la masse volumique de notre alliage, pour préparer les proportions nécessaires à nos travaux.

La balance utilisée est un appareil électronique à affichage digital (figure 5.6). Sa précision est de 0.0001 grammes. Grâce à sa précision, cette balance a été utilisée systématiquement pour peser les pourcentages massiques des différents éléments constituant nos mélanges.



Figure 5.6. Balance électrique.

5.3.2. Masse volumique d'un mélange de poudres :

Masse volumique théorique d'un mélange de deux poudres pures compacté :

Dans ce qui suit, il est d'abord important de considérer qu'après compactage, il n'y a pas encore d'interactions chimiques entre les constituants, car dans la métallurgie des poudres, dans la plupart des cas, il faut un frittage qui fournira la chaleur nécessaire pour la formation des phases, avant cela, l'échantillon compacté ne présente généralement que les constituants des poudres sans changement chimique par rapport à leurs états initiaux.

Nous allons considérer un mélange de deux poudres totalement pures ne contenant aucune porosité.

Evidemment la masse volumique par définition est comme suit :

$$\rho = \frac{m}{V} \dots (1).$$

Avec :

m : masse totale.

V : volume total.

ρ : masse volumique.

Puisqu'on a un mélange de deux poudres, nous pouvons, selon nos considérations, remplacer le volume total par la somme des deux volumes de poudres :

$$\rho = \frac{m}{V_1 + V_2} \dots (2).$$

Avec :

V_1 : volume de la première poudre.

V_2 : volume de la seconde poudre.

$$\rho = \frac{1}{\frac{V_1 + V_2}{m}} = \frac{1}{\frac{V_1}{m} + \frac{V_2}{m}} \dots (3).$$

Nous savons d'après (1) que :

$$V = \frac{m}{\rho} \dots (4).$$

C'est-à-dire que :

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} \dots (5).$$

Et :

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_2} \dots (6).$$

Avec :

m_1 : masse de la première poudre.

m_2 : masse de la seconde poudre.

ρ_1 : masse volumique de la première poudre.

ρ_2 : masse volumique de la seconde poudre.

En injectant (5) et (6) dans (3) on obtient :

$$\rho = \frac{1}{\frac{V_1}{m} + \frac{V_2}{m}} = \frac{1}{\frac{m_1}{m \times \rho_1} + \frac{m_2}{m \times \rho_2}} \dots\dots (7).$$

Par définition : $X_i = \frac{m_i}{m}$.

Donc : $X_1 = \frac{m_1}{m} \dots\dots (8)$. Et $X_2 = \frac{m_2}{m} \dots\dots (9)$.

Avec :

X_1 : fraction massique de la première poudre.

X_2 : fraction massique de la seconde poudre.

En utilisant (8) et (9) dans (7), on obtient :

$$\rho = \frac{1}{\frac{m_1}{m \times \rho_1} + \frac{m_2}{m \times \rho_2}} = \frac{1}{\frac{X_1}{\rho_1} + \frac{X_2}{\rho_2}} \dots\dots (10).$$

Donc nous trouvons que :

$$\rho = \frac{1}{\frac{X_1}{\rho_1} + \frac{X_2}{\rho_2}} \dots\dots (11).$$

La relation déduite n'est que théorique car dans nos considérations, les poudres sont pures à 100% ce qui est pratiquement onéreux, aussi les poudres contiennent des porosités qui seront considérablement mais non totalement amoindris lors du compactage, expérimentalement il est possible, selon le compactage, d'arriver à une densification plus grande que 90% voire avoisinante 98%, mais il est impossible d'atteindre une densification totale.

Ces deux derniers points font que la masse volumique réel n'est pas forcément égale à la masse volumique théorique, les porosités occupent un volume sans augmenter la masse, cela va, sans doute, faire diminuer la masse volumique réel par rapport à celle théorique, alors que les impuretés, selon leurs natures, vont induire une modification dans la masse volumique réel par rapport à celle théorique.

5.4. Compactage :

5.4.1. Matériels utilisés :

La presse hydraulique utilisée est de marque « JONNESWAY », elle peut atteindre une charge maximale de 30 tonnes. Son système hydraulique fonctionne au « Jack Oil » et elle dispose d'un cadran qui exprime la pression dans le système. Son fonctionnement est assez simple, il suffit de fermer la vanne de dépression et d'actionner son levier pour que le poinçon (figure 5.7) commence à descendre jusqu'à ce qu'il rencontre une résistance (dans notre cas la matrice) pour qu'il puisse exercer une pression.

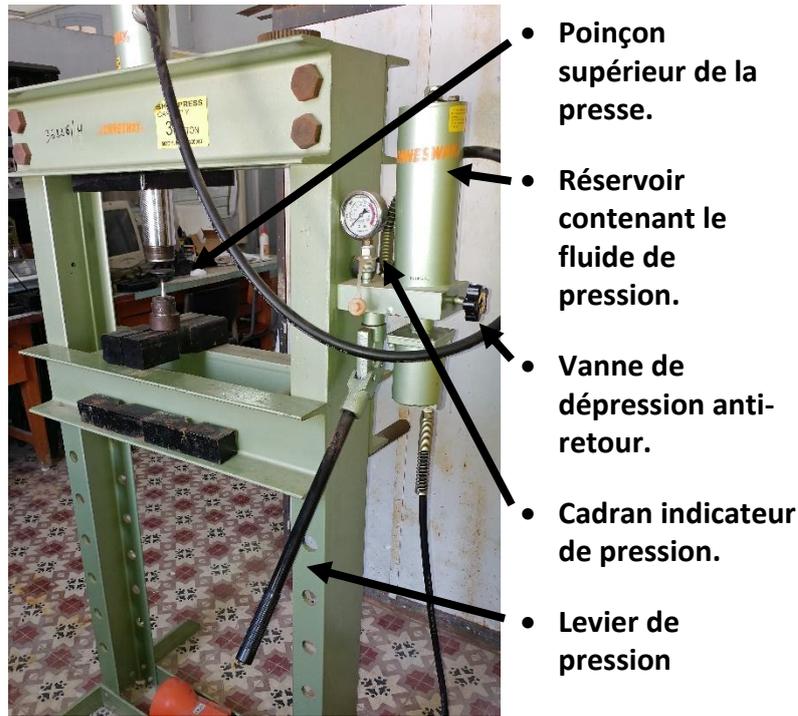


Figure 5.7. La presse hydraulique « JONNESWAY »

La matrice de compactage (figure 5.8) est fabriquée par usinage mécanique avec un tour mécanique, un trou de diamètre 10 mm a été percé au milieu, destiné à recevoir l'ensemble poudre-poinçon, et un écart de 1mm a été ajouté pour faciliter l'introduction des poinçons lors de compactage et éviter l'endommagement des comprimés pendant l'éjection.



Figure 5.8. La matrice de compactage utilisée

Cet écart induit une légère perte de poudre lors du compactage, puisqu'un nombre de particule se retrouve dans le jeu entre le poinçon et la matrice, il faudra considérer un excès de poudre dans la préparation.

5.4.2. Compactage « double axial » :

Pour le compactage de nos échantillons, nous avons à notre disposition une presse hydraulique ne pouvant appliquer qu'une pression verticale unidirectionnelle, c'est à dire un compactage axial à simple action.

Pour essayer d'éliminer les défauts de cette méthode, notamment la distribution non symétrique de haut en bas de la densité au sein de l'échantillon, nous appliquons une pression dans un sens, puis nous faisons pivoter l'échantillon dans l'autre sens pour obtenir des résultats semblables à un compactage axial à double action.

Il est important de noter que le magnésium et le zinc sont deux éléments assez tendres comparés à d'autres matériaux, contrairement au compactage d'un acier, l'utilisation d'un lubrifiant n'est pas nécessaire, l'extraction est aisément faite car le frottement entre le mélange de poudre et la matrice reste assez faible pour imposer l'utilisation d'un lubrifiant.

Pour avoir une idée sur le taux de densification, nous pouvons utiliser la loi suivante :

$$\frac{(\rho \text{ réel} - \rho \text{ théorique})}{\rho \text{ théorique}}$$

Cette valeur n'est pas exacte puisque la présence d'impureté songe à changer la masse volumique réel.

5.5. Frittage :

Après le compactage de nos échantillons, nous devons passer au frittage de nos mélange de poudres, sûrement l'étape la plus importante de notre élaboration ou chaque paramètre compte, notamment la température, le temps mais aussi la pression, qui auront un effet direct sur les caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques de nos échantillons, cette étape doit être traité avec précaution pour ne pas affecter ces propriétés, d'autant plus que, chaque échantillon est un mélange de poudre compacté contenant des particules de magnésium et de zinc, et que le magnésium est un élément très sensible à l'oxydation, sa surface extérieur s'oxyde déjà à température ambiante à l'air libre, il n'y a aucun doute sur le fait qu'à l'air ambiant, augmenter la température au-dessus de 400°C engendrera une oxydation du magnésium et non un frittage comme souhaité, un taux d'oxydation extrêmement élevé qui contrariera totalement la suite de nos expériences.

Pour éviter cela, il est donc nécessaire d'éviter le contact de nos échantillons avec l'air libre lors du frittage, pour cela un dispositif assez banal est mis en place.

5.5.1. Matériels utilisés :

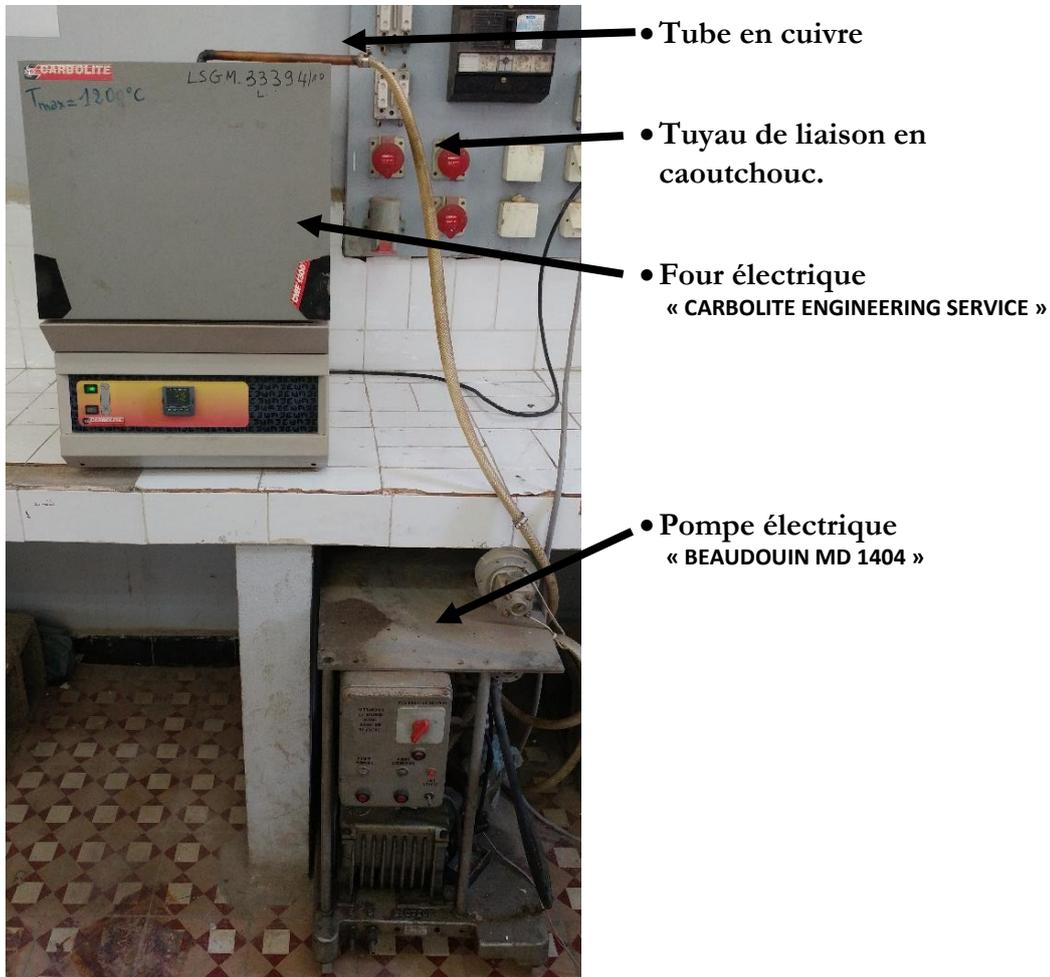


Figure 5.9. Four de frittage

❖ Four électrique à conduction :

Le four utilisé est un four métallurgique à résistance électrique « CARBOLITE ENGINEERING SERVICES » $170 \times 170 \times 270 \text{ mm}^3$. Il peut atteindre une température maximale de 1200°C et une puissance de 8 kW. Il est équipé d'un voyant d'alimentation qui s'allume lorsque le four est en tension et d'un interrupteur qui permet le contrôle de circuit d'alimentation en courant.

❖ Pompe à vide :

La pompe utilisée est une pompe à vide « BEAUDOUIN MD1404 ». Nous avons utilisé sa fonction de génération de vide primaire.

5.5.2. Dispositif :

Afin d'éviter l'oxydation du magnésium, deux procédés ont été conjointement fait, pour dénier le contact de nos échantillons avec l'air ambiant, ils ont d'abord été recouvert d'un fin papier d'aluminium, nous pouvons nous permettre cela car les températures de frittage ne dépasseront pas la température de fusion de l'aluminium (environ 660°C) [73]. Cependant il est important d'insister sur la finesse de cette couche de protection pour permettre un bon transfert de chaleur vers l'échantillon.

Tout cela sera fait à l'intérieur d'un tube en cuivre, qui peut supporter aisément les températures de nos travaux, sa température de fusion dépasse les 1000°C, aussi, ses paramètres mécaniques lui permettent de supporter, à son intérieur, la pression que lui appliquera la pompe à vide, le tube est soudé à l'une de ses extrémités. L'objectif de la pompe est de décliner un taux important d'air, premier responsable de l'oxydation non désirée. Un tuyau en polymère relie la pompe et le tube en cuivre par des colliers circonflexes métalliques pour avoir une aspiration optimale et créer le vide primaire souhaité. Nous préparons d'abord ce pompage au préalable avant de débiter l'opération de frittage pour s'assurer du bon déroulement de l'opération, de même après la fin du frittage, lors du refroidissement nous gardons ce vide jusqu'à la certitude d'avoir atteint la température ambiante, il est important de protéger pleinement l'échantillon lorsqu'il est à haute température.

Une autre protection est la présence de sable siliceux entre le tube et l'échantillon, évitant le contact avec la surface interne du cuivre et facilitant l'injection et l'éjection de l'échantillon, choisi de tel sorte à supporter la température de travail.

Le four utilisé possède une ouverture dans laquelle nous pouvons injecter le tube en cuivre, permettant le transfert de chaleur vers l'échantillon au cœur du tube, le four possède un thermocouple donnant la température à l'intérieur du four, il y'a une légère différence de températures de quelques degrés entre les deux que nous devons négliger, surtout qu'elle n'est pas si importante.

5.6. Préparation métallographique :

L'étude métallographique consiste en l'observation au microscope de nos échantillons préparés, elle permet la détermination de certains paramètres après l'élaboration. Cela nous permettra, entre autres d'évaluer le taux de porosité, de dénombrer le nombre de phases présentes, d'avoir une idée sur les résultats obtenus, de découvrir d'éventuelles impuretés et de vérifier l'efficacité des traitements et des paramètres appliqués.

Nos échantillons seront coupés longitudinalement en deux pour une étude représentative, tant pour sa composition chimique que par ses caractéristiques physiques, et ce du fait que l'observation sera faite dans la partie intérieur. Le sens longitudinal permet lui de pouvoir observer les différents plans et phases présents.

La porosité de nos échantillons rend délicat le tronçonnage, celui-ci engendre une sorte de léger effritement causant une perte de matière.

5.6.1. Enrobage :

Nos échantillons, relativement de faible taille, exigeant l'application d'un enrobage. Afin de faciliter la préhension de l'échantillon lors du polissage manuel, l'enrobage consiste à couvrir l'échantillon d'une couche de résine polymérisable, nous appliquons un enrobage à froid, ou, la résine, un mélange de poudre et de liquide durcisseur, donne une solution visqueuse qui est versée sur l'échantillon après avoir placé celui-ci dans un moule d'enrobage. Après durcissement, l'échantillon est sorti du moule et préparé. Certains échantillons seront connectés avec un fil conducteur qui nous permettra de faire nos essais électrochimiques.



Figure 5.10. Échantillon enrobé à froid dans de la résine.

5.6.2. Polissage :

Le polissage a pour but l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale et l'élimination de la couche superficielle de l'échantillon dont la microstructure pourrait être non-représentative du matériau (couches d'oxydes ou écrouissage provenant de la découpe...). Le polissage consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen ultérieur, on procède par frottement du métal sur des abrasifs de plus en plus fins ; on prolonge l'action de chacun d'eux jusqu'à ce que les raies créées par le produit précédent disparaissent. Cette condition est facile à constater si l'on prend soin de rayer l'échantillon rigoureusement dans un certain sens avec un abrasif, et dans le sens perpendiculaire avec le suivant. Contrairement à d'autres matériaux comme l'aluminium, les alliages Mg-Zn ne sont pas trop pénible à polir. Dans la première étape de dégrossissage, à l'aide d'une série de papiers émeris de plus en plus fins, allant de 120 à 800 déposé sur le plateau tournant à vitesse constante, on maintient l'échantillon en contact avec le papier sans toutefois altérer la planéité de l'échantillon avec lubrification à l'eau, cela permet d'arriver à une surface comparable à un miroir, et à ne laisser que des rayures très fines, invisibles à l'œil nu. Dans le polissage de finition, dans notre cas, nous n'avons besoin que d'un papier d'indice 1200 pour un polissage légèrement plus long.

Tableau 5.1. Paramètres de polissage.

Etape	Type de papier abrasif utilisé	Lubrifiant	Temps de maintien (min)	Vitesse de rotation (tours/mn)
Dégrossissage	120	eau	15	350
	240	eau	5	350
	600	eau	5	350
	800	eau	5	200
Finition	1200	eau	10	200

5.6.3. Attaque chimique :

L'attaque a pour but de révéler les joints de cristaux, et de différencier les constituants de l'alliage. La méthode consiste à tremper la face de l'échantillon à attaquer dans un réactif choisi pendant un temps convenable à la température ambiante. Nous utiliserons de l'acide nitrique, (HNO_3) dilué avec de l'éthanol, le volume de l'acide est d'environ 5 % de la solution, nous préférons le diluer avec de l'éthanol au lieu de l'eau pour prendre en considération le faible potentiel de corrosion de notre alliage, l'utilisation de l'eau pourrait engendrer une oxydation et donc de faux résultats. Aussi pour veiller à ce dernier point, l'attaque ne prendra que quelques secondes. Après l'attaque, on lave soigneusement notre échantillon dans un courant d'eau, et on le sèche dans un jet d'air sous pression.

5.7. L'essai du 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 utilisons la dureté Vickers (HV).

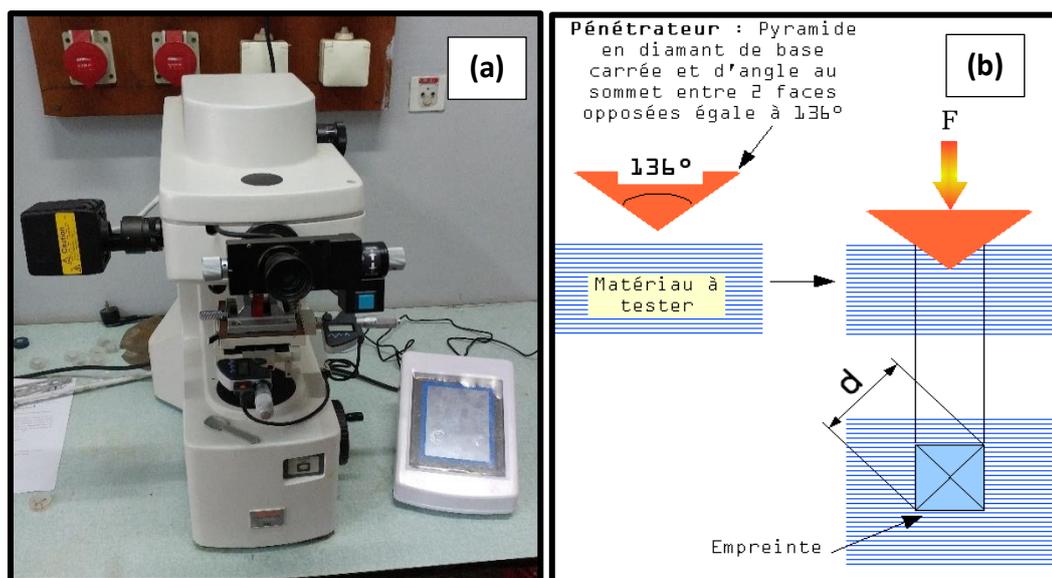


Figure 5.11. (a) Le microduremètre, (b) Principe de l'essai Vickers.

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 5.11 (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 500g. Aussi, la vitesse d'application de la contrainte est de 0.5 N/s et le temps de maintien de la force est de 15 secondes. 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 5.11 (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 :

$$Hv = 0.189 \times \frac{F}{d^2}$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Où

Hv : micro dureté.

d : moyenne des diagonales d_1 et d_2 .

F : force appliquée en Kilo Newton.

Chapitre 6

**Résultats et
interprétations**

6. Résultats et interprétation :

6.1. Caractérisation des poudres :

Nous avons tenu dans certaines images à isoler un petit nombre de particules pour obtenir une clarté qui facilite la caractérisation, la microscopie de la poudre de magnésium sont dans la figure 6.1 alors que celle du zinc sont dans la figure 6.2.

6.1.1. Caractérisation de la forme :

- ❖ Poudre de magnésium : les images obtenues indiquent clairement que les particules de la poudre de magnésium ont une forme irrégulière.

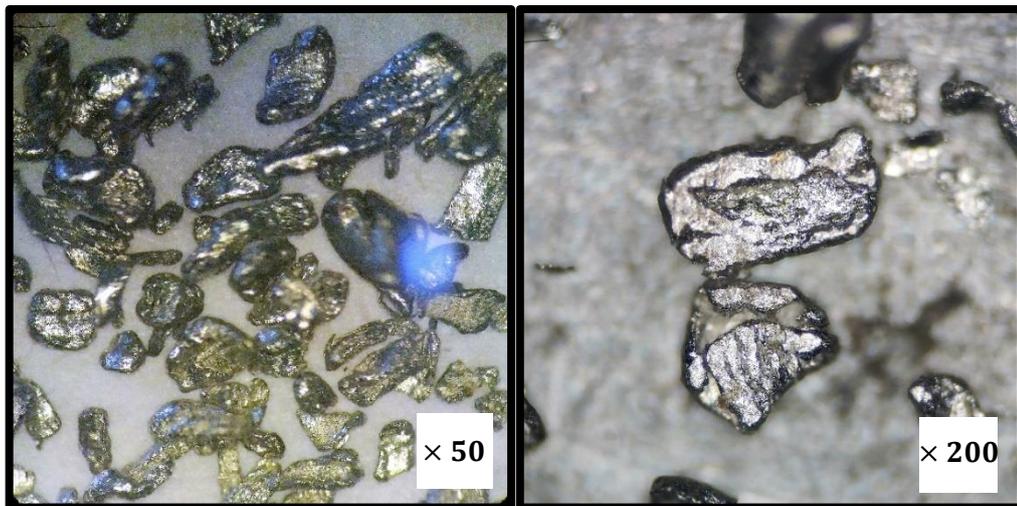


Figure 6.1. Poudre de magnésium.

- ❖ Poudre de zinc : les images obtenues indiquent clairement que les particules de la poudre de zinc ont une forme sphérique.

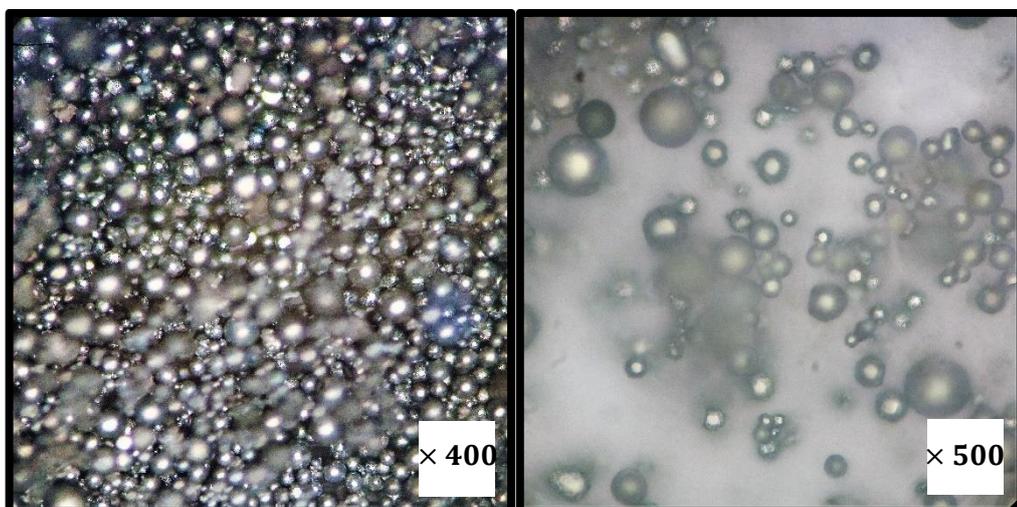


Figure 6.2. Poudre de zinc.

6.1.2. Caractérisation de la taille :

En ce qui concerne la taille, nous ne donnons qu'une plage où se concentre la majorité des particules, et ce d'après une observation microscopique.

La taille des particules de magnésium, varie beaucoup d'une particule à une autre, sur un grand intervalle, débutant d'environ $60\mu\text{m}$ à $220\mu\text{m}$, majoritairement concentré dans les alentours de $170\mu\text{m}$.

La poudre de zinc est bien plus fine, les particules sont bien plus proches entre elles dans leurs aspects morphologiques, l'intervalle de tailles est bien plus restreint, les plus petites avoisinent les $10\mu\text{m}$ alors que les plus grandes peuvent atteindre $45\mu\text{m}$.

6.2. Décapage :

6.2.1. Observation qualitative :

Le décapage que nous avons effectué des changements assez conséquents, la première constatation par observation qualitative montre clairement un changement dans la couleur de la poudre après le décapage, la figure 6.3 montre clairement avant l'opération de décapage un gris assez foncé et atténué, un gris dit gris « souris », une couleur provoquée par la présence des oxydes et hydroxydes de magnésium. Par analogie, après l'attaque chimique, nous observons que la couleur change vers un gris dit « métallique », c'est à dire un gris plus clair, et une brillance bien plus présente, cela témoigne de l'élimination des oxydes.

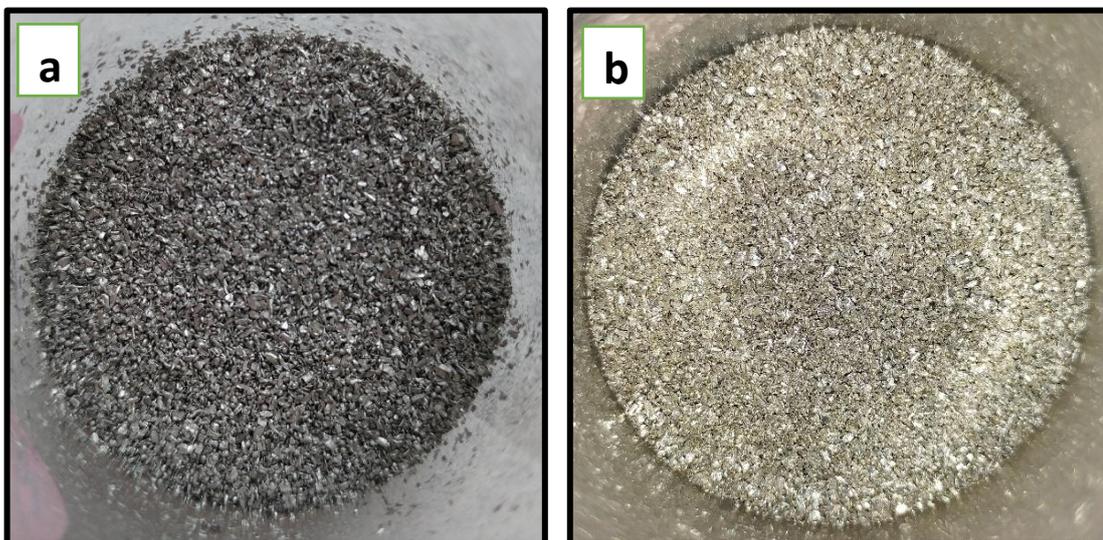


Figure 6.3. Poudre du magnésium (a) avant décapage, (b) après décapage.

6.2.2. Calcul de densité :

Les poids sont mesurés avec une balance électronique alors que le dimensionnement est fait avec un pied à coulisse, la précision est très importante, une erreur de quelques dixièmes de millimètres induira un calcul non crédible.

Le compactage de poudre du magnésium avec la même pression de compactage (14MPa) donne les résultats suivants :

Tableau 6.1. L'influence de décapage des poudres sur la masse volumique.

	Masse (g)	Hauteur (cm)	Diamètre (cm)	masse volumique (g/cm ³)
Poudre de magnésium non décapée compactée	0,688	0,465	1,035	1,759
Poudre de magnésium décapée compactée	0,482	0,35	1,035	1,637

Nous devons d'abord noter que quelque soit la pression de compactage utilisée, il y'aura une certaine présence de porosité, qui causera une diminution de la masse volumique.

La densité du magnésium est d'environ 1,74g/cm³ , celle du premier échantillon est supérieure à celle-ci, cela démontre la présence de certaines impuretés qui ont une densité supérieur à celle du magnésium causant ainsi une augmentation de la masse volumique. L'oxyde de magnésium MgO (g/cm 3,58³) [74], et le l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ (2,36 g/cm³) [75], en sont logiquement responsables.

Quant au second échantillon, sa densité, du fait de la présence de porosité, est inférieure à celle du magnésium, cela prouve l'efficacité du décapage qui a éliminé les impuretés déjà citées.

6.3. Préparation :

Nous avons choisi la métallurgie des poudres pour élaborer l'alliage, cependant, nous nous permettons de signaler qu'une élaboration à l'aide de la métallurgie de fonderie a été tenté sans réussite, cette méthode présente quelques complications, notre coulée n'a pas été fait dans un atmosphère sous vide, cela a engendré une oxydation quasi-instantané du magnésium, faisant place à de l'oxyde de magnésium (MgO) qui ne devient pas liquide avant 2500°C [76], ajouté à cela le fait qu'à la température de fusion du magnésium, le zinc tend à s'évaporer causant une mauvaise homogénéisation.

Il faudrait dire aussi que la métallurgie des poudres n'est pas elle aussi parfaite à cause de la sensibilité du magnésium et le peu d'efficacité du frittage.

Il faut d'abord faire certains calculs basiques pour bien préparer le mélange de poudre, en considérant des échantillons cylindriques de diamètre d'1cm et d'hauteur de 5mm :

Calcul du volume de l'échantillon :

$$V = \pi \times h \times r^2 = \pi \times h \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 398.699 \text{ mm}^3$$

Avec

V : volume de l'échantillon.

r : rayon de l'échantillon.

h: hauteur de l'échantillon.

d: diamètre de l'échantillon.

Puisque $\rho_{Mg} = 1.738 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{Zn} = 7.134 \text{ g.cm}^{-3}$ [75], et d'après le diagramme d'équilibre, le pourcentage massique du magnésium, $X_{Mg} = 27\%$, le pourcentage massique du zinc, $X_{Zn} = 73\%$, la masse volumique de l'alliage est :

$$\rho = \frac{1}{\frac{X_{Mg}}{\rho_{Mg}} + \frac{X_{Zn}}{\rho_{Zn}}} = 3.881 \text{ g.cm}^{-3}$$

Avec :

ρ : masse volumique de l'alliage Mg-Zn à 73 % de zinc.

X_{Mg} : pourcentage massique du magnésium.

X_{Zn} , pourcentage massique du zinc.

ρ_{Mg} : masse volumique du magnésium.

ρ_{Zn} : masse volumique du zinc.

Il est important de noter que cette densité calculée représente une densité théorique s'il n'y a pas de porosité, ce qui est non applicable expérimentalement, puisque nous aurons une densité plus faible que prévue.

Donc la masse, m est : $m = \rho \times V = 1.446 \text{ g}$

D'autre part, nous tenons à clarifier que nous avons ajouté de la poudre pour obtenir le volume désiré, afin de compenser les pertes durant l'opération de compactage.

Tableau 6.2. La masse nécessaire des poudres pour élaborer nos échantillons.

Masse totale	Masse en Zinc (pourcentage massique)	Masse en magnésium (pourcentage massique)
1.600g	1,168g (73%)	0.432g (27%)

6.4. Compactage :

Nous avons prévu pour nos échantillons, un dimensionnement de 10mm de diamètre et de 5mm de hauteur, les échantillons élaborés ne sont pas loin de ces valeurs, alors que les densités réelles calculées sont, comme attendu, légèrement plus faibles que la densité théorique.

La moyenne des fractions densité réelle par densité théorique est de 92,22%, un ratio qui témoigne d'une bonne densification lors de notre compactage.

6.4.1. Influence de la pression de compactage sur la densité à vert :

Les échantillons A, B et C comprimés à différentes pressions de compactage, ont donné les résultats suivants:

Tableau 6.3. Influence de la pression de compactage sur la densité à vert.

Les échantillons	A	B	C
Pression (MPa)	14	10	16
Masse volumique	3,669	3,355	3,724
Densification	0,945	0,864	0,959

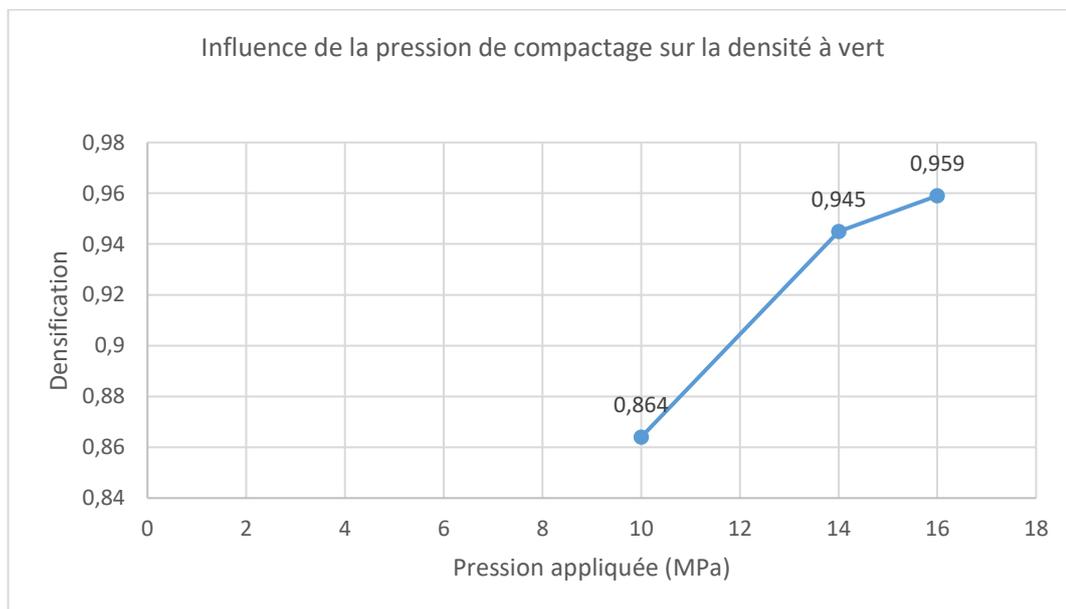


Figure 6.4. Graphe de l'influence de la pression de compactage sur la densité à vert.

6.4.2. Densité à vert avant frittage :

Il est clair que cette densité augmente avec l'augmentation de la pression de compactage.

Tableau 6.4. Les résultats obtenus après le compactage.

Echantillon	A	B	C	D	E	F
Pression de compactage (Mpa).	14	10	16	12	12	12
Temps(min)	210	210	210	240	240	240
Température(°C)	520	520	520	540	500	470
Masse (g)	1,429	1,597	1,644	1,561	1,612	1,464
h(cm)	0,45	0,55	0,52	0,49	0,54	0,47
d(cm)	1,05	1,05	1,04	1,05	1,04	1,04
Densité à vert (g/cm ³)	3,696	3,355	3,724	3,681	3,516	3,669
Echantillon	G	H	I	J	K	L
Pression de compactage (MPa).	12	12	12	12	16	16
Temps(min)	240	150	300	360	1200	1200
Température(°C)	520	520	520	520	540	540
Masse (g)	1,575	1,623	1,575	1,555	1,490	1,525
h(cm)	0,52	0,50	0,49	0,53	0,48	0,52
d(cm)	1,04	1,05	1,05	1,04	1,04	1,05
Masse volumique (g/cm ³)	3,567	3,606	3,640	3,738	3,656	3,388

6.5. Frittage :

Pour notre frittage, nous allons appliquer des températures qui sont entre les températures de fusion de nos deux constituants, c'est un frittage en phase liquide, cependant, en raison de la nature des éléments en question, ce frittage est relativement peu efficace. Il est difficile d'homogénéiser nos échantillons, les températures appliquées ne permettent pas une grande mobilité des atomes et l'obtention des phases indiquées par le diagramme d'équilibre, alors qu'augmenter la température au-dessus de 530°C engendre une fusion totale du matériau, c'est ce qui s'est passé pour l'un de nos échantillons. La grande différence entre les tailles des particules des deux poudres est aussi un facteur qui empêche l'homogénéisation, d'autant plus que la taille du magnésium est assez grande, de plus, la proportion atomique de chaque constituant est proche de 50%, cela complique le frittage. Voici les paramètres de frittage ainsi que les densités après le frittage.

Tableau 6.5. Les résultats obtenus après le frittage.

Echantillon	A	B	C	D	E	F
Pression de compactage (Mpa).	14	10	16	12	12	12
Temps(min)	210	210	210	240	240	240
Température(°C)	520	520	520	540	500	470
Masse (g)	1,444	1,314	1,432	1,540	1,546	1,434
h(cm)	0,48	0,42	0,46	0,48	0,57	0,48
d(cm)	1,05	1,05	1,04	1,06	1,07	1,05
Masse volumique (g/cm ³)	3,476	3,615	3,666	3,637	3,018	3,452
Echantillon	G	H	I	J	K	L
Pression de compactage (MPa).	12	12	12	12	16	16
Temps(min)	240	150	300	360	1200	1200
Température(°C)	520	520	520	520	540	540
Masse (g)	1,326	1,641	1,593	1,540	1,463	1,523
h(cm)	0,51	0,55	0,50	0,53	0,48	0,52
d(cm)	1,05	1,07	1,06	1,06	1,04	1,05
Masse volumique (g/cm ³)	3,004	3,319	3,612	3,294	3,588	3,319

A noter que des paramètres ont compromis nos résultats, la faiblesse de la pompe, la sensibilité du magnésium, ainsi que le temps qui sépare le compactage et le frittage qui varie selon l'échantillon. Il y a eu une oxydation lors du frittage qui a complètement altéré les valeurs de nos essais.

Sur la totalité de nos échantillons une baisse de densification a été remarquée après le frittage. Cependant la diminution de densité n'est pas négligeable mais n'est pas si importante, d'autant plus que la masse volumique de la phase stœchiométrique Mg-Zn est d'environ 1,8 g/cm³ [78].

Nous expliquons que la faible homogénéisation de nos échantillons est responsable du fait de la faible diminution de densité, de plus la légère oxydation lors du frittage y a aussi influé là-dessus.

L'échantillon B et F ont été traité thermiquement, à la température de 540°C pendant environ 20 heures.

6.6. Observation métallographique :

En ce qui concerne l'observation métallographique, elle a présenté un haut taux de porosité.

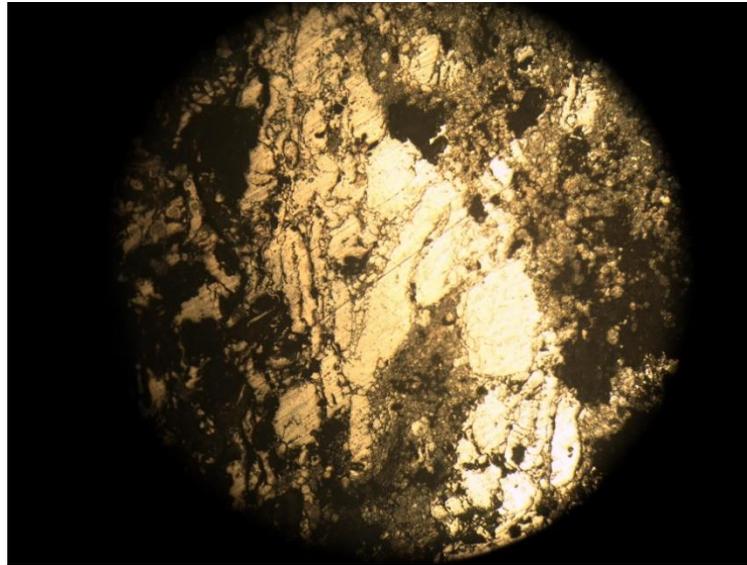


Figure 6.5. Observation microscopique présent d'un haut taux de porosité.

D'autre part, le nombre de phases aisément miscibles est de deux, et par majorité, la phase Zn et la phase Mg, il existe aussi des phases intermétalliques en petites quantités, et ayant subi une oxydation apparente.

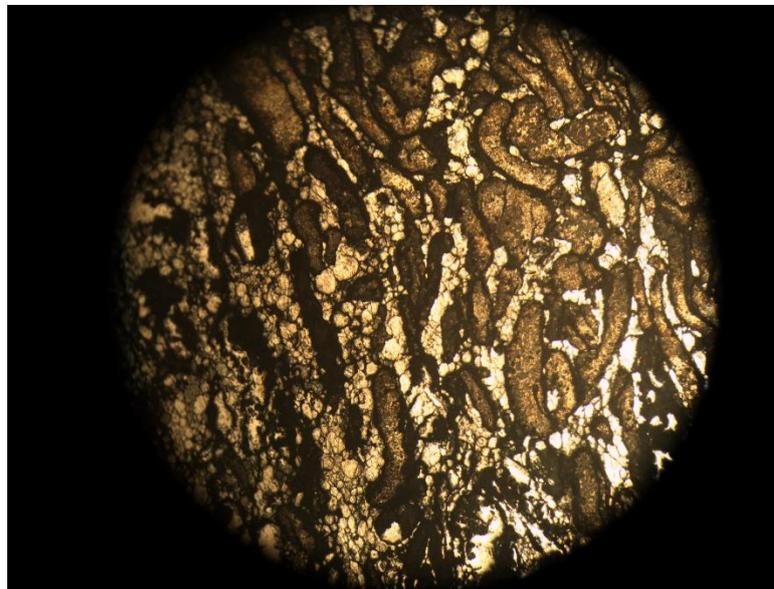


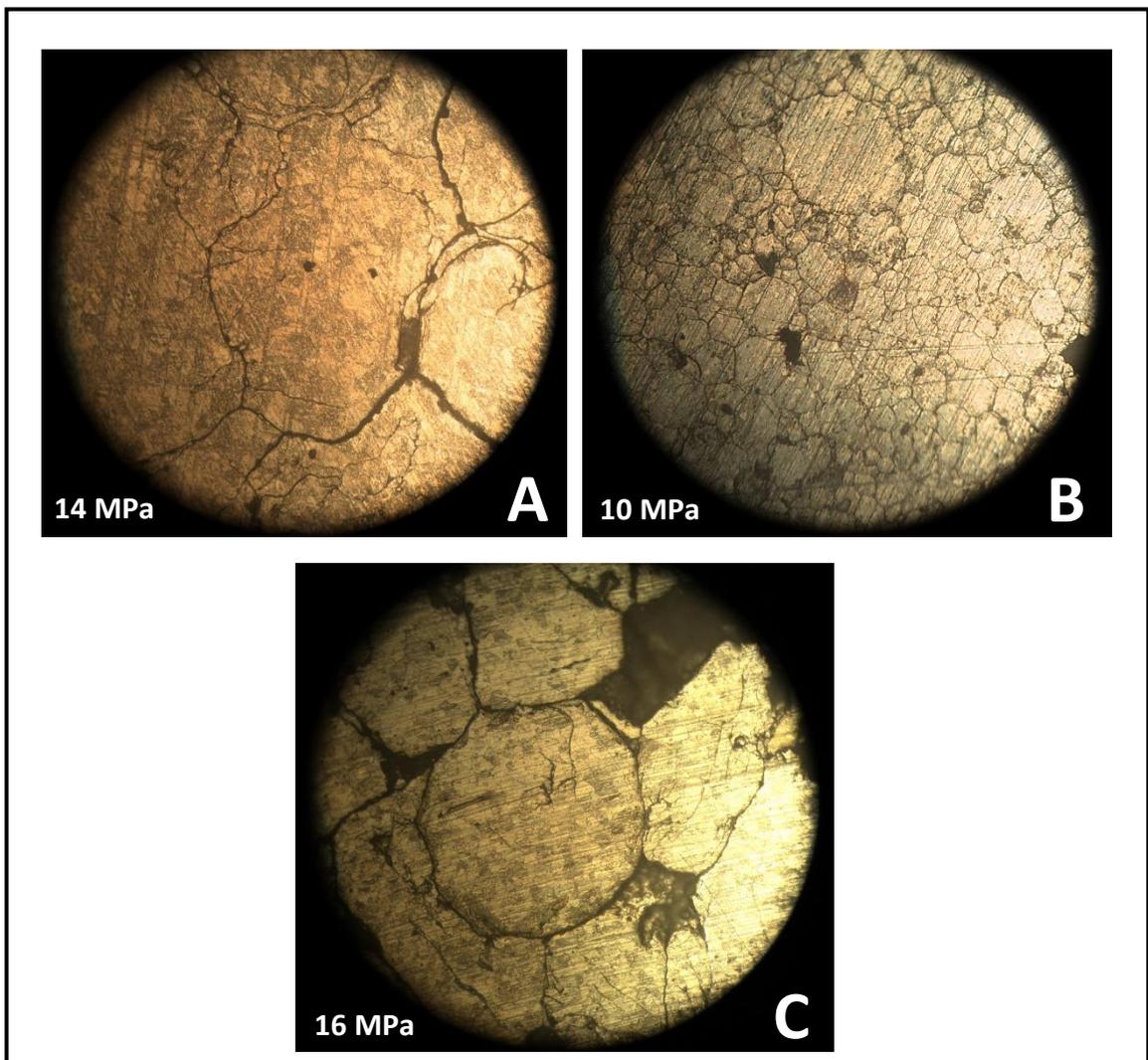
Figure 6.6. Les différentes phases présentes.

Tous les échantillons ont montré un taux considérable de porosité notamment dû à l'oxydation, un taux variant d'un échantillon à un autre ou les paramètres de frittage, et la durée qui sépare les étapes de l'élaboration ainsi que l'efficacité de la pompe sont des facteurs influents.

C'est l'échantillon F qui été remis au four pendant 20 heures qui a présenté une métallographie prometteuse, après polissage l'attaque chimique fut trop forte, causant l'oxydation des phases présentes, malgré le fait de diminuer le temps de l'attaque de 75%, ce fait nous laisse penser que ces phases oxydées sont des phases intermétalliques, peut-être la phase stœchiométrique Mg-Zn. La couleur des phases est assez différente des autres échantillons, elle présente aussi d'assez gros grains, mais une porosité présente sous forme plus regroupée. Certaines phases sont assez noircies, cela est sûrement dû à leur faible potentiel de corrosion.

❖ **Effet de la pression de compactage :**

L'échantillon B ayant reçu la pression de compactage la plus basse, présente des grains assez petits par rapport aux autres échantillons, il n'y a pas eu une grande coalescence, contrairement aux échantillons A et C compactés avec des pressions plus grande et frittés dans les mêmes conditions (520°C 3h30).



*Figure 6.7. Observation microscopique des échantillons A, B, et C avec agrandissement *200*

❖ Effet du temps et de la température de frittage:

D'après les observations métallographiques, le temps de frittage a été plus influant que la température, ces deux paramètres sont proportionnels avec l'homogénéisation du matériau, et c'est le temps de maintien qui a montré une grande efficacité.

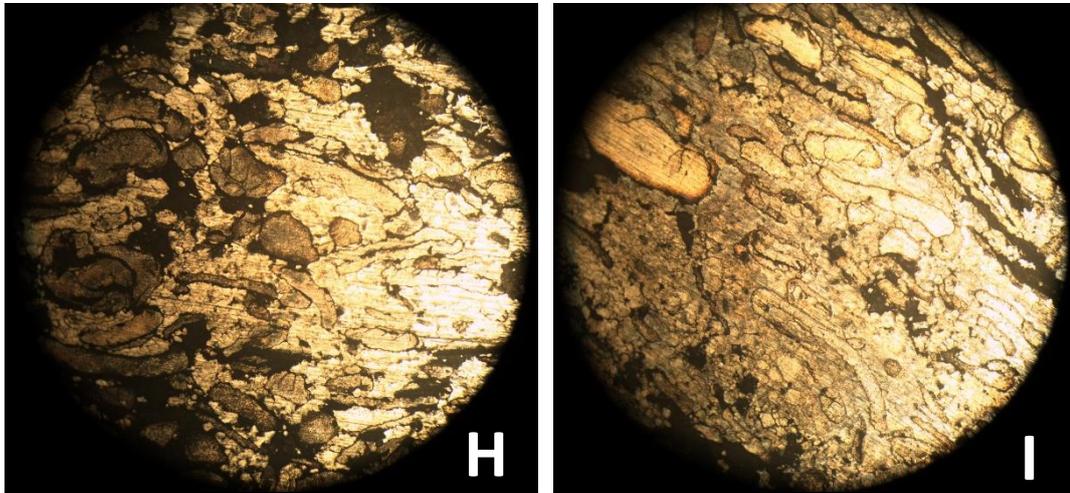


Figure 6.8. Influence du temps (l'échantillon H à 150 min et I à 300 min).

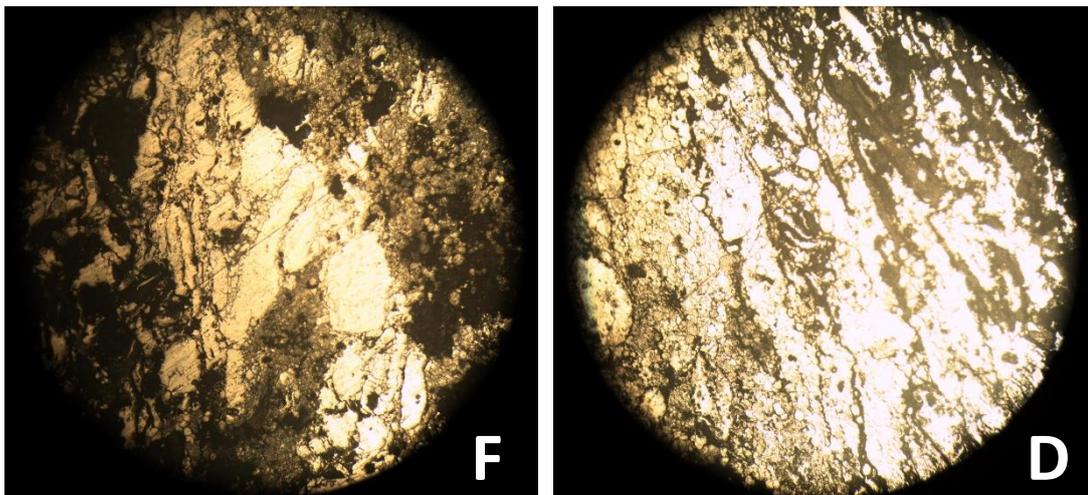


Figure 6.9. Influence de la température (l'échantillon F à 470 et D à 540).

6.7. Test de microdureté :

Les essais mécaniques ont donné des résultats assez cohérents, cependant, le taux de porosité, le manque d'homogénéité et la non identification des phases ont compliqué ces essais.

Les essais ont révélé deux plages de valeurs, la première variante entre 28 et 48 HV, fortement candidate pour être la phase de magnésium, la seconde varie de 228 à 255HV qui représente très probablement la phase du zinc ou peut-être une certaine phase intermétallique.

La finesse des phases intermétalliques n'a pas permis l'évaluation de leur microdureté.

L'échantillon F, a lui montré une microdureté différente, cela conforte l'hypothèse de la présence d'une phase intermétallique dans celui-ci, une microdureté d'environ 150HV, le fait est que la phase Mg-Zn₂ possède une microdureté d'environ 348 HV [79], laisse penser que c'est la phase Mg-Zn qui est présente.

6.8. Corrosion :

En ce qui concerne notre essai d'immersion, nous avons essayé de créer un environnement proche de celui du corps humain, celui-ci, comme cité dans la partie théorique, est considéré comme un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure, mais contient aussi des ions de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ c'est pour cela que nous utilisons une solution contenant 8g/l de chlorure de sodium (NaCl), 0,4g/l de chlorure de potassium (KCl), et 0,4g/l chlorure de calcium hydraté (CaCl₂), d'autre part, le rapport du volume de l'échantillon par rapport à la surface en contact avec la solution est 20 ml/cm², cette condition est recommandée pour les tests de corrosion de biomatériaux, nous avons aussi maintenu la solution dans une température de 37°C, comme à l'intérieur du corps humain, pour reproduire un environnement assez similaire à ce dernier. L'échantillon est relié à l'électrode de référence, dans notre cas, une électrode au calomel saturé (EECS=241mV/ENH).

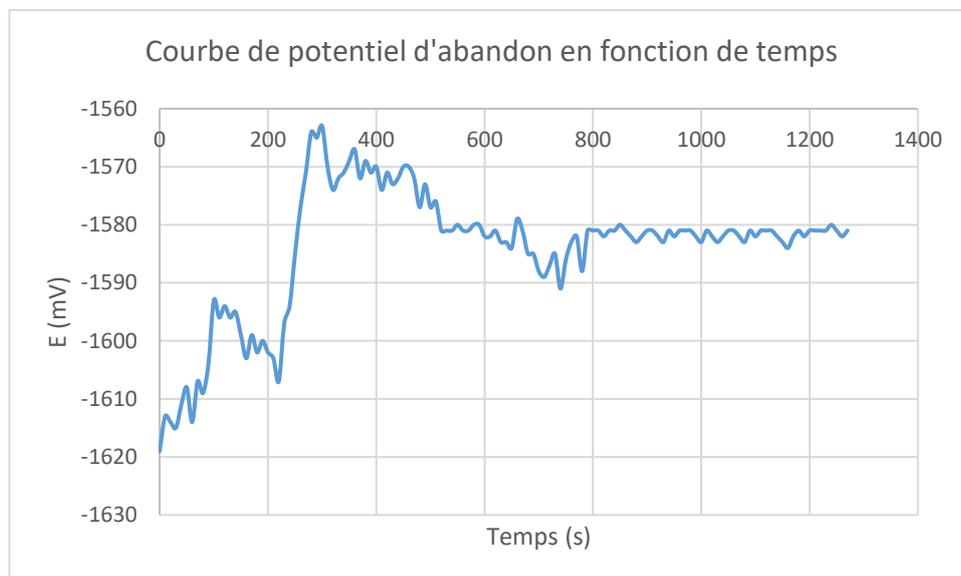


Figure 6.10. Suivi du potentiel d'abandon en fonction de temps.

Le suivi du potentiel d'abandon est effectué en fonction du temps d'immersion ($E=f(t)$) (figure 6.11). La valeur à noter, est celle qui correspond à l'équilibre. Avant de se stabiliser et d'atteindre une valeur fixe, le potentiel de corrosion d'un matériau plongé dans la solution subit en fonction du temps, différentes variations relatives aux phénomènes interfaciaux qui peuvent avoir lieu, avant de se stabiliser dans un potentiel dit potentiel d'abandon, qui est proche de -1580 mV/ENH.

7. Conclusion générale :

Les alliages de magnésium sont assez délicats à élaborer à cause d'une vulnérabilité électrochimique à la fois intéressante mais imposante, de grandes précautions doivent être prises pour pouvoir convenablement étudier ce matériau. L'oxydation du magnésium et de ses alliages est l'un des phénomènes qui s'oppose à la bonne maîtrise de la métallurgie de cet alliage, il est notamment responsable du peu d'homogénéité.

Les paramètres de l'élaboration doivent être bien étudiés pour optimiser les caractéristiques des échantillons et de minimiser les déficiences.

D'autre part la caractérisation mécanique d'une phase intermétallique rapporte une amélioration par rapport aux magnésium pur, cependant il se pourrait, selon la valeur de microdureté, que cet apport pourrait ne pas être suffisant pour être à la hauteur des matériaux biomédicaux biodégradables déjà utilisés.

Malgré cela, nous restons optimistes en ce qui concerne les recherches qui peuvent aboutir à une amélioration des propriétés de cette phase, une technologie ou un dispositif exploitant l'alliage Mg-Zn à 73% massique de zinc pouvant donner des résultats positifs.

8. Perspectives pour les travaux ultérieurs :

Dans ce paragraphe, nous allons résumer notre expérience pour partager ce qui est pour nous, le fruit de notre travail.

Ce qui a rendu notre projet intéressant mais aussi délicat et complexe, est l'utilisation du magnésium qui est extrêmement sensible, ce fut le pilier de notre projet. Si le déroulement des expériences doit se faire sans contact avec l'air ambiant, le stockage adéquat avant et après demeure lui aussi plus que recommandé, le magnésium et ses alliages ont tendance à s'oxyder rapidement, une enceinte protectrice est préconisée, une protection par pompage ou par immersion dans un gaz rare adéquat pourrait être une solution. Les conditions et paramètres des travaux doivent être préalablement étudiés et définis de façon à échapper aux altérations alors que l'intervalle entre les expérimentations doit être minimisée au maximum afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles, prévoir des tests au fur et à mesure de l'avancement du projet afin de s'assurer du bon déroulement des travaux serait une bonne contribution.

Dans le même registre, la maîtrise du décapage reste le point clé du projet, puisqu'il permet de purifier le magnésium.

Optimiser les procédures d'élaboration et d'essai est favorable, il ne faut pas oublier que les alliages sont destinés aux applications biomédicales, l'étude doit être la plus parfaite possible. Dans le cadre de la métallurgie des poudres, un broyage favoriserait l'homogénéisation du matériau.

Vu le grand nombre de phases qui pourrait exister dans l'alliage, une méthode d'identification des phases serait primordiale après l'élaboration.

Il est clair que des études préalables doivent être faites en ce qui concerne la caractérisation de l'alliage, cependant, il serait plus intéressant de collaborer avec un personnel qualifié dans le domaine médical et biologique, cela permettrait d'obtenir meilleurs résultats, qui donneront éventuellement suite à des essais cliniques.

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] **André MARLOT** « Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements d'oxydes biocompatibles pour application aux implants dentaires en alliage de titane » Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (2012).
- [2] **Caroline RICHARD** « Corrosion et traitements de surface des biomatériaux » Techniques de l'ingénieur, COR140.
- [3] **Dharam PERSAUD-SHARMA** "Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications" J Biomim Biomater Tissue Eng. 2012.
- [4] **D. Gibbons** "Introduction to medical implant materials" in ASM Handbook Materials for medical devices: ASM International, 2012, vol. 23.
- [5] **B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, et al.** "Biomaterials science - An introduction to materials in medicine" Academic Press, 1997.
- [6] **M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai** "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review" Biomaterials, vol. 27, pp. 1728-1734, 2006.
- [7] **Olivier JAY** « Magnesium for biomedical applications as degradable implants: thermomechanical processing and surface functionalization of an Mg-Ca alloy » thèse de doctorat Université Grenoble Alpes, 2015.
- [8] **Shaoxiang ZHANG** « Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial » Acta Biomaterialia, Volume 6 (2) 2010
- [9] **Pascal LAHEURTE** « Titane et alliages – Des matériaux de choix pour les applications médicales » Techniques de l'ingénieur Réf. : M4781 V1 2014
- [10] **D.F. WILLIAMS** « Medical and Dental Materials » VCH Weinheim, 1992
- [11] **Shen, C.; Liu, X.; Fan, B.; Lan, P.; Zhou, F.; Li, X.; Wang, H.; Xiao, X.; Li, L.; Zhao** "Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2 Mg alloy for biodegradable implants" RSC Adv. 2016, 6, 86410–86419.
- [12] **Katarivas Levy, G.; Ventura, Y.; Goldman, J.; Vago, R.; Aghion, E.** "Cytotoxic characteristics of biodegradable EW10X04 Mg alloy after and coating and subsequent heat treatment" Mater. Sci. Eng. C 2016, 62, 752–761.
- [13] **Katarivas Levy, G.; Aghion, E.** « Influence of heat treatment temperature on corrosion characteristics of biodegradable EW10X04 Mg alloy coated with Nd ». Adv. Eng. Mater. 2016, 18, 269–276.
- [14] **Pospíšilová, I.; Soukupová, V.; Vojtěch, D.** "Influence of calcium on the structure and mechanical properties of biodegradable zinc alloys" In Materials Science Forum; Trans Tech Publication Ltd.: Stafa-Zurich, Switzerland, 2017; pp. 400–403.
- [15] **Aghion, E.; Levy, G.; Ovadia, S.** "In Vivo behavior of biodegradable Mg-Nd-Y-Zr-Ca alloy" J. Mater. Sci. 2012, 23, 805–812.

Bibliographie

- [16] **Zheng, Y.; Gu, X.; Witte, F.** “Biodegradable metals”. *Mater. Sci. Eng. C* 2014, 77, 1–34.
- [17] <https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/internal-fixation-for-fractures/>
- [18] **Poinern G. E. J., Brundavanam S., Fawcett D.** “American Journal of Biomedical Engineering” 2, 218 (2012).
- [19] **Saito S.** “New horizon of bioabsorbable stent. Catheter. Cardiovascular. Interv.” 2005;66:595–596.
- [20] **Erne P, Schier M, Resink TJ.** “The road to bioabsorbable stents: reaching clinical reality?” *Cardiovasc. Interv. Radiol.* 2006;29:11–16.
- [21] **Colombo A, Karvouni E. Biodegradable stents** “fulfilling the mission and stepping away” *Circulation.* 2000;102:371–373.
- [22] **Luo, M.; Shen, W.; Wang, Y.; Allen, M.** “In Vitro Degradation of Biodegradable Metal Zn and Zn/Fe-Couples and Their Application as Conductors in Biodegradable Sensors.” In *Proceedings of the 2015 Transducers-2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, Anchorage, AK, USA, 21–25 June 2015; pp. 1370–1373.
- [23] **Ma, J.; Zhao, N.; Zhu, D.** “Endothelial cellular responses to biodegradable metal zinc.” *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2015, 1, 1174–1182.
- [24] **Li, H.; Xie, X.; Zheng, Y.; Cong, Y.; Zhou, F.; Qiu, K.; Wang, X.; Chen, S.; Huang, L.; Tian, L.** “Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr.” *Sci. Rep.* 2015, 5, 10719.
- [25] **Liu, X.; Sun, J.; Yang, Y.; Pu, Z.; Zheng, Y.** “In vitro investigation of ultra-pure Zn and its mini-tube as potential bioabsorbable stent material.” *Mater. Lett.* 2015, 161, 53–56.
- [26] **Kubásek, J.; Vojtěch, D.; Jablonská, E.; Pospíšilová, I.; Lipov, J.; Ruml, T.** “Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn–Mg alloys.” *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 58, 24–35.
- [27] **Zhao, S.; McNamara, C.T.; Bowen, P.K.; Verhun, N.; Braykovich, J.P.; Goldman, J.; Drelich, J.W.** “Structural characteristics and in vitro biodegradation of a novel Zn-Li alloy prepared by induction melting and hot rolling.” *Metall. Mater. Trans. A* 2017, 3, 1204–1215.
- [28] **W. Van der Giessen, A. Lincoff, R. Schwrtz, et al,** « *Circulation* » 1996, 94, 1690.
- [29] **H. Tamai, K. Igaki, E. Kyo, et al,** “*Circulation* » 2000, 102, 399.
- [30] **Song G, Atrens A, StJohn D, Nairn J, Li Y.** “The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl.” *Corros Sci* 1997;39(5):855–75.
- [31] **Song G, Atrens A, StJohn D, Wu X, Nairn J.** “The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions.” *Corros Sci* 1997;39(10-11):1981–2004.

Bibliographie

- [32] **Heublein B, Rohde R, Kaese V, Niemeyer M, Hartung W, Haverich A.** “Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?” *Heart* 2003;89(6):651–6.
- [33] **Zartner P, Cesnjevar R, Singer H, Weyand M.** “First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby.” *Catheter Cardiovasc Interv* 2005;66(4):590–4.
- [34] **Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack HA, Kaese V, Pisch A, Beckmann F and Windhagen H:** “In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*” 27: 1013-1018, 2006.
- [35] **Xu L, Yu G, Zhang E, Pan F and Yang K:** “In vivo corrosion 3. Behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application.” *JBiomed Mater Res A* 83: 703-711, 2007.
- [36] **Witte F, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ and Windhagen H** “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response” *Biomaterials* 26: 3557-3563, 2005.
- [37] **Wong HM, Yeung KW, Lam KO, Tam V, Chu PK, Luk KD and 4. Cheung KM,** “A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants.” *Biomaterials* 31: 2084-2096, 2010.
- [38] **Horst E. Friedrich, Barry L. Mordike,** “Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Application,” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2006).
- [39] **H. Okamoto (1998) In A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark (eds)** “Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys.” Metals Park, OH: ASM International.
- [40] **B. L. Mordike and K.U. Kainer** “Magnesium Alloys and Their Applications.” Frankfurt, Germany: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH. (1998).
- [41] **G. Neite, K. Kubota, K. Higashi, and F. Hehmann In R.W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer** “Materials Science and Technology, Vol. 8.” Germany:Wiley- VCH, (2005).
- [42] **Manoj Gupta, Nai Mui Ling Sharon** « Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites » (2011, Wiley)
- [43] **E. D. McBride** “Absorbable metal in bone surgery.” *Journal of American Medical Association*, 111(27), 2464–2467, (1938).
- [44] **M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias** “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials”: a review. *Biomaterials*, 27, 1728–1734, (2006)
- [45] **Y.W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen, F. Zhang, and E. H. Han** “Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid” *Materials Science and Engineering C*, 29(3), 1039–1045, (2009).
- [46] **Yufeng Zheng.** “Magnesium alloys as biodegradable biomaterials” CRC Press, Taylor & Francis Group (2016)

Bibliographie

- [47] **Ken Hewitt and Tony Wall**, “The zinc industry”, Woodhead publishing limited, Cambridge, England, (2000).
- [48] **Roderick J Sinclair**, “The extractive metallurgy of zinc”, the Australian Institute of Mining and Metallurgy, Spectrum Series Volume Number 13, (2005).
- [49] **H. CHATRI, C. ALOUANE** « Elaboration d’un biomatériau (Co, Cr, W) par la métallurgie des poudres » projet de fin d’étude, ENP Alger, 2012
- [50] **R.M.GERMAN** “Powder metallurgy sciences” Library of congress cataloging in published data. United States of America (1994).
- [51] **R.W.HECKEL** "An analysis of powder compaction phenomena" Trans. Aim, vol.221, p.1001-1008, (1961).
- [52] **D. BOUVARD**, « Métallurgie des poudres », Edition Hermes Science, Paris, 2002.
- [53] **Y. HOUST**, « classification et pressage » Institut Nationale des Sciences Appliquées de Rennes ,2005.
- [54] **M. VU. BALSHIN**, « Theory of compacting », vestnik metalloprom, vol.18, (1958).
- [55] **R. W. HECKEL**, « An analysis of powder compaction phenomena », Trans Aim, vol. 221, 1961.
- [56] **R.M. GERMA** "Powder metal science", p.127, (1984).
- [57] **HOSSEIN ABDIZADEH** « Elaboration et caractérisation des composites duplex (composites laminaires tri-couches à base d’alumine ». Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1997.
- [58] **G. Cizeron**, « Le frittage sous aspect physico-chimique », Institut de céramique, 1968.
- [59] **M. DESCEMOND**, « Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde »
- [60] **R. W. Germain**, «Powder Metal Science», 1984.
- [61] **G.C Kuchzunski**, « mechanism of densification during sintering of metallic particles », Trans. AIME, 1949.
- [62] **ANDRE VO VAN**, « Modélisation numérique et expérimentale du procédé de frittage en métallurgie des poudres », Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec, 1998.
- [63] **Pichet. G**, « caractérisation et optimisation de l’atmosphère de frittage pour le système fer-cuivre-carbone », Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec, (1996).
- [64] **S. DJERAF**, « compactage et frottage d’une poudre d’aluminium obtenue par broyage mécanique », PFE, ENP, 2005.

Bibliographie

- [65] **B. GROSGOGEAT, P. COLON**, « La Corrosion. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires », (2009/2010).
- [66] **J-L. CROLET, G. BERANGER**, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages ». Technique de l'ingénieur, fasc. M 150 (2003).
- [67] **MUSTER D, VOUILLOTV JL et DUBRUILLE JH.** « Biomateriaux, biomateriels et bioingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (I) ». Encyclopédie médico- chirurgicale Stomatologie/Odontologie, 22-014-F-10, Elsevier, Paris, (1999).
- [68] **D. LANDOLT.** « Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surfaces des matériaux » Presse polytechnique et universitaire romande, (1997).
- [69] **B. NORMAND, N. PÉBÈRE, C. RICHARD, M. WERY.** « Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique ». Presse polytechnique et universitaire romand, CH_1015 (2004).
- [70] **C. PICONI ET G. MACCAURO.** « Zirconia as a ceramic biomaterial ». Biomaterial 20, (1999).
- [71] **Barbara A. Shaw**, « Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection » ASM Handbook, Volume 13A.
- [72] **Robert Lévêque**, « Traitements et revêtements de surface des métaux » page 106 Dunod 2007.
- [73] Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, 78e session, 1989, pp. T1-T21 (et pp. T23-T42, version anglaise).
- [74] Entrée de « Magnesium oxide » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail).
- [75] Fiche Sigma-Aldrich du composé Magnesium hydroxide en sont logiquement responsables.
- [76] OXYDE DE MAGNESIUM, fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques.
- [77] **David R. Lide**, « CRC Handbook of Chemistry and Physics » CRC Press Inc, 2009, 90e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0).
- [78] **Emee MarinaSalleh** « A statistical prediction of density and hardness of biodegradable mechanically alloyed Mg–Zn alloy using fractional factorial design » Journal of Alloys and Compounds Volume 644, 25 September 2015, Pages 476-484.
- [79] **Yao Caizhen** « Corrosion behaviour of MgZn2 alloy using electrochemical methods » International Conference on Structural Integrity and Fracture 2013.