

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'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude du comportement mécanique et corrosif des alliages
biodégradables du système (Mg - Zn), élaborés par la
métallurgie des poudres

Anes OUADAH

Bellal SADOUKI

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

Composition du Jury :

Président	Mr. F. HELLAL,	Professeur	ENP Alger
Rapporteur/ Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. M. KASSER,	Maitre de conférences	ENP Alger
Examineur	Mr. M. DELLALI,	Docteur	ENP Alger
Invité	Mr. B. BELOUCIF,	Doctorant	ENP Alger

ENP 2017

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

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude du comportement mécanique et corrosif des alliages
biodégradables du système (Mg - Zn), élaborés par la
métallurgie des poudres

Anes OUADAH

Bellal SADOUKI

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

Composition du Jury :

Président	Mr. F. HELLAL,	Professeur	ENP Alger
Rapporteur/ Promoteur	Mr. M. CHITROUB,	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. M. KASSER,	Maitre de conférences	ENP Alger
Examineur	Mr. M. DELLALI,	Docteur	ENP Alger
Invité	Mr. B. BELOUCIF,	Doctorant	ENP Alger

ENP 2017

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à tous ceux avec qui je partage même un grain de joie et d'amitié, Particulièrement à :

- ✓ mes très chers parents. Que dieu les garde pour moi.
- ✓ mes frères et mes sœurs tous la famille
- ✓ mon binôme SADOUKI Bellal

mes amis : Abdelhak, A Mohamed, Amine, Sif eddin, Rafik, D Mohamed, Bilal, badr eddin, Hatim, Djemai, Brahim, ali, rahim ...

la promotion de génie des matériaux 2014/2017 et tous mes amis que je ne peux pas cité.

OUADAH Anes

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à tous ceux avec qui je partage même un grain de joie et d'amitié, Particulièrement :

A mes très chers parents. Que dieu les garde pour moi.

A mes frères et mes sœurs.

A mon binôme OUADAH Anes

A mes amis Haitem, Aboubaker, Atman, Abdeldjalil, Rabah, Mohamed, djamel, chikh sidahmed, chikh abdekadar...

*A la promotion de génie des matériaux
2014/2017*

Et à tous mes amis que je ne peux pas citer.

BELLAL SADOUKI

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, la patience, la volonté et le courage afin d'arriver à faire ce modeste travail.

Nous tenons à remercier en premier lieu notre promoteur Mr. M. CHITROUB chef de département de Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique pour nous avoir fait confiance, nous avoir laissé toute la liberté de gérer et d'organiser ce travail et aussi pour ses conseils judicieux et son aide précieuse.

Nous remercions aussi Mr. F.HELLAL notre président de jury pour avoir mis à notre disposition le laboratoire de physique des matériaux ainsi que tout le matériel nécessaire pour accomplir notre travail, ses suggestions et conseils nous ont beaucoup aidés.

Que Mr. A. KASSER, notre enseignant qui nous a initiés à la métallurgie des poudres, trouve ici nos vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail, celui qui nous a inspiré par son esprit de recherche et sa patience pour la science. Sans ses connaissances en matière de MDP et ses directives nous n'aurons pas pu achever notre projet.

Nous tenons à remercier également Mr. M. DELLALI pour nous avoir honorés par sa participation aux membres de notre jury, ainsi que les connaissances qu'il nous a donnés à propos des métaux ferreux et non ferreux.

Nous n'oublions pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie de l'école nationale polytechnique pour nous avoir offert, ainsi qu'à tous nos camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير سبيكة معدنية قابلة للتحلل العضوي (في بيئة بيولوجية)، معدة أساسا من مسحوق المغنيزيوم النقي ومُدعّمة بنسبٍ مختلفة من مسحوق الزنك النقي (5، 10، 20 و 50 بالمائة). بدأنا عملنا بتحديد القياسات المتوسطة لكل مسحوق، ثم قمنا بتحضير الخلائط المختلفة التي أجرينا عليها عملية الضغط من أجل الحصول على قطع متكتلة من هذه السبيكة المعدنية. ثم قمنا بتلحيم هذه القطع تلحيمًا ذاتيًا من خلال عملية التلبيد، التي أنجزناها بمعايير مختلفة لنتمكن من معرفة تأثيرها على كثافة المادة النهائية. وبمجرد الانتهاء من تحضير النماذج، قمنا باختبار الصلابة المجهرية، واختبار التحلل، لتحديد عمر السبيكة المعدنية بطريقتين مختلفتين. إنّ نتائج الدراسات التكوينية و الكهروكيميائية التي أُجريت على هذه النماذج، تشير إلى أن النموذج E1(Mg-5Zn) له أفضل مرشح كسبيكة قابلة للتحلل العضوي، معدة أساسا بطرق تعدين المساحيق.

الكلمات المفتاحية: مادة قابلة للتحلل العضوي، تعدين المساحيق، عملية التلبيد، اختبار الصلابة المجهرية، الكهروكيميائية.

Abstract

The aim of this work is to develop a biodegradable magnesium-based alloy with different amounts of zinc as alloying element (5, 10, 20 and 50%) by the metallurgy of powders. We started by characterizing average size of each powder, mixtures were then prepared and subjected, after, to a cold compacting in order to agglomerate the material. Strengthening was done by a sintering treatment where parameters were varied to see their influence on the final density. Once developed, our samples have undergone micro-hardness tests and corrosion in a biological environment tests to determine their corrosion rates. The different morphological and electrochemical characterizations indicate that the sample E1 (Mg-5wt% Zn) is the best candidate for a biodegradable material elaborated by the metallurgy of powders.

Keywords: biodegradable, metallurgy of powders, sintering, micro hardness, electrochemical.

Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer un matériau biodégradable à base de magnésium allié à des quantités différentes de zinc (5, 10, 20 et 50%) par la métallurgie des poudres. Nous avons commencé par une caractérisation de la taille moyenne des poudres, ensuite les

mélanges ont été préparés puis compactés à froid pour agglomérer le matériau. La consolidation a été faite par un traitement de frittage où nous avons varié les paramètres pour voir leur influence sur la densité finale. Une fois élaborés, nos échantillons ont subi des tests de microdureté et des tests de corrosion dans un milieu biologique pour déterminer leurs vitesses de corrosion. Les différentes caractérisations morphologiques et électrochimiques indiquent que l'échantillon E1 (Mg-5wt%Zn), est le meilleur candidat pour un matériau biodégradable élaboré par la métallurgie des poudres.

Mots-clés : biodégradable, métallurgie des poudres, frittage, micro dureté, électrochimique.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Table des matières

Table des matières

Liste des Tableaux

Table des figures

Introduction générale 17

PARTIE TEORIQUE

1	ÉLABORATION DES POUDRES	20
	Introduction	20
1.1	Procédés Mécaniques (le broyage)	20
1.1.1	Mécanosynthèse	20
1.2	Procédés physiques	22
1.2.1	L'atomisation par un fluide	22
1.3	Procédés chimiques	22
1.4	Procédé électrolytique	24
2	CARACTERISATION DES POUDRES	25
	Introduction	25
2.1	Caractérisation de la taille moyenne des particules d'une poudre	25
2.1.1	La technique de tamisage	25
2.1.2	La technique de sédimentation	26
2.1.3	Technique de microscopie	26
2.2	Caractérisation de la forme des poudres	27
2.3	Densité apparente	28
3	LE COMPACTAGE DES POUDRES	29
	Introduction	29
3.1	Mécanismes de compactage	29
3.2	Relation entre la densité et la pression appliquée	29
3.3	Techniques de compactage	30
3.3.1	Le compactage axial à simple et à double action	30
3.3.2	Compactage isostatique à froid (CIF)	32

4	LE FRITTAGE DES POUDRES	33
	Introduction	33
4.1	stades de frittage	34
4.2	Mécanismes de frittage	35
4.2.1	Évaporation-condensation (ou sublimation)	35
4.2.2	Diffusion superficielle	35
4.2.3	Diffusion en volume	35
4.2.4	Ecoulement plastique	36
4.2.5	Mécanisme de diffusion aux joints de grains	36
4.2.6	Mécanisme de diffusion de type Nabarro-Herring	36
4.3	facteurs influençant sur le frittage	36
5	LA CORROSION	38
	Introduction	38
5.1	Types de corrosion d'un métal	38
5.2	Nature électrochimique de la corrosion	38
5.3	Courbes de polarisation individuelles	40
5.4	Polarisation d'activation	41
5.5	Corrosion uniforme	42
5.6	Corrosion galvanique	43
5.7	Corrosion par piqûre	43
5.8	Corrosion intergranulaire	44
5.9	Corrosion par érosion	44
5.10	La corrosion sous contrainte	45
5.11	Corrosion caverneuse	45
5.12	Corrosion bactérienne	46
6	Comportement des matériaux dans un milieu biologique	47
	Introduction	47
6.1	Qu'est ce qu'un milieu biologique	47
6.2	Exigences pour l'utilisation de matériaux dans les milieux biologiques	48
6.3	Biocompatibilité	49
6.4	L'hémocompatibilité	50
6.5	Biofonctionnalité	50
6.6	Système immunitaire	51
6.6.1	Phénomènes de toxicité	51
6.6.2	Tests de biocompatibilité à l'aide d'eucaryotes	51
6.7	Les biomatériaux	52
6.7.1	Conditions d'utilisation des biomatériaux	52
6.8	Interface implant/tissu tendre	53
6.8.1	Régénération des tissus en présence d'un implant	53
6.8.2	Effets de surface physicochimiques	54
6.9	Interface implant/ os	54
6.10	Interface implant/sang	55

7 Matériaux biodégradables	56
Introduction	56
7.1 La base des Biomatériaux temporaires	56
7.2 Notions de biodégradation élémentaires	57
7.3 Corrosion in Vitro et in Vivo	58
7.4 Applications médicales des implants biodégradables	59
7.5 Métaux utilisés pour Stent Biodégradable	60
7.5.1 Le Fer et ses alliages	60
7.5.2 Le magnésium et ses alliages	60
7.5.3 Cas cliniques	61

PARTIE EXPÉRIMENTALE

8 Procédures expérimentales	63
Objectif du travail	63
8.1 matériaux utilisés	63
8.2 décapage	64
8.3 Caractérisation des poudres	65
8.3.1 Tamisage	66
8.4 Élaboration des alliages	67
8.4.1 Préparation des échantillons	68
8.5 Compactage	69
8.5.1 Matériels utilisés	69
8.5.2 Description de l'opération de compactage	71
8.6 Caractérisation à vert	71
8.7 Frittage	72
8.7.1 Matériels utilisés	72
8.7.2 Description de l'opération de frittage	73
8.8 Préparation métallographique	74
8.8.1 L'enrobage	75
8.8.2 polissage	75
8.8.3 Attaque chimique	76
8.9 Observation microscopique	76
8.10 La mesure de la microdureté	77
8.11 Caractérisation électrochimique	78
8.11.1 Evolution du potentiel en fonction du temps.	78
8.11.2 Déroulement des tests électrochimiques	79
8.11.3 Essais d'immersion	81
9 Résultats et interprétations	84
Introduction	84
9.1 Caractérisation des poudres	84
9.1.1 Caractérisation de la taille	85
9.1.2 Caractérisation de la forme	86
9.2 Préparation des alliages	87
9.3 Influence de la pression de compactage sur l'alliage (Mg-50%Zn).	88
9.3.1 La densité à vert	88
9.3.2 La densité après frittage	89

9.3.3	La micrographie (après frittage)	90
9.3.4	La micro dureté après frittage :	91
9.4	Influence du temps de frittage sur l'alliage (Mg-50%Zn)	93
9.4.1	La densité après frittage	93
9.4.2	La micrographie (après frittage)	94
9.4.3	La micro dureté après frittage	98
9.5	Influence de la teneur de zinc sur l'alliage (Mg-Zn)	98
9.5.1	La densité	99
9.5.2	La micrographie	100
9.5.3	la microdureté	101
9.6	les Essais de la corrosion	102
9.6.1	Essais d'immersion (in vitro) des alliages (Mg-Zn)	102
9.6.2	Morphologie de la corrosion des alliages (Mg-Zn)	104
9.6.3	Essai électrochimique des alliages (Mg-Zn)	107
9.6.4	Comparaison entre les résultats (Immersion, électrochimique)	108
	Conclusion	109
	proposition des travaux ultérieur	110
	Annexe A	117
	Annexe B	120
	Annexe C	122

Liste des tableaux

5.1	Classification du degré de résistance à la corrosion des matériaux métalliques	43
8.1	Quelques propriétés des matériaux utilisés	63
8.2	Résumé des paramètres d'études (acide utilisé, C, t) [28].	65
8.3	influence de la pression de compactage.	69
8.4	influence du temps de frittage.	69
8.5	influence de pourcentage de Zn.	69
8.6	Paramètres de polissage.	75
8.7	paramètres des attaques appliquées [27].	76
9.1	Résultats de la caractérisation de la poudre de Mg.	85
9.2	la taille des particules de la poudre de zinc.	86
9.3	les masses des composants de l'alliage (Mg-%Zn).	88
9.4	Evaluation de la densité à vert et densité après frittage en fonction de la pression de compactage.	88
9.5	Influence de la pression de compactage sur le retrait volumique.	89
9.6	Influence de la pression de compactage sur la dureté.	92
9.7	Influence du temps de frittage sur la densité.	93
9.8	Influence du temps de frittage sur la dureté.	98
9.9	Evaluation de la densité en fonction du teneur de zinc.	99
9.10	Influence de la teneur de zinc sur la micro dureté.	101
9.11	les vitesses de corrosion après l'essai d'immersion.	104
9.12	les résultats de test électrochimique.	108
9.13	les résultats de test électrochimique.	108
14	résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent pression.	117
15	résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent pression.	117
16	résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent temps de frittage.	118
17	résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent temps de frittage.	118
18	résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent pourcentage de Zn.	118
19	résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent pourcentage de Zn.	119
20	Les résultats de pH obtenus après essai d'immersion de nos échantillons dans la solution Ringer's.	119

21 Les résultats de pH obtenus après essai d'immersion de nos échantillons
dans la solution Ringer's. 119

Table des figures

1.1	Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie [4].	21
1.2	Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages [5].	21
1.3	Vue schématique d'un atomiseur [8].	22
1.4	Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel [10].	23
2.1	Caractérisation de la taille moyenne des particules	26
2.2	Particules irrégulière coincée dans le trou du tamis	26
2.3	Principales formes des particules observées ainsi que leur procédé d'élaboration [12].	27
2.4	Mesure de la densité apparente [12].	28
3.1	Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés [17].	30
3.2	(a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [15].	31
3.3	Représentation schématique de la distribution de la densité dans un aggloméré de poudre, (a) pressé seulement par le haut, (b) pressé par le haut et le bas [12].	31
3.4	Principe de compression isostatique à froid (CIF) [19].	32
4.1	Evolution de la porosité au cours du frittage [21].	34
4.2	Différents chemins de frittage [23].	36
5.1	Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution [43].	39
5.2	Courbes de polarisation individuelles anodique (A) et cathodique (K) [43].	41
5.3	la corrosion uniforme.	42
5.4	Schémat d'une pile de corrosion galvanique [29].	43
5.5	Mécanismes d'amorçage et de propagation d'une piqûre [29].	43
5.6	Corrosion intergranulaire [44].	44
5.7	Les étapes de la corrosion par érosion [29].	45
5.8	représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope optique sur coupe [29].	45
5.9	Corrosion par effet de crevasse.	46
5.10	corrosion de desulfovibrio vulgaris sur un acier inoxydable [29].	46
6.1	Aperçu du contenu de la notion de « milieu biologique » [48].	48
6.2	Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie [48].	48
6.3	Influence de l'interface corps solide/cellule [48].	49
6.4	Composantes de la biocompatibilité [48].	49

6.5	Facteurs de biocompatibilité : I = réactions à la surface ; 2 = effet à long terme ; 3 = modifications du matériau ; 4 = dommages aux tissus [48].	52
6.6	Régénération de tissus autour d'un implant : W = plaie ; E = érythrocytes ; Im = implant ; F = fibrine ; N = neutrophiles ; B = vaisseaux sanguins ; K = collagène ; M = macrophages ; bB = vaisseaux en cours de formation ; fK = capsule fibreuse ; nB = vaisseaux sanguins nouvellement formés [48].	53
6.7	Capsule fibreuse dans un implant intramusculaire : Ti = tissu musculaire non endommagé ; Co = fibres de collagène reliées lâchement entre elles ; Bv = vaisseau sanguin ; M = îlots de fibres musculaires ; oCo = fibres de collagène orientées ; ln = infection cellulaire (inflammation) ; iTi = tissu nécrose ; Im = implant [48].	54
6.8	Causes des réactions sur l'interface implant/os : Im = implant ; sTi = tissu en contact avec l'implant (capsule) ; K = tissu osseux ; A = atrophie ; I = infection ; II = surcharge dynamique (fatigue) ; III = corrosion ; IV = produits d'abrasion [48].	55
6.9	Mécanismes de la régénération de l'os : (a) régénération naturelle des tissus ; (b) implant bioinerte ; (c) implant bioactif ; D = défaut ; B = caillot de sang ; fO = formation d'ostéoblastes ; bK = régénération du tissu osseux ; Os = ostéoblaste ; WK = croissance de l'os ; vK = régénération complète de l'os ; Im = implant ; nK = os nouvellement formé ; sTi = capsule de tissu tendre ; Bpa = particule de biomatériau ; fT i = tissu fibreux. [48].	55
7.1	exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchrage et leurs vis de fixations, (b) nouvelle technique de couture de chirurgie orthopédique, (c) les fils d'attaches, (d) stents cardiovasculaires.	59
8.1	Matériels utilisés durant le procédé de décapage.	64
8.2	séchage de la poudre.	65
8.3	Tamiseuse à vibration mécanique.	66
8.4	Balance électronique.	67
8.5	Diagramme d'équilibre magnésium-zinc.	67
8.6	Forme des pastilles.	68
8.7	Presse Hydraulique "JONNSEWAY".	70
8.8	Les différents composants de la matrice de compactage.	70
8.9	Forme des comprimés après le compactage.	71
8.10	Pied à coulisse digital.	72
8.11	formation d'une couche d'oxyde.	73
8.12	Dispositif de frittage	74
8.13	Photos de l'échantillon enrobé à froid.	75
8.14	Microscope optique OPTIKA M-789.	76
8.15	(a) le microduromètre, (b) principe de l'essai Vickers.	77
8.16	Mesure de potentiel libre d'échantillon avec la solution Ringer's.	78
8.17	Appareillage électrochimique.	79
8.18	la surface d'échantillon en parallèle avec l'électrode de référence.	80
8.19	courbe de polarisation schématique et détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [29].	81
8.20	dispositif pour mesurer la variation massique et le volume de H ₂ dégagé	82
8.21	accumulation de H ₂ pendant 66 h	83

TABLE DES FIGURES

9.1	La courbe de la distribution des tailles de la poudre de Magnésium.	85
9.2	Microphotographie de la poudre de Magnésium.	86
9.3	Microphotographie de la poudre de Zinc.	87
9.4	Histogramme représente la différence en densité de l'alliage avant et après frittage à différent pression de compactage avec t=60 min.	89
9.5	Variation du retrait volumique en fonction de la pression de compactage avec t= 60min	90
9.6	Microstructure des échantillons frittés à 350 °C pendant 60min	91
9.7	Évolution de la dureté en fonction de la pression de compactage avec t = 60min	92
9.8	Influence du temps de frittage sur la densité avec P = 30MPa	93
9.9	Microstructure d'échantillon F1 fritté à 350 °C pendant t = 60 min avec P =30 MPa.	95
9.10	Microstructure d'échantillon F2 fritté à 350 °C pendant t = 180 min avec P =30 MPa.	95
9.11	Microstructure d'échantillon F3 fritté à 350 °C pendant t = 300 min avec P =30 MPa.	96
9.12	Microstructure d'échantillon F4 fritté à 350 °C pendant t = 420 min avec P =30 MPa.	96
9.13	Microstructure de F1 ,F2, F3 et F4 frittés à 350 °C et P = 30 MPa.	97
9.14	Evolution de la dureté en fonction du temps de frittage avec P = 30MPa.	98
9.15	Histogramme représente la différence en densité de l'alliage avant et après frittage à différent teneur de Zinc avec (P = 30MPa, t = 420 min).	99
9.16	Microstructure des échantillons E1, E2, E3 et E4 (5, 10, 20 et 50%Zn) fritté pendant 420 min avec P = 30 MPa.	100
9.17	la dureté et densité en fonctions de taux de Zn.	101
9.18	les valeurs de pH des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).	103
9.19	le volume de H2 des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).	104
9.20	la corrosion par immersion de F1 dans la solution Ringer's pendant 1h.	105
9.21	Corrosion de F1 dans la solution Ringer's pendant 3 h.	105
9.22	Corrosion de F3 dans la solution Ringer's pendant 3 h.	106
9.23	Corrosion de l'échantillon F4 dans la solution Ringer's pendant 5 h.	106
9.24	courbes de polarisation des alliages F1 et F3 dans la solution Ringer's à T = 37 °C.	107
9.25	courbes de polarisation des alliages E1 et E4 dans la solution Ringer's à T = 37 °C.	107
26	XRD patterns of the as-extruded Mg-Zn alloys [40].	120
27	SEM micrographs and EDS analysis of the as-extruded Mg-Zn alloys : (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4, (e) E1-T5, (f) E1-T4 and (g) E1-T6 [40].	121
28	Corrosion rates of pure Mg and Mg-6Zn alloy in SBF at 37 °C calculated from electrochemical measurements (Pi) and immersion tests (Pw).	122
29	Potentiodynamic polarization curves of pure Mg and the Mg-6Zn alloy in SBF at 37 °C.	122
30	HE-stained slices of the kidney with pure Mg implantation after (a) 1 week, (c) 10 days and (e) 2 weeks post-implantation ; Mg-6Zn alloy implantation after (b) 1 week, (d) 10 days and (f) 2 weeks post-implantation.	123

Introduction générale

Les dispositifs médicaux conventionnels nécessitent l'utilisation de matériaux qui ont été expérimentalement prouvés comme étant résistant à la corrosion lorsqu'ils sont placés dans certains fluides. Cependant, avec une nécessité pour les biomatériaux de prochaine génération pour les applications médicales, des matériaux corrosifs sont envisagés pour les applications où un placement temporaire de matériel médical est souhaité. De tels cas se retrouvent généralement dans les applications orthopédiques et cardiovasculaires où des échafaudages temporaires pour le soutien structurel sont nécessaires, ce qui améliore finalement la cicatrisation des plaies et le processus de régénération tissulaire. Une ligne majeure d'alliages biodégradables à ces fins est celles basées sur magnésium-zinc [47].

L'objectif de notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un matériau biodégradable à base de magnésium avec le zinc comme élément d'alliage. Ce travail vient dans la continuité des travaux antérieurs effectués au laboratoire de Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Nous avons choisi la métallurgie des poudres (MDP), définie comme étant le domaine de la métallurgie traitant de la production des poudres de métaux ou d'alliages ainsi que la fabrication des pièces métalliques à partir de ces poudres, comme voie de synthèse vue les bonnes performances des matériaux élaboré par cette technique considéré comme produits de haute gamme.

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

Dans les quatre premiers chapitres seront présentées les différentes étapes du processus de fabrication de pièces par la technique de la métallurgie des poudres, de la caractérisation des poudres jusqu'à l'étape de consolidation finale par frittage en passant par le compactage.

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

Dans le huitième chapitre, nous mettrons en œuvre les outils expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de notre matériau biodégradable Mg-Zn. Nous expliquerons la technique suivie pour la préparation des mélanges ainsi que les étapes à suivre pour aboutir à des comprimés agglomérés et bien consolidés. Dans chaque étape

nous présentons le protocole de l'expérience ainsi que le matériel utilisé et les précautions à prendre pour avoir des meilleurs résultats.

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

Nous achèverons ce travail par des conclusions tirées des discussions et interprétations des résultats, et des perspectives et recommandations pour des travaux ultérieurs afin de booster la recherche et d'approfondir les connaissances sur le sujet.

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre 1

ÉLABORATION DES POUDRES

Introduction

Nombre de produits sont, de nos jours, fabriqués sous forme des poudres : pigments, encres, vernis, catalyseurs, explosif, produits chimiques,etc.

En fait, l'utilisation des poudres est devenue si importante qu'il est presque impensable, maintenant, de concevoir un procédé industriel sans elle.

Les méthodes de fabrication des poudres peuvent se classer en quatre procédés [1].

- ◇ Procédés mécaniques ;
- ◇ Procédés physiques ;
- ◇ Procédés chimiques ;
- ◇ Procédé électrolytique.

1.1 Procédés Mécaniques (le broyage)

Les procédés mécaniques regroupent toutes les techniques basées sur le broyage des métaux fragiles tels que le manganèse le chrome et certains alliages de cuivre.

Si les matériaux à broyer sont ductiles, un traitement préalable de fragilisation à l'hydrogène peut être appliqué pour les rendre fragiles. Des systèmes tels que : Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Al peuvent être transformés en poudre en utilisant plusieurs types de broyeurs, comme les broyeurs à boulets, à secousses, à marteaux, à cylindres, les tubes broyeurs, les broyeurs to urbillonnaires ainsi que divers désintégradeurs à choc.

Les broyeurs à mâchoires, à marteaux et à cylindres sont très utilisés pour le broyage grossier. Le broyage fin suit fréquemment le concassage préliminaire, car celui-ci donne rarement une poudre immédiatement utilisable [2].

1.1.1 Mécanosynthèse

Depuis les années 80, la mécanosynthèse, ou broyage à haute énergie, est développée pour la fabrication de nouveaux matériaux nanostructurés tels que les composites ou les intermétalliques à mémoire de forme [3]. La Figure 1.1 illustre une unité de broyage à

haute énergie. Le principe du broyage à haute énergie consiste à appliquer une pression mécanique sur des particules qui subissent des forces de compression, de cisaillement, de laminage et d'usure par frottement.

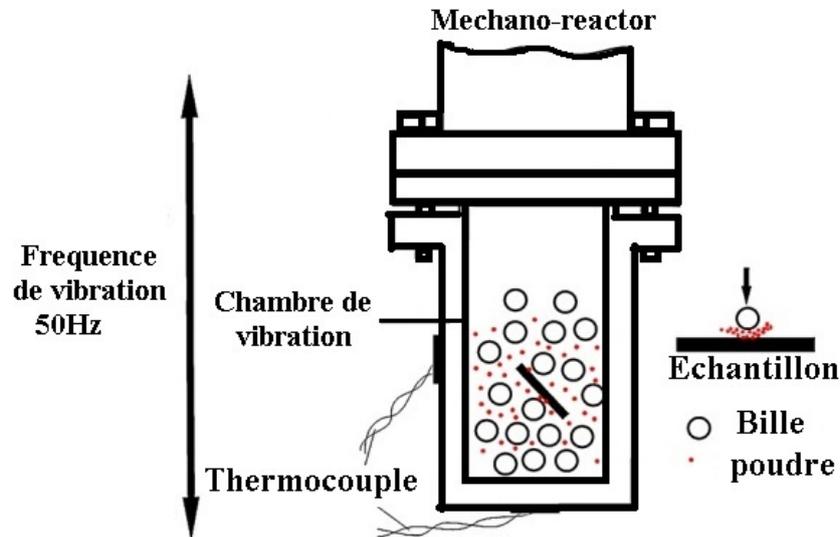


FIGURE 1.1 – Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie [4].

Le broyage à haute énergie permet aussi l'incorporation de nanoparticules de type céramique ou intermétallique par exemple dans des particules de matériaux ductiles [5]. Ce procédé permet l'enrobage partiel ou complet d'une poudre par une autre. La figure 1.2 présente un schéma de principe d'incorporation de nanoparticules par mécanosynthèse.

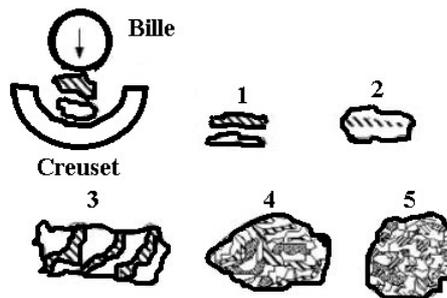


FIGURE 1.2 – Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages [5].

Dans ce cas de figure, il y a alternance de plusieurs mécanismes tels que la déformation plastique, les fractures et enfin le collage. L'enrobage dépend de plusieurs paramètres liés aux caractéristiques des poudres initiales (taille, nature et morphologie), ainsi qu'aux paramètres opératoires du procédé mécanique [5].

1.2 Procédés physiques

Les procédés physiques de production des poudres métalliques sont basés sur la désintégration d'un jet de métal liquide en utilisant un fluide atomiseur.

Les procédés physiques de production des poudres métalliques sont basés sur la désintégration d'un jet de métal liquide en utilisant un fluide atomiseur [6].

1.2.1 L'atomisation par un fluide

L'atomisation est le procédé dans lequel le métal liquide est désintégré par l'impact de jets d'un fluide (gaz, eau) sous haute pression.

La pulvérisation par l'eau, qui refroidit et solidifie très vite la gouttelette de métal liquide, donne des particules de forme irrégulière. Elle est habituellement moins coûteuse que les autres techniques d'atomisation en raison du faible coût du fluide, la faible énergie utilisée pour la pressurisation par rapport aux gaz et la très forte productivité qui peut être obtenue (jusqu'à 30 tonnes/heure).

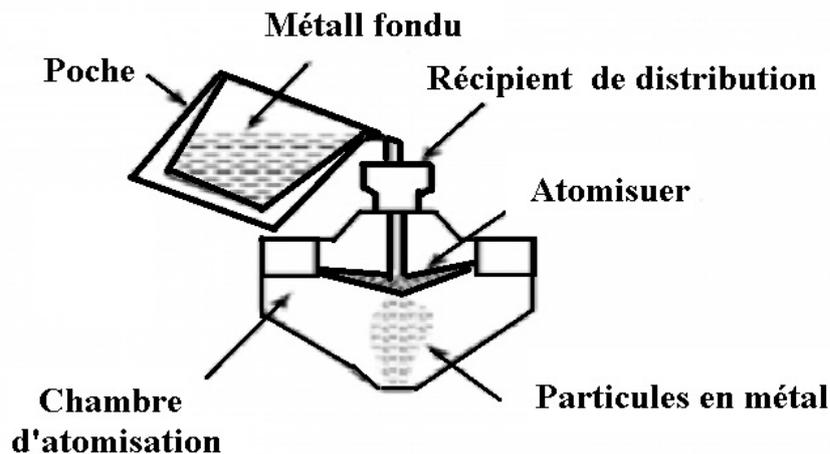


FIGURE 1.3 – Vue schématique d'un atomiseur [8].

Dans les procédés d'atomisation par gaz, le métal liquide est fracturé au moyen d'un gaz (air, azote, argon ou hélium) animé d'une grande vitesse. Les poudres obtenues sont en général parfaitement sphériques et lisses avec, dans certains cas, la présence de "satellites" qui sont de petites particules liées à des particules plus grosses [7].

1.3 Procédés chimiques

La voie chimique reste la voie la plus efficace pour l'élaboration de poudres de propriétés et de caractéristiques spécifiques. Le principe des méthodes d'élaboration par voie chimique consiste à faire intervenir un réactant et un réactif. Le procédé sol-gel s'impose comme la méthode d'élaboration des matériaux métalliques par voie chimique. On définit

un sol comme étant constitué de particules métalliques en suspension dans un solvant organique [10]. Ces particules en suspension vont subir deux transformations successives. La première étape est la solvatation (polymérisation) : les particules vont être entourées de molécules du solvant formant ainsi un gel. La stabilité du sol est conditionnée par plusieurs types d'interactions : physique (force de Van der Waals), chimique (liaison hydrogène..), et enfin électrostatique.

La seconde étape, après évaporation du solvant par séchage (conventionnel) dans des conditions normales de température et de pression, génère un effondrement de la structure et on obtient une poudre Figure 1.4 [10].

Cette technique permet l'élaboration de poudres fines, de taille nanométrique, avec une morphologie sphérique. Ce procédé d'élaboration, dit de chimie douce, possède plusieurs avantages :

- ◊ La production de matériaux, tels que les céramiques et les silicates, à des températures relativement basses ;
- ◊ La synthèse de poudres avec des composés en solution tout au long des différentes étapes du procédé. Ceci permet une homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire, voire atomique, et donc une homogénéité de la poudre produite ;
- ◊ La possibilité de synthétiser et de produire des poudres métalliques à des puretés élevées ;
- ◊ Le faible coût des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques.

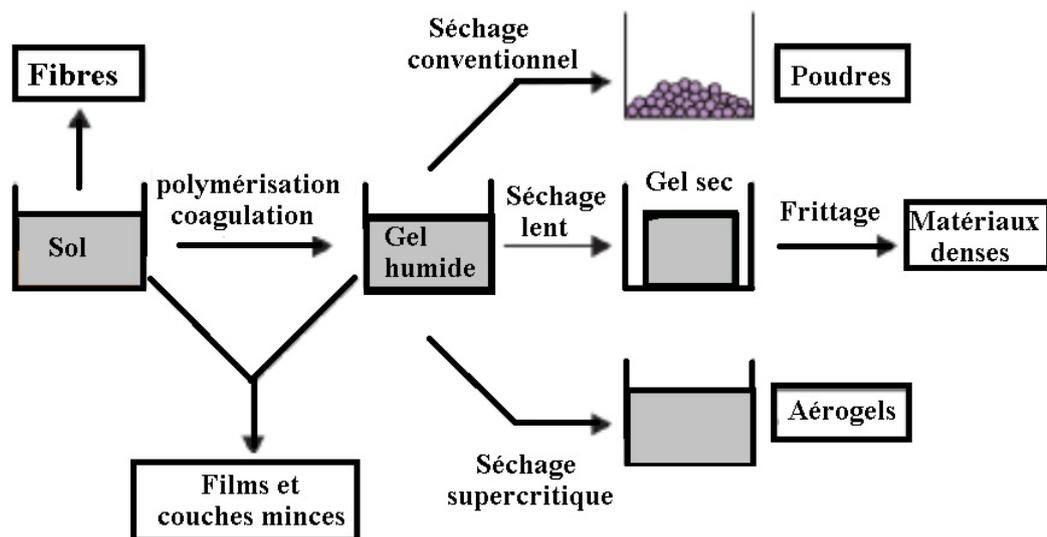


FIGURE 1.4 – Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel [10].

En revanche, les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production en grande quantité. A titre d'exemple, un kg de verre produit par la méthode sol-gel revient au moins cent fois plus cher que la même quantité de verre produite par procédés physiques [10].

1.4 Procédé électrolytique

L'électrolyse de solutions aqueuses des sels métalliques avec anode soluble ou non soluble est utilisée pour la production de plusieurs poudres métalliques de très haute pureté. Telles que : Fe, Cu, Sn, Cr, Mn... etc.

Il existe deux méthodes pour l'électrodéposition.

- ◊ La déposition directe d'une poudre de faible adhérence donnant un dépôt spongieux qui est ensuite réduit en poudre fine par broyage mécanique suivi d'un criblage puis d'un recuit.
- ◊ La déposition du métal sous forme de couche dense, lisse et fragile qui est ensuite broyée en poudre fine. Les poudres de fer et de manganèse sont produites de cette façon.

La qualité et la quantité du dépôt électrolytique obtenu dépendent des conditions d'électrolyse comme la composition chimique et la concentration de l'électrolyte, la température du bain, l'agitation de l'électrolyse, et la densité du courant électrique appliquée. Des substances colloïdales qui servent de germes pour une précipitation plus rapide des cristallites, sont fréquemment ajoutées au bain liquide [11].

Les poudres électrolytiques se présentent souvent sous forme de grains à structure dendritique. Leur densité apparente est faible et leur coulabilité est médiocre. Elles s'agglomèrent facilement par imbrication de leurs rameaux dendritiques. Le plus souvent ces poudres sont broyées, recuites à moyennes températures puis tamisées pour donner la granulométrie désirée, et en même temps pour les rendre plus dense, plus plastique et par conséquent plus compressible si elles sont destinées pour le compactage [8].

Chapitre 2

CARACTERISATION DES POUDRES

Introduction

La réussite de tout processus de métallurgie des poudres dépend des caractéristiques des poudres métalliques. La caractérisation est l'opération qui consiste à déterminer ces caractéristiques. Les principales grandeurs à déterminées sont :

- ◇ La taille des particules et la distribution en taille dans la masse d'une poudre ;
- ◇ La forme des particules ;
- ◇ Les densités apparente et tassée ;
- ◇ La coulabilité et la compressibilité.

Ces propriétés ont une grande influence sur le comportement des poudres pendant le compactage et de frittage, sur la structure et les propriétés du matériau fritté Dans le présent chapitre on cite les différentes caractéristiques de la poudres ainsi les techniques qui permettent la détermination de ces propriétés.

2.1 Caractérisation de la taille moyenne des particules d'une poudre

La taille et la forme des particules sont des grandeurs très importantes car elles ont des influences sur les comportements d'une poudre métallique, tels que le débit, la densité apparente, compressibilité et frittabilité [12].

2.1.1 La technique de tamisage

L'analyse par tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique ,la plus simple , la moins couteuse et la plus utilisée pour la détermination rapide de la taille moyenne et la distribution de la taille des particules dans la masse d'une poudre [13]. L'opération consiste à placer un échantillon de poudres au dessus d'un ensemble de tamis dont la taille des ouverture diminue de haut en bas [14].cette série des tamis soumise à une vibration mécanique , sonique ou magnétique qui permettre la séparation de la poudre en un certain nombre de fraction de taille appelé refus .ce dernier est calculé sous forme de pourcentage en poids par rapport à la masse totale de la poudre à caractériser . Les particules coincées figure 2.2 dans les trous de chaque tamis ont été retirées par une brosse fine. Ces particules ont été ajoutées à celles de groupe dimensionnel inférieur

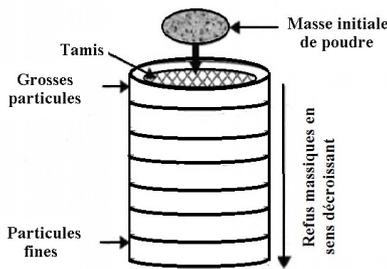


FIGURE 2.1 – Caractérisation de la taille moyenne des particules

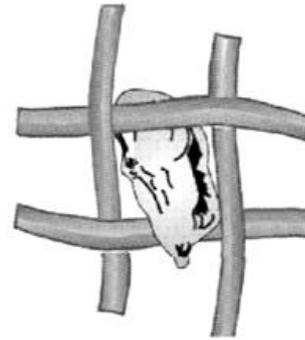


FIGURE 2.2 – Particules irrégulière coincée dans le trou du tamis

au tamis duquel proviennent [12]. Les tamis composés de fils sont tissés dans un modèle de mailles carrées figure 2.1. Ces fils sont souvent en bronze ou en acier inoxydable. Le nombre de mailles (nombre d'ouvertures par unité de longueur) et le diamètre des fils déterminent l'ouverture nominale réelle des tamis [12].

Cette technique est convenable pour des particules supérieures à $20\mu\text{m}$.

2.1.2 La technique de sédimentation

La sédimentation est un mécanisme qui permet la détermination de la taille des particules en fonction de leur vitesse de précipitation au milieu d'un fluide. Cette mesure est basée sur la loi de Stokes de la dynamique des fluides, qui stipule qu'aux faibles vitesses v , la force de frottement sur un corps sphérique se déplaçant à travers un fluide à vitesse constante est proportionnelle au produit de la vitesse, la viscosité du fluide et le rayon de la sphère [12]. La sédimentation dans les liquides, permet de déterminer des tailles de particules allant jusqu'à $0,1\ \mu\text{m}$. La loi de Stokes est également une fonction de la vitesse de l'accélération de la pesanteur ainsi que de la densité du fluide et de sa viscosité. La formule de Stokes qui permet de déduire la taille des particules, est donnée comme suit [14] :

$$v = \frac{g(\rho - \rho_f)}{18\eta} X^2 \quad (2.1)$$

Où :

- v Vitesse de précipitation des particules dans le fluide ;
- ρ Densité du matériau solide des particules ;
- ρ_f Densité du fluide utilisé ;
- g Accélération de la pesanteur ;
- η Viscosité du fluide ;
- X Diamètre des particules.

2.1.3 Technique de microscopie

La microscopie est la méthode la plus précise de l'analyse granulométrique, parce que les particules individuelles sont observées et mesurée [12]. L'analyse microscopique consiste à faire déposer les particules de poudres sur une platine de verre, une caméra

de télévision balaie la surface recouverte de poudre. La photo est alors analysée afin de déterminer la distribution de taille et la taille des particules. On mesure ainsi la taille et la distribution de taille par enregistrement du nombre de particules interceptées par le spot en utilisant la technique de l'intersection linéaire moyenne [15].

$$D = X_V \frac{L \cdot 10^3}{N \cdot G} \quad (2.2)$$

Où :

- N Nombre d'intersection entre les particules et le segment test
- X_V Fraction surfacique occupée par les particules du métal dans l'échantillon circulaire
- L Longueur du segment moyen en mm
- G Grossissement

2.2 Caractérisation de la forme des poudres

La forme des particules est une caractéristique très importante et elle est reliée au mode d'élaboration et au matériau utilisé [12]. Cette propriété est 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.

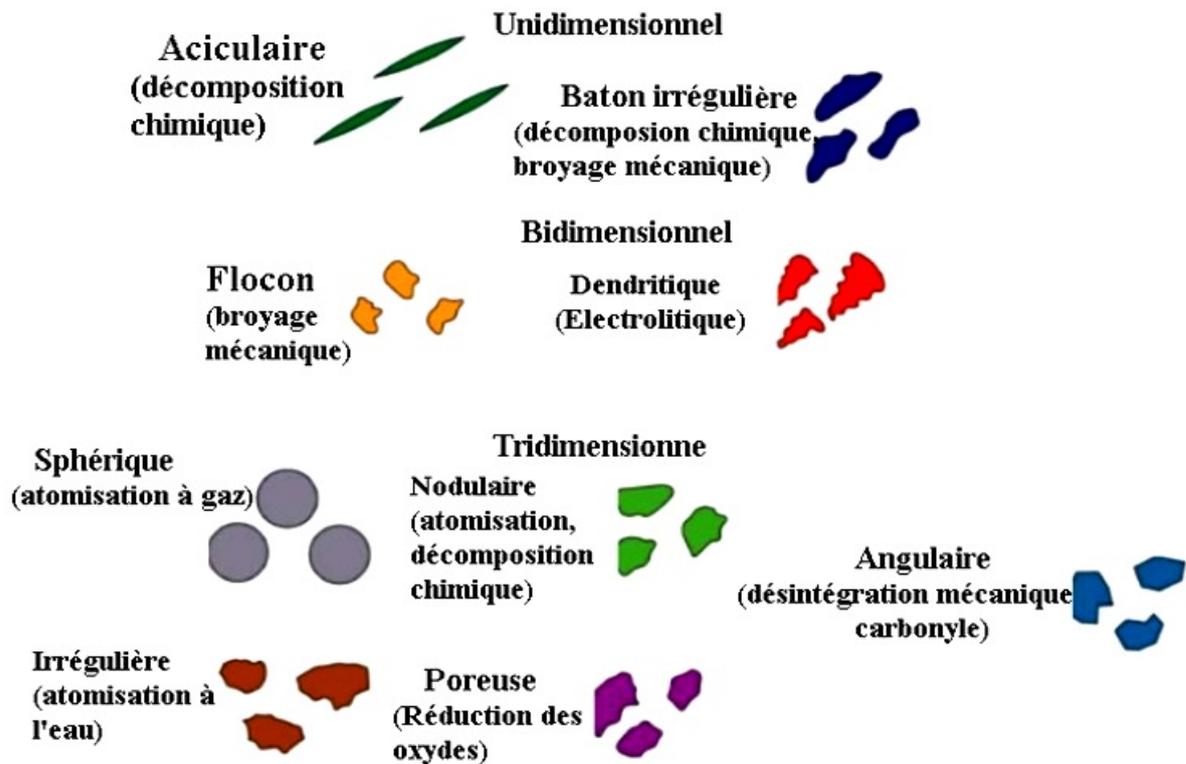


FIGURE 2.3 – Principales formes des particules observées ainsi que leur procédé d'élaboration [12].

Le principal moyen utilisé pour qualifier la forme des particules de poudre est le microscope électronique à balayage (MEB). Les principales formes de particules observées sont regroupées dans la figure 2.3.

La forme des particules joue un rôle très important pour la fabrication des pièces par la technique de la métallurgie des poudres (MDP).

2.3 Densité apparente

Pour mesurer la densité apparente, on utilise l'appareil de Hall. Cette technique repose sur la détermination du poids d'une poudre qui remplit un conteneur cylindrique d'un volume calibrée de $25 \text{ cm}^3 (+ 0.05 \text{ cm}^3)$, une fois celui-ci rempli, on nivelle la poudre à même les bords du cylindre. La masse de la poudre dans le cylindre déversée par le volume est égale à la densité apparente en g/cm^3 comme illustré à la figure 2.4 [15, 12].

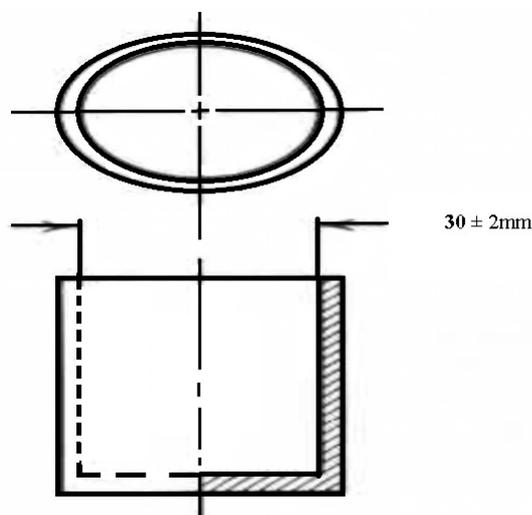


FIGURE 2.4 – Mesure de la densité apparente [12].

Chapitre 3

LE COMPACTAGE DES POUDRES

Introduction

Le compactage est une opération importante dans le procédé de fabrication des pièces par la métallurgie des poudres. C'est l'étape durant laquelle la majeure partie de la densification a lieu. Le comprimé doit être suffisamment solide pour résister aux différentes manipulations sans risque de cassure. Cette résistance dépend de la pression appliquée, de la nuance, et des caractéristiques de la poudre.

3.1 Mécanismes de compactage

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes [1, 16] :

- ◇ 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 rendant 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.

3.2 Relation entre la densité et la pression appliquée

Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité à vert. Pour de basses pressions, M. Yu. Balshin [18] propose la relation 3.1 :

$$\ln(p) = A.V + B \quad (3.1)$$

Où :

p la pression appliquée
 V le volume relatif de la poudre
 A, B des constantes

La pression de compactage a 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 3.1.

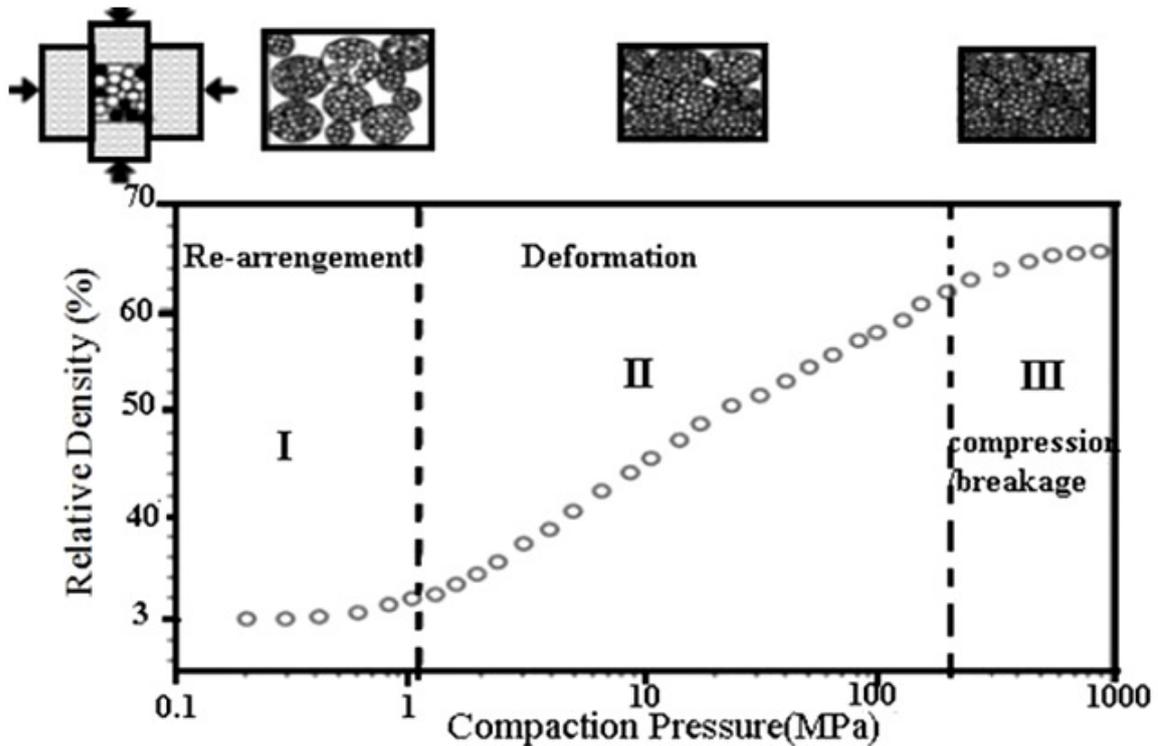


FIGURE 3.1 – Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés [17].

3.3 Techniques de compactage

3.3.1 Le compactage axial à simple et à double action

Cette opération consiste à appliquer une pression (1 à 8 K bar) 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 comme montré dans la figure (3.2.a). Si tous les poinçons sont mobiles, ce compactage est appelé : compactage à double ou multi-action, figure (3.2.b).

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.

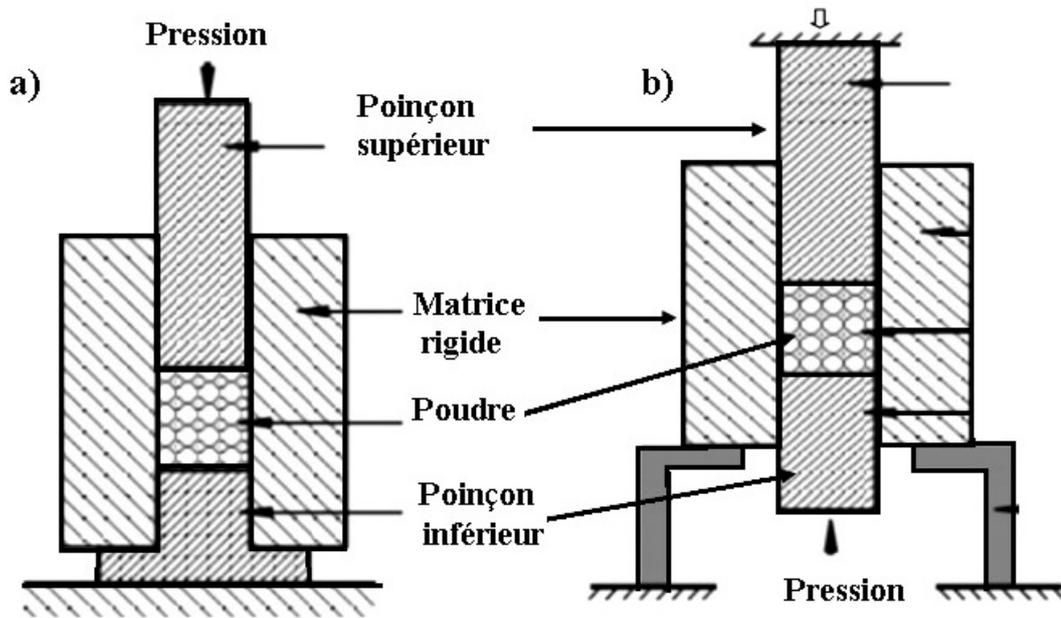


FIGURE 3.2 – (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [15].

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 comme le montre la figure 3.3.

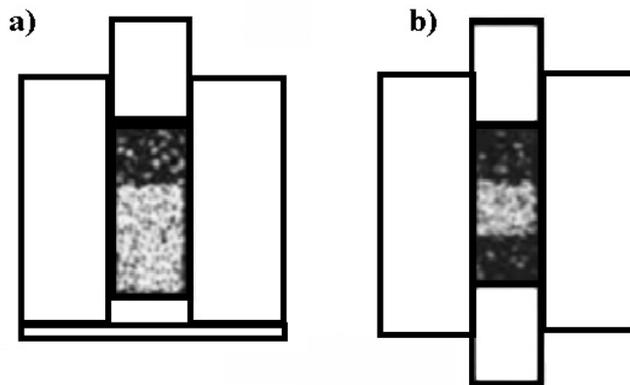


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de la distribution de la densité dans un aggloméré de poudre, (a) pressé seulement par le haut, (b) pressé par le haut et le bas [12].

Les problèmes d'hétérogénéités de densité observés sur les comprimés ci-dessus peuvent être réduits en utilisant la double ou multi-action, en plus des lubrifiants soit sur la surface latérale des matrices ou mélangés à la poudre [12].

3.3.2 Compactage isostatique à froid (CIF)

Le principe de ce procédé, dont les sollicitations sont purement mécaniques, consiste à immerger une enveloppe flexible en caoutchouc remplie de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, sous une haute pression comme il est montré sur la figure 3.4 La poudre est alors rendue compacte à travers une pression approximativement identique dans toutes les directions (pression isostatique).

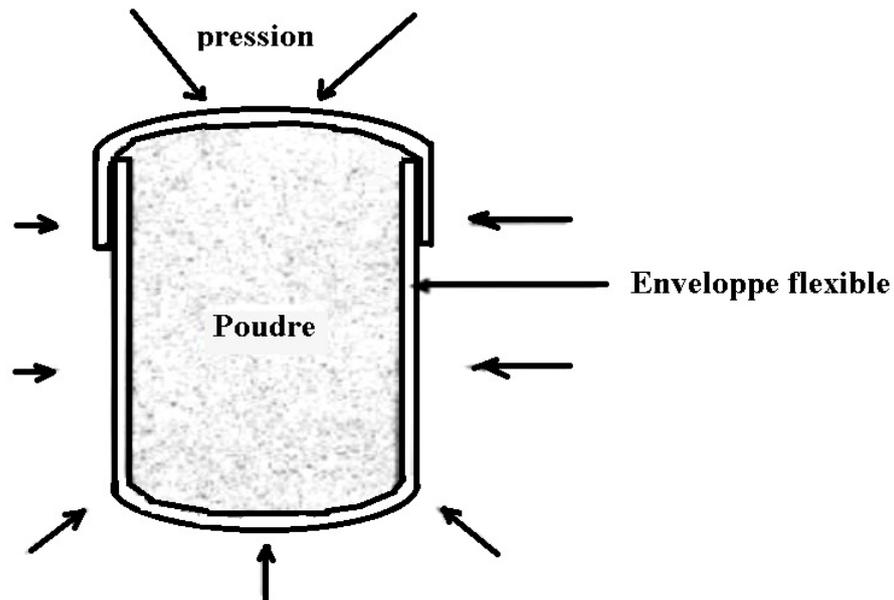


FIGURE 3.4 – Principe de compression isostatique à froid (CIF) [19].

Cependant cette méthode présente l'avantage de donner une meilleure uniformité de la densité et la possibilité de réaliser des pièces de formes compliquées ; toutefois on enregistre quelques inconvénients tels que la difficulté de contrôler les dimensions et des faibles vitesses de production.

Chapitre 4

LE FRITTAGE DES POUDRES

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 seulement 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 ou bien reste totalement solide, ou bien reste 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, Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité p ou encore la densité relative dr (appelé aussi taux de densification) [1] :

$$p = \frac{V_p}{V} \quad (4.1)$$

$$dr = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p \quad (4.2)$$

Où :

V_p correspond au volume des pores

V est le volume total

V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement 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 [20].

4.1 stades de frittage

Durant le frittage, on distingue trois stades pour l'évolution microstructurale, comme schématisé sur la figure 4.1.

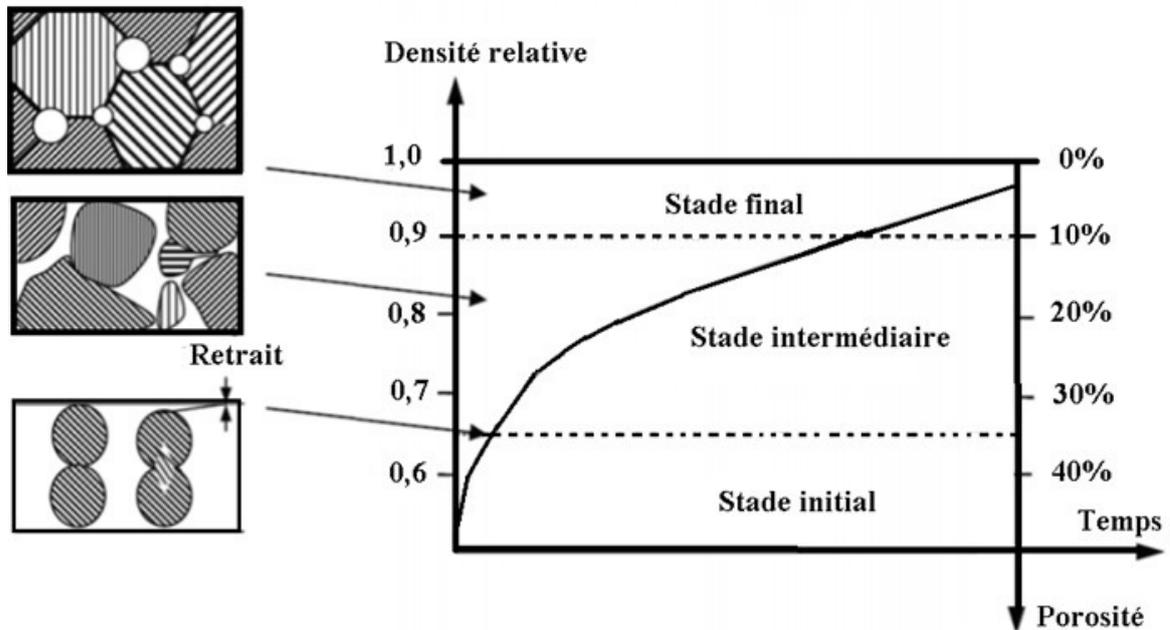


FIGURE 4.1 – Evolution de la porosité au cours du frittage [21].

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.

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'intérieure du grain.

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 [1, 22].

4.2 Mécanismes de frittage

Les différents mécanismes de frittage (figure 4.1) 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 au l'autre de ces mécanismes peut être privilégié et d'autres peuvent être couplés.

4.2.1 Évaporation-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.

4.2.2 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 ($^{\circ}\text{K}$).

4.2.3 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, 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 ($^{\circ}\text{K}$)

4.2.4 Ecoulement plastique

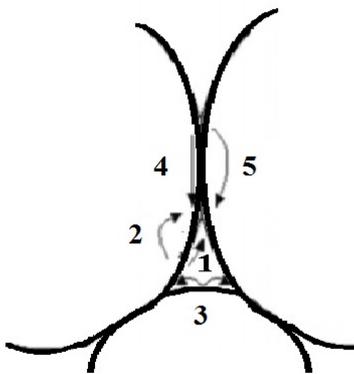
Il se développe à haute température, car la tension critique de déformation du métal est d'autant plus faible que la température est plus élevée, et cette tension est si faible que des glissements se produisent pour des efforts du même ordre de grandeur que la tension superficielle des grains. On a donc un phénomène de fluage local, fonction du temps [23].

4.2.5 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 inter granulaire. 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.

4.2.6 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.



1. diffusion en surface à partir de la surface.
2. diffusion en volume à partir de la surface.
3. transport en phase vapeur depuis la surface.
4. diffusion par les joint de grains depuis les joint de grains.
5. diffusion en volume depuis les joint de grains.

FIGURE 4.2 – Différents chemins de frittage [23].

4.3 facteurs influençant sur le frittage

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

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 [24].

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 ($^{\circ}\text{K}$).

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 [25].

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 [25].

Chapitre 5

LA CORROSION

Introduction

On peut définir la corrosion comme suit : c'est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique la consommation de matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [41].

5.1 Types de corrosion d'un métal

La corrosion chimique Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface même. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [42].

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



Où :

M devient un ion positif M^{n+} en perdant ses n électrons de valence et e^{-} symbolise un électron [42].

5.2 Nature électrochimique de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules

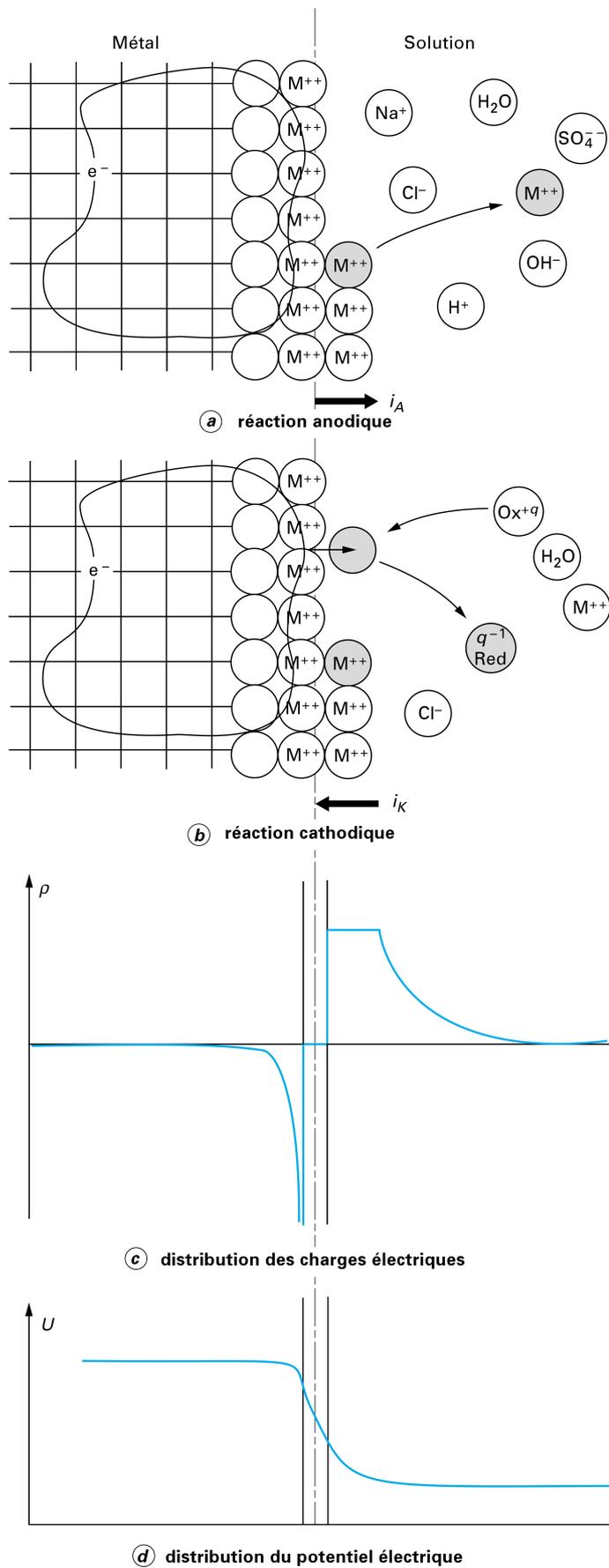


FIGURE 5.1 – Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution [43].

élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules [43].

La phase métallique solide comprend ainsi (figure 5.1) :

- ◇ des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin ;
- ◇ des électrons de conduction e , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique. La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :
- ◇ des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- ◇ des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

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 5.1 a) [43].

Les électrons libres ne sont pas par contre 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 5.1 b) [43].

En électrochimie, on appelle par définition courant anodique un courant circulant dans le sens métal \rightarrow solution et courant cathodique un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions [43].

La corrosion d'une phase métallique nécessite quant à elle le passage en solution de tous les constituants du métal, les ions et les électrons. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes et indépendantes, une réaction anodique, l'oxydation du métal, et une réaction cathodique, le transfert d'électrons avec réduction simultanée d'un constituant de la solution [43].

5.3 Courbes de polarisation individuelles

Le fonctionnement indépendant de l'une ou l'autre des deux réactions anodique ou cathodique transfère des charges électriques élémentaires d'une phase à l'autre. À la longue, il finit donc par générer de part et d'autre des déséquilibres électriques en sens inverse,

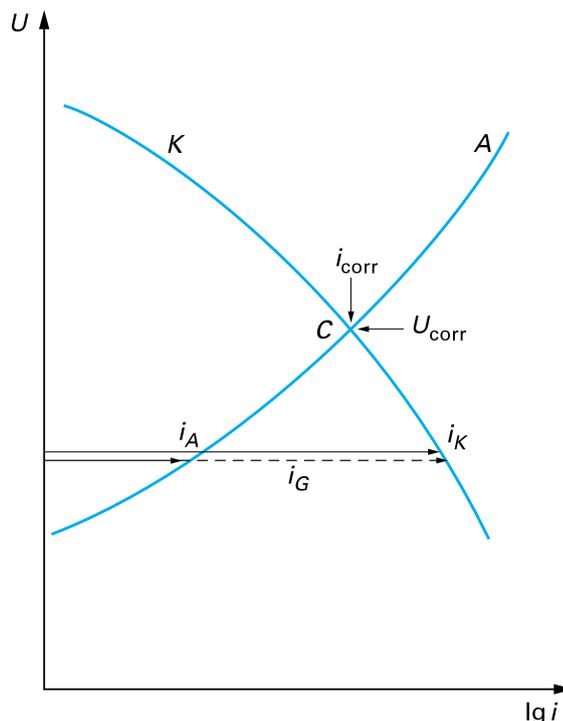


FIGURE 5.2 – Courbes de polarisation individuelles anodique (A) et cathodique (K) [43].

avec excès d'un côté et manque de l'autre. D'où la constitution de charges électriques macroscopiques de signe opposé. Or les charges ont la propriété de s'attirer, même à grande distance. Elles se répartissent donc de part et d'autre de l'interface, sous forme d'une double couche électrique (figure 5.1 c). Ces distributions non homogènes de charges engendrent alors des champs électriques locaux, et donc, comme dans un condensateur électrique, une différence de potentiel U entre le métal et la solution (figure 5.1 d). C'est ce que l'on appelle en abrégé le potentiel métal-solution, ou tout simplement le potentiel du métal (sous-entendu : par rapport à la solution)[43].

Réciproquement, le même fonctionnement indépendant de l'une ou l'autre des deux réactions anodique ou cathodique se traduit par des courants électriques continus i , circulant effectivement d'une phase à l'autre. Comme tout courant électrique, ces deux-là sont nécessairement sensibles à la différence de potentiel entre les deux phases. Cette sensibilité est représentée graphiquement sous forme de courbes caractéristiques courant-potential, appelées « courbes de polarisation individuelles » (figure 5.2)[43].

5.4 Polarisation d'activation

Lorsque la réaction à l'électrode est limitée. Cette section décrit les réactions de l'électrode limitées par la vitesse du transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte, dans cette situation l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant :

$$i = i_0 \left[\exp^{\alpha \frac{n_f}{RT} \eta} - \exp^{(\alpha-1) \frac{n_f}{RT} \eta} \right] \quad (5.2)$$

Où :

- i la densité de courant de transfert de charge $A.m^{-2}$
- i_0 la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode en équilibre $A.m^{-2}$
- α coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)
- n la valence du métal
- f la constante de Faraday ($96493 C.mol^{-1}$)
- R la constante des gaz parfait ($8,314 j.K^{-1}.mol^{-1}$)
- T température (K)
- η la surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

Cette équation s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface. Cette situation est appelée parfois contrôle par activation, et la surtension correspondante est appelée surtension d'activation [41] .

5.5 Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présenté vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [29].

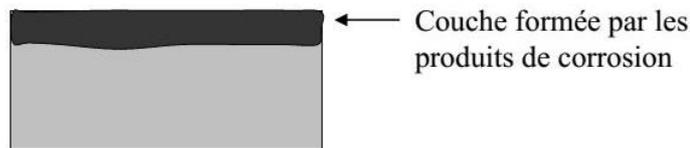


FIGURE 5.3 – la corrosion uniforme.

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

$$V_{cor} = CR = \frac{\Delta e}{t} = \frac{\Delta m}{\rho St} \quad (5.3)$$

$$V_{cor}(mm/an) = \frac{87.6\Delta m}{\rho St} \quad (5.4)$$

Où :

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

TABLE 5.1 – Classification du degré de résistance à la corrosion des matériaux métalliques

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

5.6 Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes et, contrairement à la corrosion généralisée, il n'y a plus alternance de réactions anodique et cathodique sur une même Zone. Comme nous l'avons mentionné. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau (par exemple couplage de deux alliages), soit du milieu ou des conditions physico-chimiques à l'interface (pile de concentration, aération différentielle) [29].

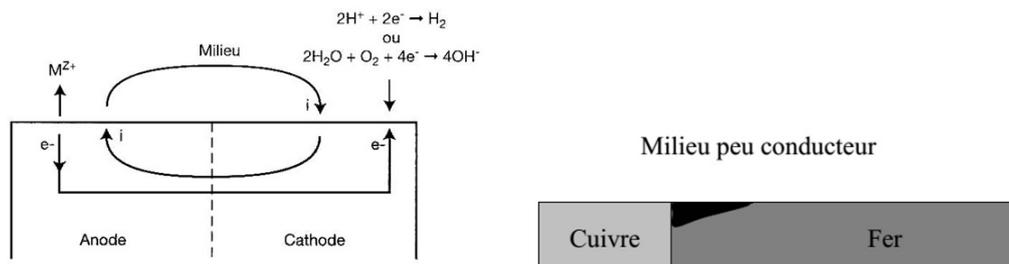


FIGURE 5.4 – Schémat d'une pile de corrosion galvanique [29].

5.7 Corrosion par piqûre

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

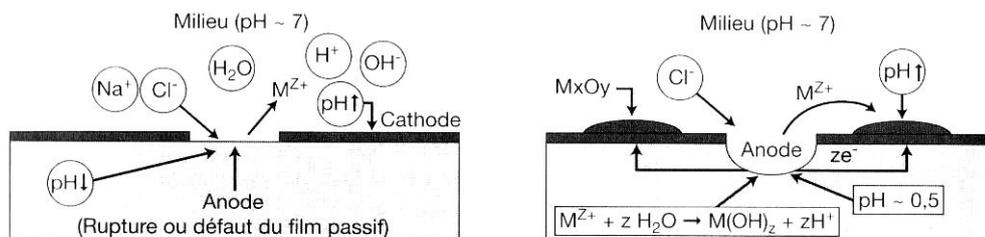


FIGURE 5.5 – Mécanismes d'amorçage et de propagation d'une piqûre [29].

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

La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La cinétique de perforation est en général difficilement prévisible [29].

5.8 Corrosion intergranulaire

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

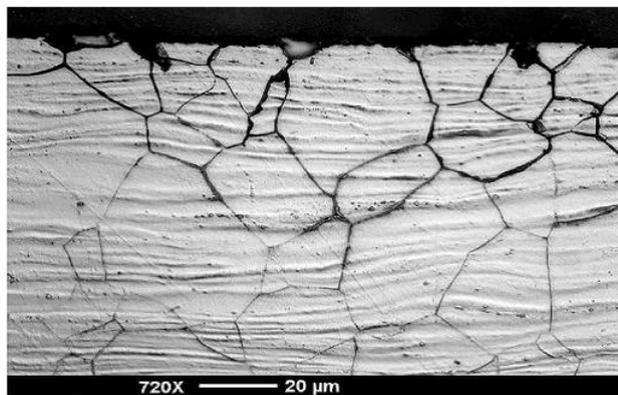


FIGURE 5.6 – Corrosion intergranulaire [44].

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

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

5.9 Corrosion par érosion

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction [29]. Suite à la disparition du film protecteur par érosion, une pile de corrosion se crée. Le matériau de base se trouve ainsi exposé à deux types d'attaque par la suivante.

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

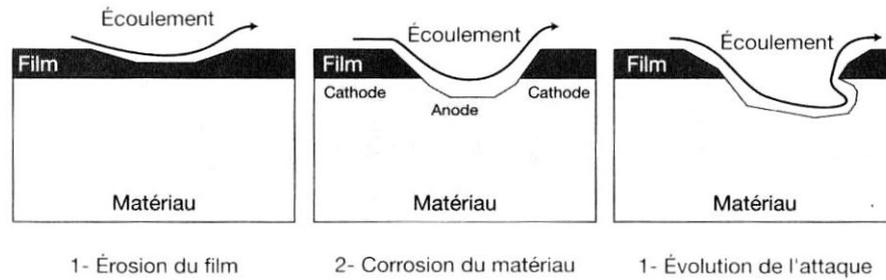


FIGURE 5.7 – Les étapes de la corrosion par érosion [29].

5.10 La corrosion sous contrainte

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

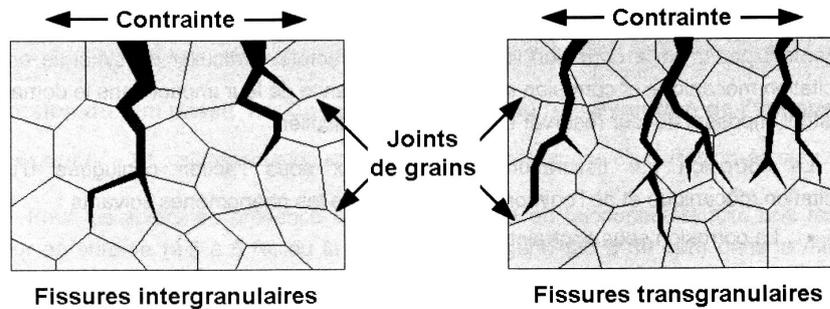


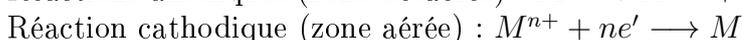
FIGURE 5.8 – représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope optique sur coupe [29].

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

5.11 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodant, mais aussi suffisamment enfermée pour assurer que les corrodants restent dedans. La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt [29].

Tel que :



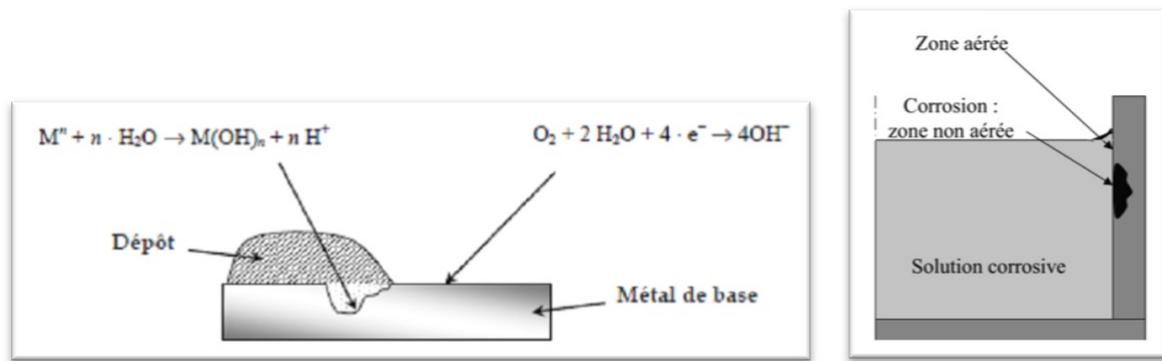


FIGURE 5.9 – Corrosion par effet de crevasse.

5.12 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent directement, ou par l'intermédiaire de leur métabolisme, jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [45]. Trois groupes d'acteurs ou de paramètres principaux sont identifiés dans cette définition donnée par Chantereau : les milieux, les matériaux et les bactéries.

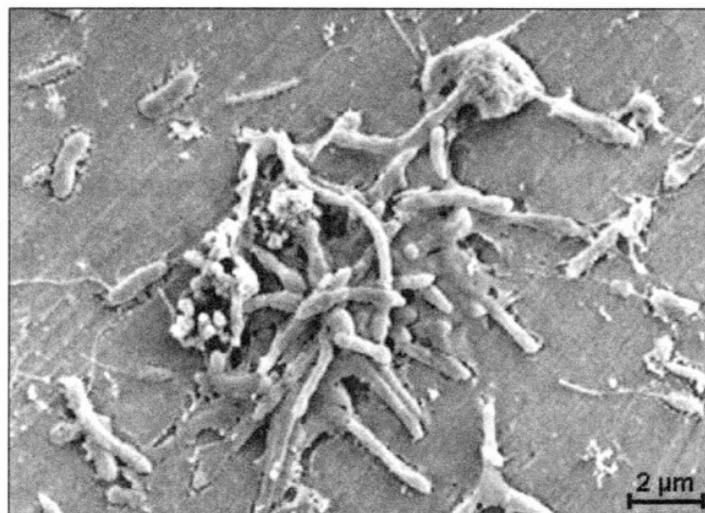


FIGURE 5.10 – corrosion de desulfovibrio vulgaris sur un acier inoxydable [29].

Les effets microbiologiques sont constitués des moyens par lesquels les bactéries peuvent accélérer la vitesse de corrosion ou déclencher des corrosions localisées [46].

Chapitre 6

Comportement des matériaux dans un milieu biologique

Introduction

La biotechnologie et la médecine sont deux disciplines pour lesquelles, du point de vue de la science des matériaux, la recherche a plus de points communs que de divergences. Une multitude de modèles représentatifs de la physique des corps solides sont communs aux deux applications et les exigences pour les matériaux sont souvent identiques. Pour ces raisons, la spécificité des deux disciplines est fondée sur les mêmes bases physiques. La représentation des principaux groupes et leur utilisation doit servir de fil conducteur aux praticiens travaillant dans les domaines de la biotechnologie, de la médecine et de la science des matériaux [48].

6.1 Qu'est ce qu'un milieu biologique

Dans la nature nous rencontrons deux grandes classes de cellules : les eucaryotes et les procaryotes. On suppose cependant que des procaryotes anaérobies (qui n'ont pas besoin d'oxygène) ont été intégrés à l'intérieur d'eucaryotes (mitochondries) au cours de l'évolution. Cette multitude de processus biologiques sont encore loin d'être élucidés dans toute leur complexité et les produits métaboliques qui en sont issus forment les systèmes biologiques figure 6.1 . Le spectre s'étend du micro-organisme unicellulaire invisible à l'œil nu jusqu'au système cellulaire complexe des mammifères.

Le milieu biologique, auquel un matériau est exposé, comprend tout son environnement naturel. Même une tôle d'acier déposée à l'atmosphère ambiante subit des influences biologiques. Toutefois, le comportement du système à long terme inclut les effets à distance souvent influencés par des systèmes de transport cellulaires (système sanguin), qui peuvent jouer un rôle bien plus important [48].

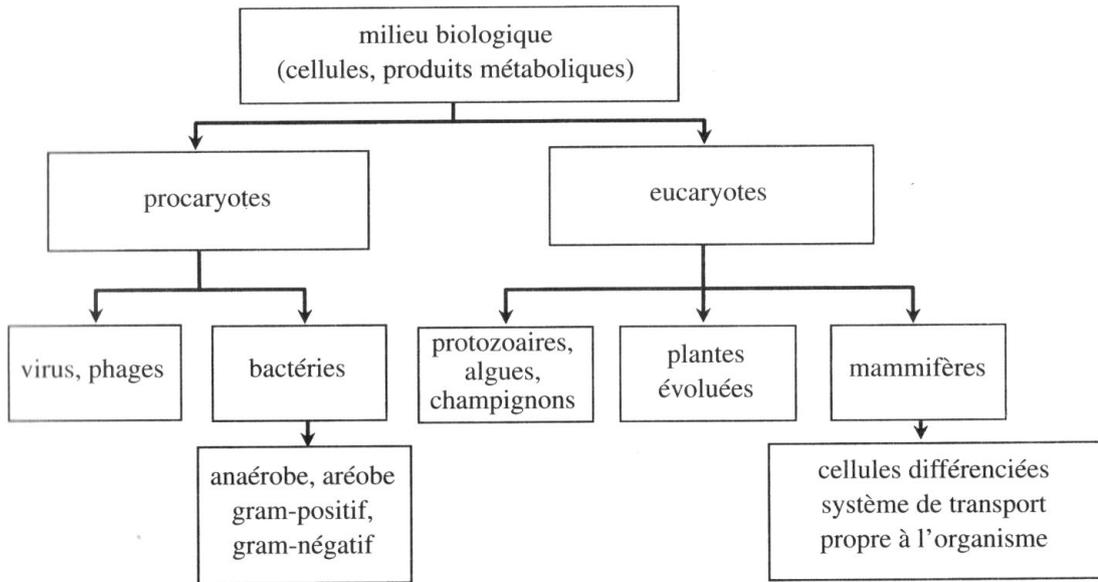


FIGURE 6.1 – Aperçu du contenu de la notion de « milieu biologique » [48].

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

Les exigences des matériaux utilisés dans un environnement biologique, en de nombreux points, ne se différencient pas de celles des constructions figure 6.2 . Pourtant il y a des phénomènes, comme la biocompatibilité et la Biofonctionnalité, qui imposent d'autres réactions. Comparé aux constructions classiques, le « design » de la surface des matériaux revêt une importance bien plus grande.

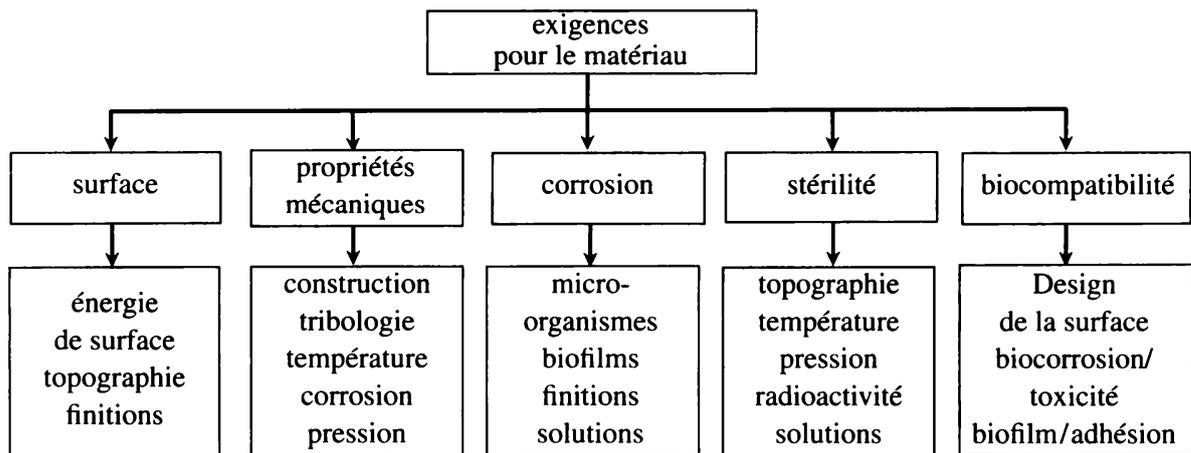


FIGURE 6.2 – Exigences pour les matériaux utilisés dans la médecine et la biotechnologie [48].

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

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

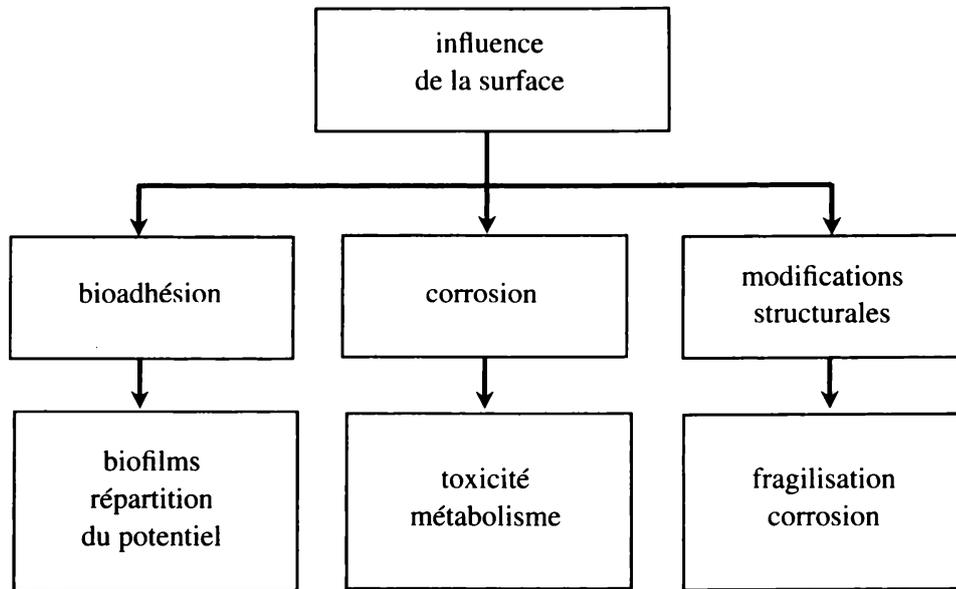


FIGURE 6.3 – Influence de l'interface corps solide/cellule [48].

6.3 Biocompatibilité

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

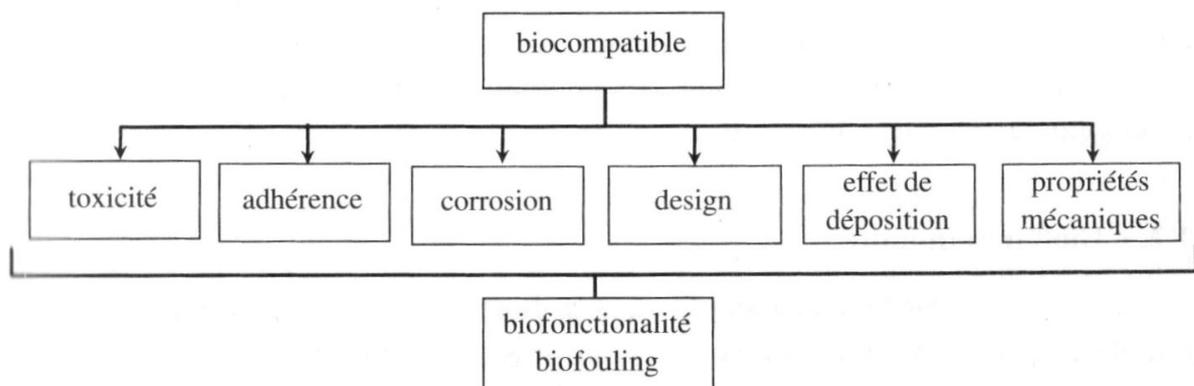


FIGURE 6.4 – Composantes de la biocompatibilité [48].

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

Si l'on ne considère que les réactions bio-corrosives et l'effet des ions libérés, alors on constate que [49] :

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

6.4 L'hémocompatibilité

L'hémocompatibilité ou compatibilité avec le sang, inclut toutes les propriétés mentionnées précédemment. Le sang est un liquide possédant un flux donné et l'implant ne doit pas modifier les conditions de flux. Les cellules sanguines sont sensibles au cisaillement et elles peuvent donc être endommagées par une éventuelle modification des contraintes de cisaillement. Ceci vaut en particulier aux interfaces (couche de Prandtl). A quoi s'ajoute que pour certains composants spécifiques du sang, des propriétés d'adhésion particulières sont nécessaires. Il ne faut pas oublier que lors du rapprochement d'une cellule et d'un corps solide, la cellule subit une déformation qui peut entraîner l'éclatement des membranes, si la cellule ne possède pas l'énergie nécessaire à la déformation [48].

6.5 Biofonctionnalité

Lorsque la fonction d'un système biologique est remplacée par un système technique ; ce qui suppose que les réactions puissent être contrôlées séparément et qu'elles puissent être intégrées dans un système global. Le transfert de charge mécanique entre le matériau et l'environnement biologique est un critère important. D'après la loi de Hooke. Les modules d'élasticité de la plupart des matériaux synthétiques sont nettement supérieurs à ceux des tissus durs (os). L'application de principes techniques éprouvés ne conduit pas nécessairement à un effet de groupe dans un système biologique. De même, des matériaux résistants à la corrosion, comme les alliages de titane par exemple, peuvent manifester un comportement biocompatible, suite à la libération d'ions par corrosion de fatigue, s'ils ne sont pas en mesure de reformer une couche de passivation [48].

6.6 Système immunitaire

Les tissus peuvent être endommagés par des corps étrangers (bactéries, substances étrangères) ou des phénomènes propres à l'organisme (mutations). Le fait qu'il s'agisse d'une blessure mécanique (par exemple implant), d'une infection microbienne ou d'un dommage causé à certaines cellules par mutation est indifférent pour le fonctionnement du système immunitaire.

6.6.1 Phénomènes de toxicité

L'effet d'un toxique dépend de sa nature et de sa concentration. A concentration très faible, un poison peut se révéler être un médicament, c'est par exemple le cas de la digitoxine. Les poisons végétaux, les venins de serpent mais aussi des toxines bactériennes sont des exemples de poisons particulièrement violents d'origine biologique.

L'opinion populaire soutenant que tout ce qui est chimique est nocif pour l'environnement n'est vérifiée que si certaines concentrations sont dépassées. Par exemple, le purin est un produit naturel s'insérant parfaitement dans un cycle biologique. Lors d'utilisation massive, il devient néanmoins un facteur de pollution toxique pour l'environnement.

6.6.2 Tests de biocompatibilité à l'aide d'eucaryotes

Pour la recherche sur les biomatériaux, on distingue principalement trois méthodes de test :

- ◇ les tests *in vitro* sur des cellules isolées (par exemple dans des boîtes de pétri),
- ◇ les tests *in vivo* sur un animal,
- ◇ les études cliniques sur l'homme.

En règle générale, on ne peut pas comparer les activités cellulaires des tests *in vitro* avec celles des tests *in vivo* ; les résultats des tests sont donc fondamentalement différents dans des tests d'adhérence par exemple. Actuellement, on essaie de développer des tests *in vitro* intensifs reproduisant les effets d'une implantation afin de limiter l'expérimentation animale. Les études sur la corrosion montrent cependant que pour le moment, il n'est pas possible de simuler des conditions réelles dans des cultures tests.

La même problématique se retrouve dans la biotechnologie et pour l'étude des réactions de corrosion microbienne. Des tests *in vitro* sont exigés dans un premier temps, mais ils ne permettent pas de prouver définitivement la biocompatibilité d'un matériau.

Les tests *in vivo* nécessitent généralement l'abattage de l'animal expérimenté pour permettre de récolter les résultats du test servant à l'étude de l'incorporation des matériaux dans les tissus de l'organisme ou encore de la formation de la capsule de tissu conjonctif. A l'avenir, il sera possible de diminuer le nombre d'expérimentations animales grâce à des méthodes déjà utilisées pour l'étude de l'adhésion de bactéries.

6.7 Les biomatériaux

Les biomatériaux sont utilisés pour soutenir ou remplacer les fonctions de cellules ou de tissus humains. En médecine, la biocompatibilité est une condition indispensable pour l'utilisation de biomatériaux. Elle permet de caractériser la fonctionnalité d'un matériau placé dans un tissu animal [50]. L'implantation de tels (corps étrangers) présuppose également qu'ils ne seront pas endommagés par les fluides corporels ou par les mécanismes de défense de l'organisme.

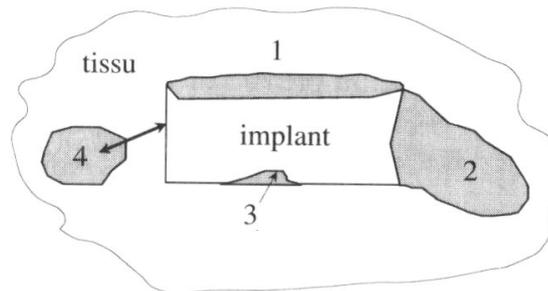


FIGURE 6.5 – Facteurs de biocompatibilité : 1 = réactions à la surface ; 2 = effet à long terme ; 3 = modifications du matériau ; 4 = dommages aux tissus [48].

6.7.1 Conditions d'utilisation des biomatériaux

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

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

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

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

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

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

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

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

6.8 Interface implant/tissu tendre

Un implant peut être à l'origine de nombreuses irritations (inflammations, allergies) ou alors avoir un effet stimulant pour la régénération des tissus environnants. Afin de classifier les comportements à l'interface, il est utile de connaître le déroulement de la régénération normale des tissus suite à une lésion.

6.8.1 Régénération des tissus en présence d'un implant

En présence d'un implant monolithique et non toxique, la régénération des tissus et les défenses immunitaires peuvent se dérouler normalement figure 6.6.

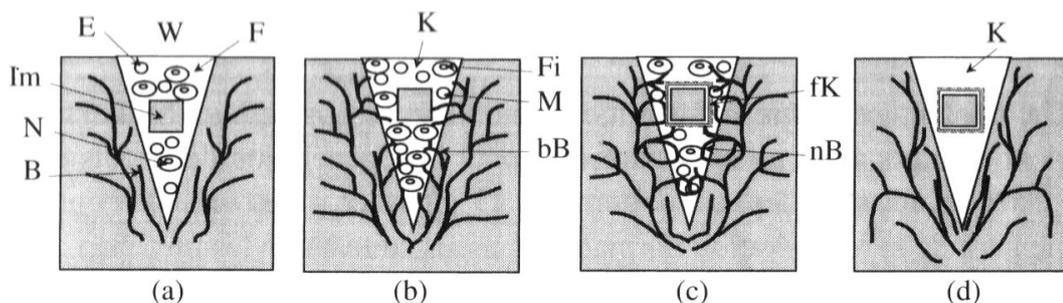


FIGURE 6.6 – Régénération de tissus autour d'un implant : W = plaie ; E = érythrocytes ; Im = implant ; F = fibrine ; N = neutrophiles ; B = vaisseaux sanguins ; K = collagène ; M = macrophages ; bB = vaisseaux en cours de formation ; fK = capsule fibreuse ; nB = vaisseaux sanguins nouvellement formés [48].

Les mécanismes se déroulant dans les tissus correspondent au processus naturels de la guérison d'une blessure.

- ◇ remplissage de l'espace vide avec du sang figure 6.6 (a) ;
- ◇ formation d'un réseau de fibrine, ce qui constitue une première interaction entre l'implant et le sang puisque des protéines du plasma s'adsorbent à la surface du solide 6.6 (b) ;

- ◇ activation des macrophages et des fibroblastes; des vaisseaux sanguins traversent les tissus granuleux qui se forment autour de l'implant 6.6 (c) et (d); même en l'absence de complications, le processus de régénération des tissus est plus lent et s'étend sur quatre à huit semaines au lieu de deux à quatre semaines en l'absence de corps étranger [51].

6.8.2 Effets de surface physicochimiques

Des analyses *in vitro* sur des matériaux purs implantés dans des rats ont montré lors d'essais à long terme que non seulement l'activité cellulaire, mais aussi la diffusion des ions métalliques issus de l'implant vers les tissus voisins, influençaient le système global de l'organisme [52]. Ce processus peut se faire en diverses étapes, comme la diffusion à travers d'éventuels revêtements, le passage vers les tissus environnants et la diffusion à travers les tissus en soi. A partir de ce stade, il peut y avoir un transport sur de grandes distances par l'intermédiaire du système vasculaire dans l'organisme entier. Ces expériences réalisées sur des rats [51] ont montré des résultats étonnants relatifs à la toxicité de matériaux comme le cobalt, le vanadium, le plomb, l'aluminium, le cuivre et le titane.

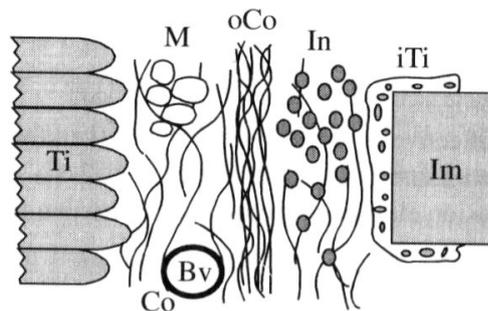


FIGURE 6.7 – Capsule fibreuse dans un implant intramusculaire : Ti = tissu musculaire non endommagé ; Co = fibres de collagène reliées lâchement entre elles ; Bv = vaisseau sanguin ; M = îlots de fibres musculaires ; oCo = fibres de collagène orientées ; In = infection cellulaire (inflammation) ; iTt = tissu nécrose ; Im = implant [48].

6.9 Interface implant/ os

Les réactions qui se déroulent à l'interface implant/os sont influencées par divers facteurs figure 6.8 mais aboutissent toujours au développement d'un tissu granuleux. Sa structure est déterminée par les facteurs déclenchant (corrosion, abrasion, contraintes mécaniques maximales). A l'aide de ces différences structurelles on peut, par l'intermédiaire d'analyses histologiques, déterminer la cause des dommages, par exemple dans le cas d'end-prothèses.

Un implant bioactif soutient le processus d'adhésion et de minéralisation de manière à ce qu'il ne se forme pas de tissu tendre non minéralisé (capsule). Pour parvenir à un tel comportement, il s'agit de résoudre deux problèmes qui touchent la compréhension des mécanismes biophysiques qui se déroulent et la structuration des surfaces actives figure 6.9. Un matériau bioinerte induit la formation d'une capsule de fibrine.

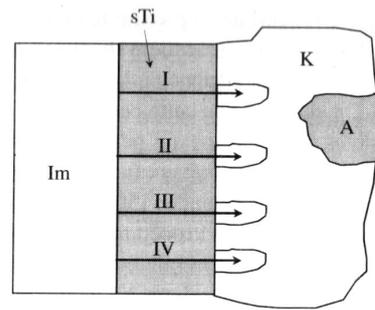


FIGURE 6.8 – Causes des réactions sur l'interface implant/os : Im = implant ; sTi = tissu en contact avec l'implant (capsule) ; K = tissu osseux ; A = atrophie ; I = infection ; II = surcharge dynamique (fatigue) ; III = corrosion ; IV = produits d'abrasion [48].

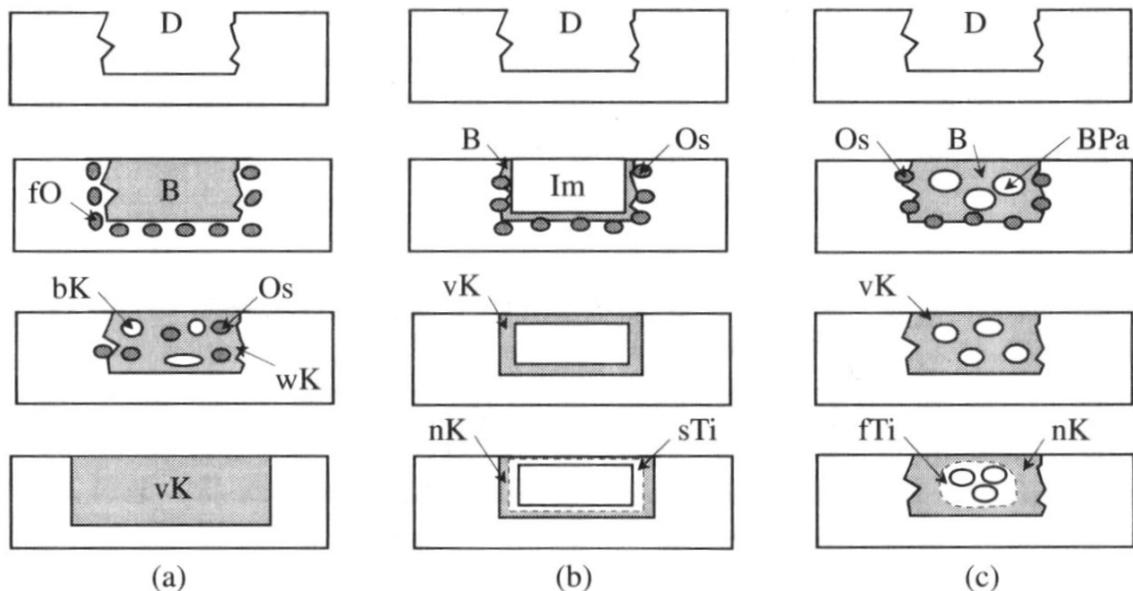


FIGURE 6.9 – Mécanismes de la régénération de l'os : (a) régénération naturelle des tissus ; (b) implant bioinerte ; (c) implant bioactif ; D = défaut ; B = caillot de sang ; fO = formation d'ostéoblastes ; bK = régénération du tissu osseux ; Os = ostéoblaste ; wK = croissance de l'os ; vK = régénération complète de l'os ; Im = implant ; nK = os nouvellement formé ; sTi = capsule de tissu tendre ; Bpa = particule de biomatériau ; fTi = tissu fibreux. [48].

6.10 Interface implant/sang

L'adhérence des plaquettes sur des solides n'est, jusqu'à présent, pas bien comprise. Ainsi, le taux d'adhérence peut augmenter ou diminuer avec l'accroissement de l'énergie de surface. On suppose que l'adsorption des protéines est déterminante pour ceci. Sur les parois des vaisseaux sur lesquels les plaquettes n'adhèrent pas, on trouve des substances repoussant les protéines (prostacycline) [53]. La fabrication de matériaux avec des propriétés hémocompatibles ne sera possible que lorsqu'on réussira à développer des surfaces possédant les mêmes caractéristiques répulsives. On peut comparer ces concepts avec les stratégies antifouling appliquées sur des solides.

Chapitre 7

Matériaux biodégradables

INTRODUCTION

Dans l'histoire des matériaux, dans le domaine chirurgical, les os fracturés et la fermeture des plaies : la plupart des métaux ont été utilisés comme matériaux d'implants permanents et ont été sélectionnés sur une base d'essais expérimentaux. L'idée principale de l'utilisation temporaire des implants métalliques est rapportée par les Romains qui ont utilisé des clips métalliques pour l'adaptation de la peau [54]. Il y a divers matériaux qui sont utilisés au début de l'ostéosynthèse, comme l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le plomb et le fer [54]. Ces métaux ont été rejetés pour l'utilisation chirurgicale pour diverses raisons. L'or et le platine sont souhaitables du point de vue de la résistance à la corrosion, mais ils sont très coûteux et au même temps ils ont des mauvaises propriétés mécaniques, tandis que le plomb est rejeté en raison de sa toxicité. L'argent et le fer sont généralement considérés comme des biomatériaux appropriés [54]. Cependant, l'argent pur mécaniquement est insuffisant pour l'ostéosynthèse. Il y a aussi autres discussions critiquées sur la biocompatibilité du fer puisque la métallose a été observée après l'implantation des implants de fer. La métallose est une destruction locale des tissus mous et durs basée sur les effets mécano-biologiques, l'électro-énergétiques et la chimie-toxiques des implants métalliques [54]. La métallose est également observée comme une infiltration de tissus mous péri-prothétiques et d'os par des débris métalliques, est le résultant de l'usure des arthroplasties articulaires. La métallose est souvent associée à une ostéolyse importante. Par conséquent, l'identification de la métallose est une indication pour la chirurgie de révision [55]. Ces observations cliniques ont conduit au paradigme que les implants métalliques doivent être vraiment résistants à la corrosion.

7.1 La base des Biomatériaux temporaires

Cependant, certaines études récentes, Elles ont prouvé que les implants faits de matériaux à base de magnésium et à base de fer peuvent être adaptés comme biomatériaux temporaires qui se dégradent *in vivo* par corrosion [56, 58]. Le concept de base des matériaux biodégradables est de composer des matériaux et des alliages qui peuvent être se dégradent dans le corps par des voies physiologiques et qui ne dépassent pas les limites de toxicité pendant le processus de corrosion.

L'intérêt pour la recherche se développe rapidement dans les alliages à base de magnésium pour des applications médicales [59]. La première fois que le magnésium a été

mentionné comme un matériau d'implant biodégradable a été en 1878, dans un rapport sur l'attache consommable pour la fermeture des vaisseaux sanguins [60], alors que le fer pur avait déjà utilisé comme un implant biodégradable. Les premières études sur les matériaux dégradables dans le domaine musculo-squelettique ont été publiées au début du dernier siècle sur la base des expériences avec des implants d'ostéosynthèse qui sont réalisés en alliage de magnésium [58]. À cette époque, il n'y a aucune attention accordée aux allergies métalliques en raison de difficultés chirurgicales et plus sévères à ce moment-là, comme une infection ou une défaillance de l'implant. Les réactions de sensibilisation de la peau aux implants métalliques ont été rapportées plus souvent après l'introduction de la chirurgie aseptique et des matériaux d'ostéosynthèse moins corrosifs, tels que les aciers inoxydables, sont encore cliniquement apparents dans 10-15% de tous les matériaux implantés [61].

Les alliages de magnésium biodégradables n'ont montré aucun potentiel de sensibilisation de la peau dans les expérimentations animales [61]. L'avantage des métaux biodégradables par rapport aux matériaux biodégradables existants tels que les polymères, les céramiques ou les verres bioactifs dans les applications de charge, c'est la résistance à la traction le plus élevée et le module de Young le plus proche de l'os. Ces faits fournissent suffisamment de preuves pour étudier certains biomatériaux métalliques comme des matériaux d'implantation temporaires.

7.2 Notions de biodégradation élémentaires

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

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

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

Pour concevoir des alliages de magnésium appropriés, il faut ralentir la vitesse de corrosion initiale de l'implant par un alliage appropriée, la conception de la microstructure, le traitement de surface avec un revêtement supplémentaire. Au même temps il faut garder à l'esprit que la vitesse de corrosion sera encore réduite in vivo après implantation due à des protéines adhérentes et des sels inorganiques par exemple les phosphates de calcium stabilisent la couche de corrosion [56, 65].

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

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

7.3 Corrosion *in Vitro* et *in Vivo*

L'interdépendance de la corrosion et le corps humain est le plus intéressant dans ce domaine. Cependant, les tests électrochimiques directs chez l'humain en raison de considérations éthiques, sécurité, juridiques et réglementaires [66]. En conséquence, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'identification d'environnements alternatifs qui est simulent les conditions de corrosion *in vivo*. Une alternative possible est de tester dans des conditions de culture cellulaire, mais ils sont moins liés à des conditions réelles que les tests sur des animaux de laboratoire. Les paramètres expérimentaux qui simulent la corrosion *in vitro* ne sont pas complètement connus. Ainsi, le système de test de corrosion *in vitro* existant doit toujours être adapté à l'application *in vivo* correspondante.

La température physiologique de 37 °C est un facteur important influant sur le comportement électrochimique *in vivo* [65]. Les sels dissous, en particulier les chlorures, sont probablement des composants les plus influents sur la corrosion des implants *in vivo* [66]. De plus, les gaz dissous dans les fluides corporels jouent un rôle important dans la corrosion des alliages d'implant. L'oxygène est l'un des gaz physiologiques les plus importants ; Sa pression partielle varie largement dans le corps d'environ $2,67 \times 10^2$ à $1,33 \times 10^2$ Pa [66]. Ainsi, la surface d'implant peut être en contact avec des environnements anatomiques de p_{O_2} largement différente, en créant la possibilité de développer différentes cellules d'aération [66].

Le dioxyde de carbone est un autre gaz qui peut être important pour la corrosion *in vivo*, en raison de son influence sur la valeur du pH [66]. Bien que le pH soit habituellement régulé de manière homéostatique à environ, pH égale 7.4, il peut tomber en dessous de 4.5 aux sites d'inflammation, pendant une période d'heures, ou plus si les processus d'inflammation aiguë se convertissent en inflammation chronique [66]. Ces changements de pH initiaux après la chirurgie ou pendant l'inflammation sont particulièrement critiques pour la résistance à la corrosion des implants de magnésium.

Les effets des protéines sur la corrosion des métaux sont complexes et peuvent augmenter ou diminuer la vitesse de corrosion [67]. L'environnement *in vivo* se caractérise par des processus chimiques et physiologiques dynamiques, en constante avec l'évolution des modèles de chargement mécanique et des potentiels bioélectriques [66]. Il existe certainement plus d'un environnement *in vivo* normalisé. Dans les recherches biodégradables actuelles, on n'a pas encore accordé une attention considérable à l'interaction entre les phénomènes de charge mécanique et la corrosion. Cependant, la fatigue par la corrosion et la fissuration par la corrosion sous contrainte sont des modèles de force réels *in vivo* qui peuvent augmenter la vitesse de corrosion, tandis que l'intégrité mécanique du biomatériau est maintenue temporairement [66]. Une attention particulière doit être accordée à la conception de l'implant, qui peut modifier la performance de corrosion des alliages *in vivo*.

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

la corrosion de la fissure, ou avec des pièces en mouvement relatif pour faire la corrosion par frottement, ou les deux [66, 68].

7.4 Applications médicales des implants biodégradables

Aujourd'hui, les matériaux purs sont utilisés comme biomatériaux dans certaines applications préférées telles que les revêtements d'argent sont utilisés pour des propriétés de surface antibactériennes, du cuivre pour des bobines contraceptives, CP-Ti pour des applications dentaires et des électrodes de Pt, par exemple dans les applications cardiovasculaires. Le magnésium, le fer et le tungstène sont étudiés comme des biomatériaux pour Implants temporaires [56, 62]. Le magnésium est l'élément le plus largement étudié, en particulier pour les applications de stents cardiovasculaires et les dispositifs fixateurs musculo-squelettiques. Le tungstène est étudié en tant que bobine cardiovasculaire pour fermer les shunts postnataux persistants dans des expériences animales [10]. Ce sont des dispositifs cardio-vasculaires à base de fer, en particulier les stents.

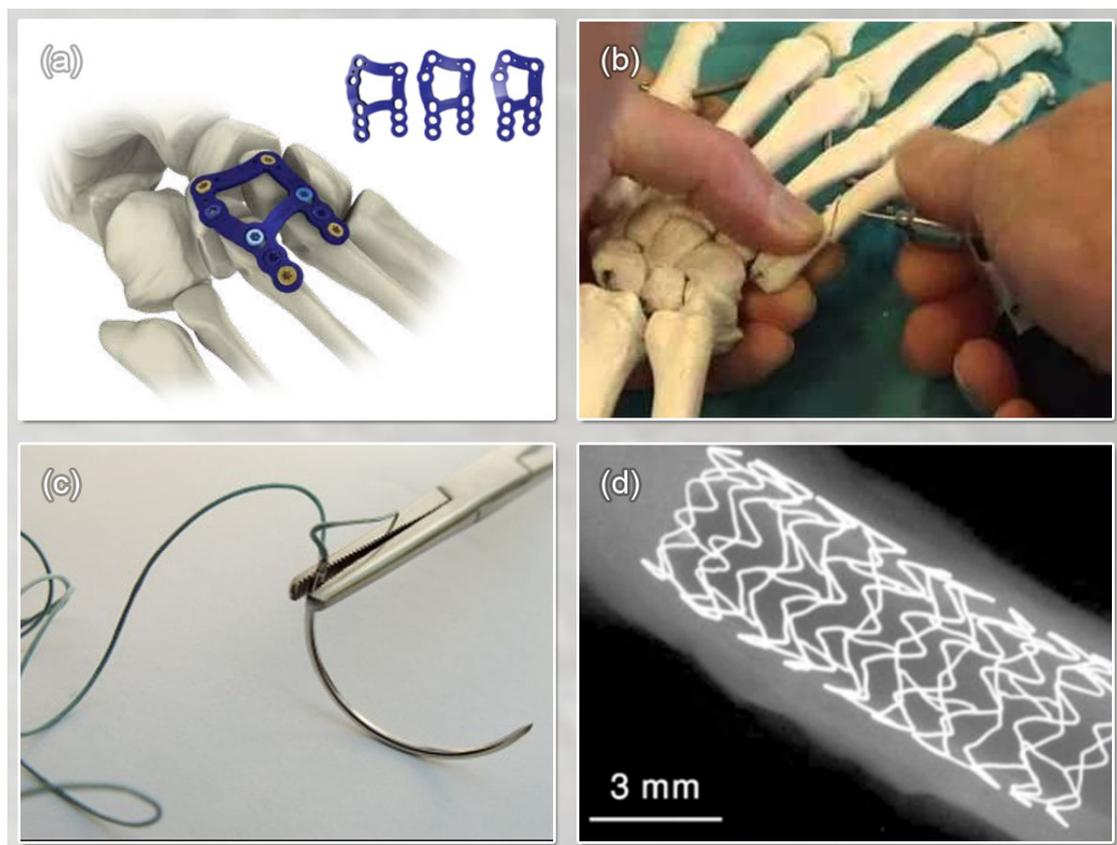


FIGURE 7.1 – exemples d'utilisation de matériau biodégradable à base de magnésium dans les applications médicales, (a) plaques de Lisfranc Anchorage et leurs vis de fixations, (b) nouvelle technique de couture de chirurgie orthopédique, (c) les fils d'attaches, (d) stents cardiovasculaires.

Après que le magnésium est mentionné pour la première fois comme un matériau d'implant absorbable pour la fermeture des vaisseaux de saignement en 1878 [60], il est

employé comme la fermeture rapide de plaie absorbable et pour fixer l'os fracturé dans le début du vingtième siècle [58, 63]. Payr, Chlumpsky et Les pinasse ont utilisé du magnésium pour l'anastomose des vaisseaux sanguins et des intestins. Payr a utilisé des tubes de magnésium pour suturer les vaisseaux et les nerfs, ainsi que de petites flèches pour traiter l'hémangiome [58]. Andrews et Seelig ont utilisé du magnésium pour attacher des vaisseaux sanguins comme un matériau d'assemblage chirurgical. Même si Seelig a obtenu de grandes quantités de cavités d'hydrogène lors il a utilisé des implants de magnésium pur, il n'a pas pu détecter d'effets systémiques négatifs [63].

Dans la chirurgie musculo-squelettique, le magnésium pur a utilisé pour la première fois par Lambotte en 1906 comme plaques de fixation des fractures [64]. Il a observé une dégradation rapide de la plaque de magnésium dans les 8 jours quand il a combiné la plaque de magnésium avec des vis en acier. C'est la première indication que les implants de magnésium se dégradent in vivo par un processus de corrosion.

7.5 Métaux utilisés pour Stent Biodégradable

7.5.1 Le Fer et ses alliages

Les enzymes et les protéines dans le corps humain sont principalement constitués de fer, ou de l'un de ses dérivés comme le « Fe », cette dernière molécule participe également dans la décomposition des lipides, des dommages de protéines et d'ADN en raison de sa réactivité à des molécules d'oxygène, aussi bien qu'il peut produire des espèces réactives par réaction de Fenton. Il joue un rôle important dans le transport, la réduction des ribonucléotides et diazote, il agit sur le stockage et l'activation de l'oxygène moléculaire etc [69].

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

En outre, le taux de dégradation in vivo de Fer est très lente comme étant sa nature ferromagnétique constitue un problème en tant que dispositifs implantables. Les nouveaux alliages développés à base de fer ont montré des propriétés mécaniques comparables à SS316L, qui ont une très rapide vitesse de dégradation (0,44 mm / an) par rapport à celle du Fer pur. Ces alliages austénitiques sont le résultat du Fer d'alliage avec 30-35% de Mn, celui-ci a transformé les alliages en antiferromagnétique. Par conséquent, ces alliages sont devenus compatibles avec le champ magnétique généré à partir du IRM [69].

7.5.2 Le magnésium et ses alliages

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

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

Le magnésium et ses alliages sont considérés comme matériaux implantables sûrs à fabriquer en tant que tels. Leur cytocompatibilité est prouvée par des tests dans des études telles que le test de cytotoxicité de contact indirect impliquant des stérilisés purs alliages Mg et Mg-Ca en utilisant des cellules L-929 et le test composite apatite Mg-hydroxy en utilisant des cellules dérivées de l'os humain et MG-63 ainsi que des cellules RAW 264.7 [69].

Les implants orthopédiques sont les applications ciblées de Mg et ses alliages en raison de leurs propriétés physiques de soutien aux os humains ; le Mg a une densité proche de celle de l'os naturel (1,8 à 2 g / cm³). Des pins en alliage Mg-Ca ont été implantés dans la tige fémorale du lapin, les résultats ont montré que les broches ont été complètement dégradées dans les 90 jours et suivies par la formation d'un nouveau tissu osseux. D'autres travaux ont également mentionné que l'implant Mg est supporté pour l'activation des cellules osseuses. Le seul problème pour l'utilisation de Mg pour les implants orthopédiques est leur vitesse de corrosion rapide (10 à 200 mm / an avec une pureté de 99,9% en 3% NaCl) c'est pourquoi nombreuses tentatives ont été menées pour améliorer leur résistance à la corrosion notamment en alliage [69].

7.5.3 Cas cliniques

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

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

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

Ces trois derniers cas ont montré que les stents biodégradables métalliques ont un potentiel très désirable chez les enfants. Tandis que, Les deux derniers cas ont indiqué qu'une nouvelle amélioration dans la technologie de stent en alliage Mg est nécessaire [69].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 8

Procédures expérimentales

Objectif du travail

Le but de ce travail de recherche est d'élaborer et caractériser un matériau biodégradable à base de Magnésium (Mg), allié par des quantités différentes de Zinc (Zn). L'élaboration est effectuée en partant de poudres fines dont on a caractérisé les tailles moyennes et formes, et tout en suivant les étapes de la métallurgie des poudres, on a abouti à des comprimés sous forme de pastilles cylindriques avec des proportions différentes de Zinc (Zn). Afin de pouvoir investiguer l'influence de la pression et la durée de frittage sur la densité finale de notre matériau et à son tour sur ses propriétés mécaniques et électrochimiques, nous avons varié la pression de compactage et proposé des différents traitements de frittage en variant la température et le temps nécessaire à cette opération.

8.1 matériaux utilisés

Durant l'étape d'élaboration nous avons utilisé la poudre de magnésium (99.9% pure), et la poudre de Zinc (99.99% pure), les propriétés physiques de ces poudres ont été illustrées dans le tableau 8.1 .

TABLE 8.1 – Quelques propriétés des matériaux utilisés

	Mg	Zn
Masse atomique (g/mol)	24.305	65,409
Densité (g/cm ³)	1,738	7,134
Point de fusion (C)	650	419
Point d'ébullition (C)	1110	907
Structure cristalline à 20 °C	hexagonal	Hexagonal compact
Configurations électroniques	[Ne] 3S ²	[Ar] 4S ² 3d ¹⁰
Rayon atomique (pm)	150	135
Nombre atomique	12	30
Energie de fusion (KJ/mol)	8,954	7,322

8.2 décapage

Avant l'utilisation des poudres pour avoir les échantillons, on est obligé d'effectuer un décapage chimique pour éliminer les oxydes qui sont accumulés à la surface des particules pour leur nuisance à la solidification des produits au cours du frittage.

Description du protocole expérimental

Pour réaliser le décapage à la surface des poudres on utilise l'acide nitrique (HNO_3) dilué dans l'éthanol à (2, 4, 6, 8 et 10%). On met la poudre de magnésium dans les solutions sus citées, on laisse réagir pendant des temps constants, puis on filtre la poudre et on la rince avec de l'éthanol pour éviter l'oxydation. Nous placerons la poudre dans une étuveuse pendant environ 5 minutes pour éliminer l'humidité. Enfin la pesée est réalisée pour évaluer la perte de masse suite au décapage. La figure suivante montre le matériel utilisé au cours de l'opération (Figure).

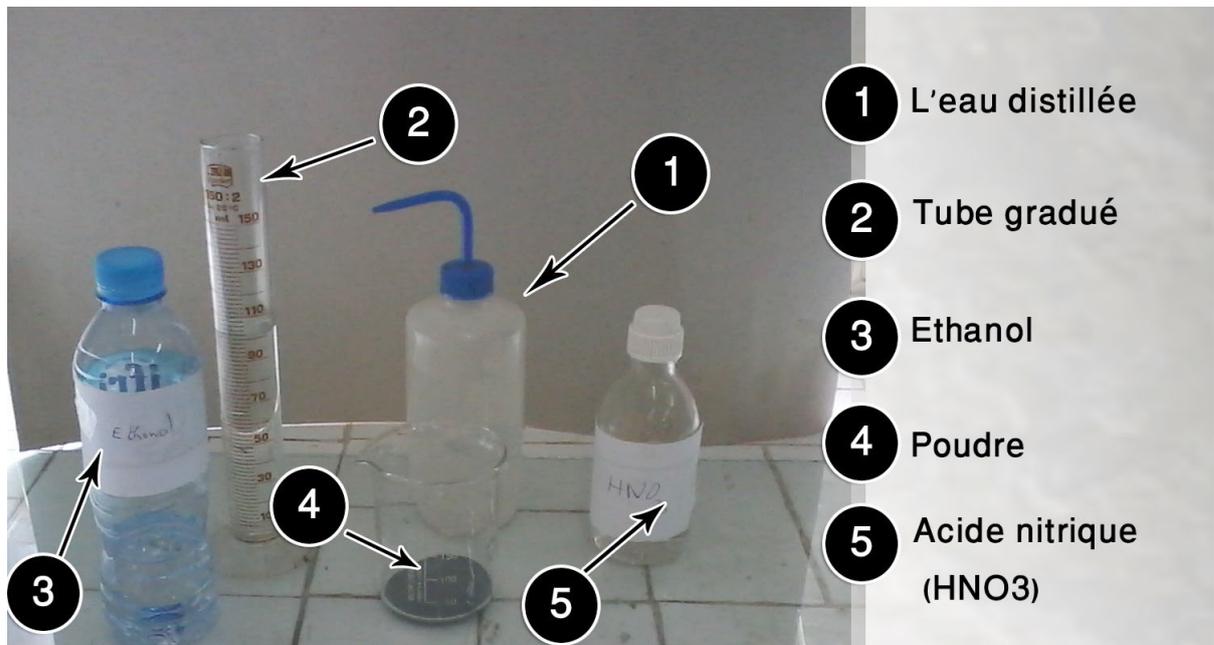


FIGURE 8.1 – Matériels utilisés durant le procédé de décapage.

On utilise la pipette graduée de 2 ml pour prendre les volumes de la solution d'acide nitrique (HNO_3), ensuite on met les concentrations qui ont été bien défini dans un tube gradué et on complète jusqu'au 100 ml avec de l'éthanol, le volume de la solution ainsi préparé sera verser dans un bécher contenant la poudre de magnésium, en agitant le mélange pendant 5 min et nous retirons la quantité de poudre pour la rincer avec de l'éthanol et la sécher à l'aide d'une plaque chauffante (Figure 8.2) pour faire évaporer l'éthanol piégé entre les particules et finalement on obtiendra une poudre purifié sans oxyde à la surface.

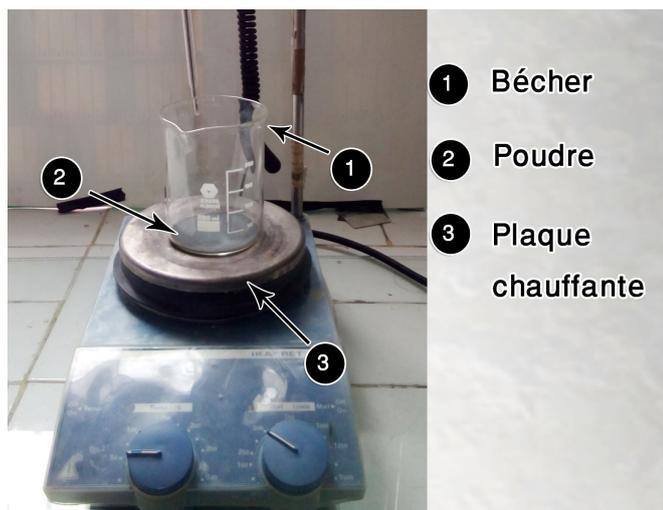
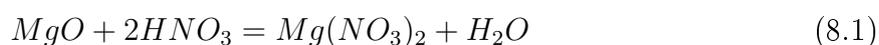


FIGURE 8.2 – séchage de la poudre.

La Réaction Chimique de décapage

Au vue de la composition chimique de la poudre de magnésium étudiée, l'oxyde que l'on peut retrouver dans la couche entourant les différents grains est :MgO.



Les paramètres d'études

Comme déjà expliqué, nos paramètres d'études seront, en plus de la nature même de la solution décapante, sa concentration C, le temps t de décapage.

TABLE 8.2 – Résumé des paramètres d'études (acide utilisé, C, t) [28].

l'acide	La concentration d'acide (%)	Le temps de décapage (min)
HNO ₃	2, 4, 6,8 et 10	5

Les résultats que nous présenterons, pour certaines ont été refaits à deux reprises afin de s'assurer de leur reproductibilité, du moins dans nos conditions de travail.

8.3 Caractérisation des poudres

La taille et la forme des particules sont des paramètres qui influencent énormément les propriétés des alliages élaborés, ce qui fait que la caractérisation de ces deux grandeurs est d'une importance crucial.

Pour déterminer ces dernières, on procède au tamisage comme moyen permettant de déterminer la taille et la distribution de taille et la microscopie optique pour avoir une idée sur la forme.

8.3.1 Tamisage

La caractérisation de la taille de la poudre de Mg est faite par tamisage, cette dernière opération est effectuée au moyen d'une série de tamis qui sont disposés dans l'ordre croissant de bas en haut. La masse des poudres est placée au dessus de tamis supérieur, puis les six tamis, dont les tailles des ouvertures sont respectivement ($200\mu\text{m}$, $140\mu\text{m}$, $112\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$, $56\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$), et l'assiette, qui sert à retenir les particules très fines, sont placés dans une machine de vibration et on la met en marche pendant 15min (figure 8.3). Lorsque le temps s'écoule et la masse de la poudre se sépare en plusieurs fraction appelées refus, on arrête la machine et on procède à la pesée du refus retenu de chaque tamis à l'aide d'une balance électronique de haute précision.



FIGURE 8.3 – Tamiseuse à vibration mécanique.

Les résultats obtenus sont utilisés pour la détermination de la taille moyenne des particules de la poudre et la distribution de la taille dans la masse de la poudre en basant sur l'équation 8.2.

$$D_m = O_1 X_1 + \frac{O_1 O_2}{2} X_2 + \dots + \frac{O_n O_{n+1}}{2} X_{n+1} \quad (8.2)$$

Où :

- D_m diamètre moyen de la poudre
- $O_1, O_2 \dots O_n$ les ouvertures des tamis
- $X_1, X_2 \dots X_n$ fractions massiques des refus retenus des tamis

La balance utilisée est un appareil électronique à affichage digital. Sa capacité de pesée maximale est de 83 grammes (figure 8.4). 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. Pour une bonne précision, il est primordial de mettre l'appareil à niveau en jouant sur les quatre appuis de la balance de façon à avoir une surface horizontale de la palette grâce à une bulle d'air circulaire qu'il faut placer à l'intérieur d'un grand cercle.



FIGURE 8.4 – Balance électronique.

8.4 Élaboration des alliages

Elle consiste à peser des masses différentes de magnésium (Mg) et de Zinc (Zn). Ces pesées doivent se faire avec beaucoup de prudence, car toute erreur dans la pesée des différents constituants peut influencer négativement sur la microstructure de l'alliage fritté projeté.

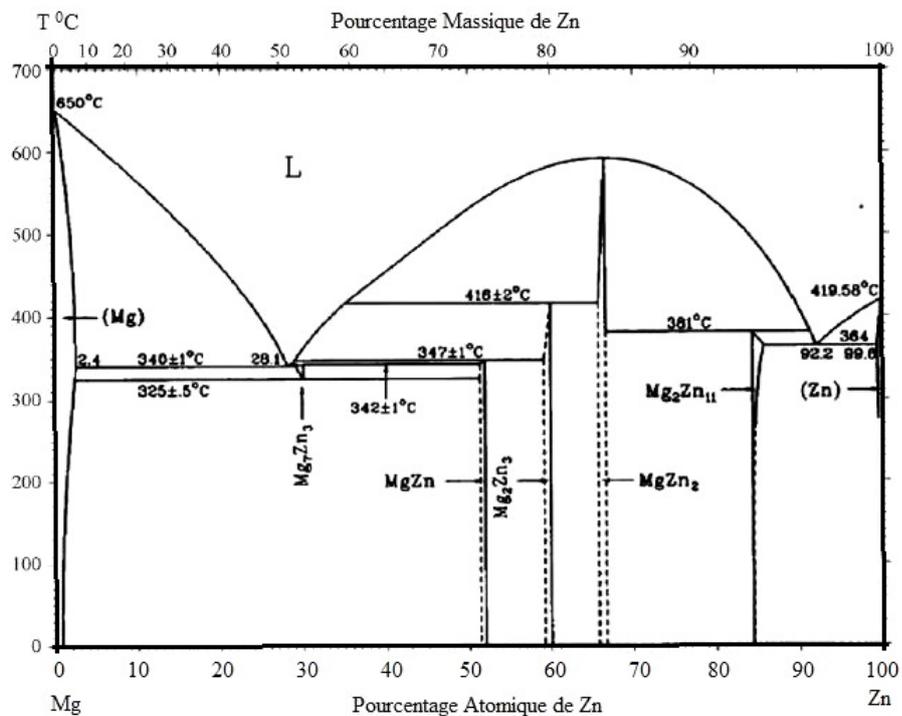


FIGURE 8.5 – Diagramme d'équilibre magnésium-zinc.

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la densification de l'alliage Mg-Zn (voir figure 8.5).

Nous imposerons les mêmes dimensions pour tous les échantillons consistant à des pastilles cylindriques de diamètre 10 mm et une hauteur de 4mm comme monté sur la figure 8.6, ainsi on calculera les masses de poudres correspondantes pour en avoir l'alliage escompté.

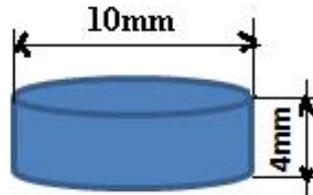


FIGURE 8.6 – Forme des pastilles.

Pour calculer la masse (M) de chaque échantillon (par exemple l'alliage $X\%_{Mg}-Y\%_{Zn}$) on va calculer tout d'abord la densité moyenne ρ_{moy} pour chaque alliage, on a :

$$\rho_{moy} = X\% \rho_{Mg} + Y\% \rho_{Zn} \quad (8.3)$$

$$M = \rho_{moy} \cdot V \quad (8.4)$$

Tel que V le volume de l'échantillon.

Pour assurer une bonne homogénéité des poudres, les mélanges ont été placés dans des tubes à essai puis agités manuellement pendant 30min, l'opération s'effectue en inclinant les tubes d'un angle de 45^0 puis les agiter verticalement tout en les tournant autour de leur axe.

8.4.1 Préparation des échantillons

Dans notre travail on va synthétiser 12 échantillons en variant les paramètres d'élaboration. En premier lieu nous compacterons nos 4 pastilles à des différentes pressions pour pouvoir investiguer l'influence de cette dernière sur les propriétés mécanique.

Le temps aussi qui figure comme un paramètre important sera varié pendant le frittage pour identifier la durée nécessaire et suffisante qui permet d'obtenir les propriétés mécanique et électrochimiques optimal. Ensuite nous essayerons des différentes composition d'alliage en ajoutant des quantités variés de Zn et voir son comportement sur la biodégradabilité du matériau élaboré.

Les informations sur les échantillons élaborés ainsi que les valeurs des paramètres variés sont organisés et classés dans les tableaux (8.3, 8.4, 8.5).

TABLE 8.3 – influence de la pression de compactage.

les échantillons	C1	C2	C3	C4
temps de frittage (h)	1	1	1	1
pression de compactage(Mpa)	10	15	20	30
La température de frittage °C	350	350	350	350
la fraction massique	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn
densité théorique	4,436	4,436	4,436	4,436

TABLE 8.4 – influence du temps de frittage.

les échantillons	F1	F2	F3	F4
temps de frittage (h)	1	3	5	7
pression de compactage(Mpa)	30	30	30	30
La température de frittage °C	350	350	350	350
la fraction massique	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn	Mg 50%Zn
densité théorique	4,436	4,436	4,436	4,436

TABLE 8.5 – influence de pourcentage de Zn.

les échantillons	E1	E2	E3	E4
temps de frittage (h)	7	7	7	7
pression de compactage(Mpa)	30	30	30	30
La température de frittage °C	545	538	526	350
la fraction massique	Mg 5%Zn	Mg 10%Zn	Mg 20%Zn	Mg 50%Zn
densité théorique	2,0078	2,2776	2,8172	4,436

8.5 Compactage

Cette opération a pour but de densifier les poudres le maximum possible, c'est là où le matériau prend 90

8.5.1 Matériels utilisés

Presse hydraulique « JONNESWAY » 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 commence à descendre jusqu'à ce qu'il rencontre une résistance (dans notre cas la matrice) pour qu'il puisse exercer une pression. La figure 8.7 présente l'ensemble de la presse que nous avons utilisé lors de compactage ainsi que ses composants qu'on a cité les noms et leur fonction.

Le Levier de Pression permet d'injecter la pression dans le système lorsqu'il est animé d'un mouvement vertical. et le Poinçon supérieure de la presse chargé pour appliquer la charge sur la matrice. Ainsi les Supports métalliques où la matrice est posée.

Matrice de compactage La matrice de compactage est fabriquée par usinage mécanique avec un tour mécanique un trou de diamètre 10 mm a été percé au milieu, destiné

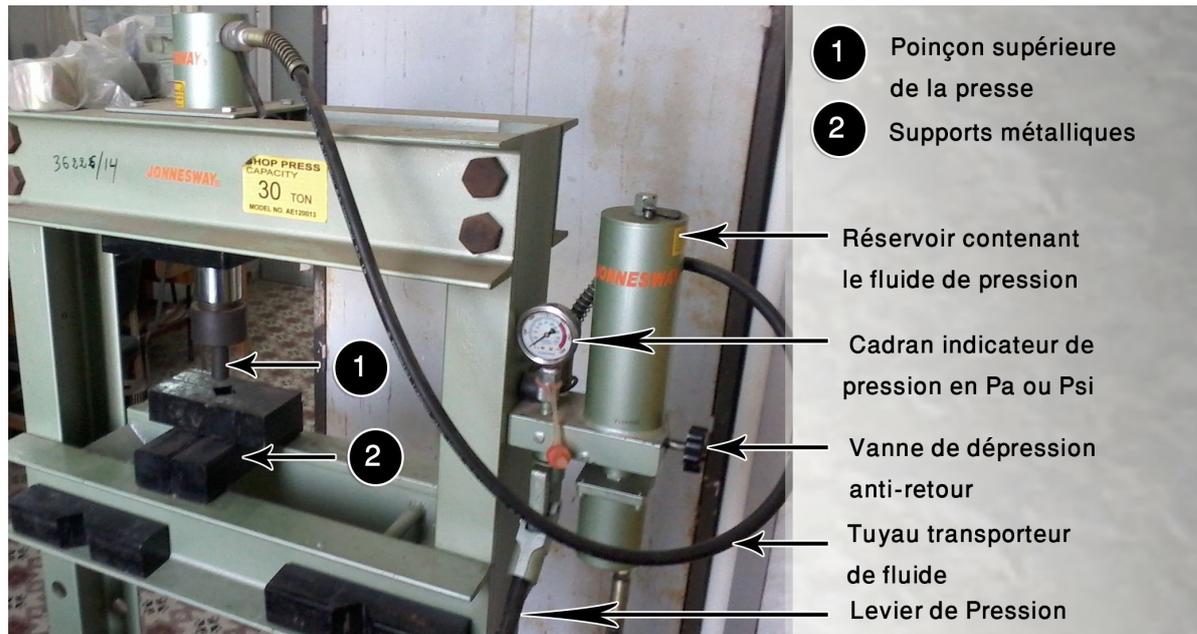


FIGURE 8.7 – Presse Hydraulique "JONNSEWAY".

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 (voir figure 8.8). Avant la mise en service de la matrice, nous lui avons fait un traitement thermique pour améliorer ces caractéristiques mécaniques (limite élastique Re , dureté, ...).

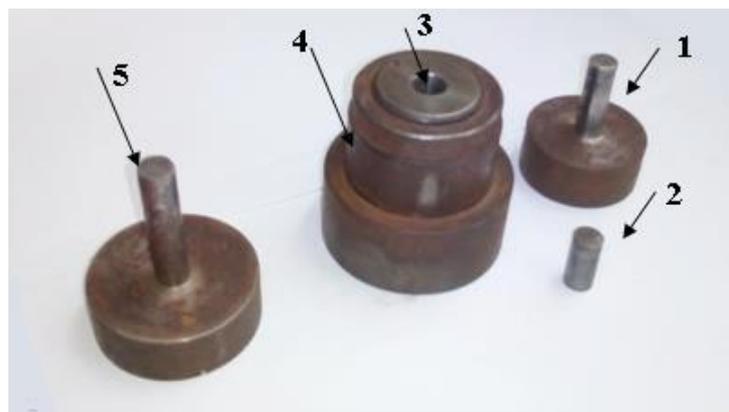


FIGURE 8.8 – Les différents composants de la matrice de compactage.

Où :

- (1) Poinçon supérieur de compactage de diamètre 1cm.
- (2) Poinçon inférieur de compactage de diamètre 1cm.
- (3) Trou d'introduction de poudre de diamètre 1cm.
- (4) Matrice de compactage.
- (5) Poinçon d'éjection.

8.5.2 Description de l'opération de compactage

Tout d'abord nous devons introduire le poinçon inférieur dans la matrice, puis nous la posons (matrice) sur le support métallique afin d'assurer l'équilibre du système et d'éviter la flexion de poinçon vu la grande pression exercée, ensuite en se servant d'un entonnoir nous verserons une quantité de poudre dans la matrice et le trou sera fermé par le poinçon supérieur pour débiter le compactage. Après avoir vérifié que la vanne de dépression est bien fermée nous pouvons commencer à compacter en animant le levier de pression par un mouvement vertical et par conséquent le poinçon de la presse descendra jusqu'à son contact avec le poinçon supérieur de la matrice. Un ajustement préalable doit se faire pour garder le poinçon supérieur tout droit avec celui de la matrice, ce qui nous permet d'obtenir un comprimé de forme régulière.

Et nous continuons à compacter jusqu'à atteindre la pression désirée (lue sur le cadran indicateur de pression), l'ouverture de la vanne de dépression est nécessaire pour relâcher la pression et les mêmes étapes se répèteront en inversant la matrice dans le but de réaliser un compactage double action qui augmentera d'une façon remarquable la densité de notre matériau. L'éjection est la dernière étape dans cette procédure, elle doit se faire avec précaution sans que le comprimé se fissure ou s'endommage en utilisant un poinçon à injection.

Remarque

Pour faciliter l'éjection nous avons enduit les poinçons avec une graisse qui sert comme lubrifiant.

L'opération de compactage s'est réalisée en utilisant la presse hydraulique du laboratoire de recherche du département génie des matériaux (École Nationale Polytechnique d'Alger).

8.6 Caractérisation à vert

Les échantillons obtenus sont de forme cylindrique comme illustré dans la figure 8.9, ils sont sensibles aux chocs puisque les particules sont colmatées entre elle à cause de la déformation plastique subie lors de compactage mais elles ne sont pas soudées.

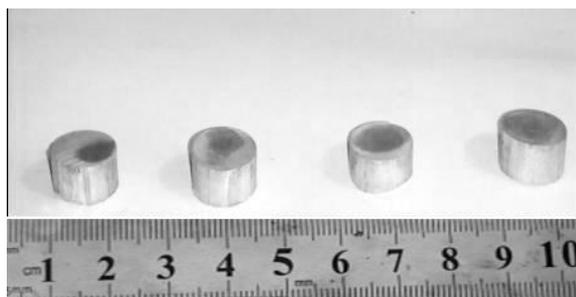


FIGURE 8.9 – Forme des comprimés après le compactage.

La caractérisation à vert consiste à calculer la densité des échantillons avant qu'ils subissent le traitement de frittage, puis le taux de densification sera calculé par la formule 8.5

$$d(\%) = \frac{\rho_{theorique} - \rho_{chantillon}}{\rho_{theorique}} \times 100 \quad (8.5)$$

La densité de l'échantillon est calculée en divisant sa masse par son volume, la pesée est faite sur une balance électronique et les dimensions des comprimés sont mesurer par un pied à coulisse électronique (figure 8.10). La balance doit être parfaitement horizontale pour assurer un fonctionnement fiable pour ça, la balance est pourvue d'un niveau à bullé pour le contrôle, et de deux pieds réglables permettant de compenser de petites différences de hauteur et/ou d'inclinaison du plan de la balance.

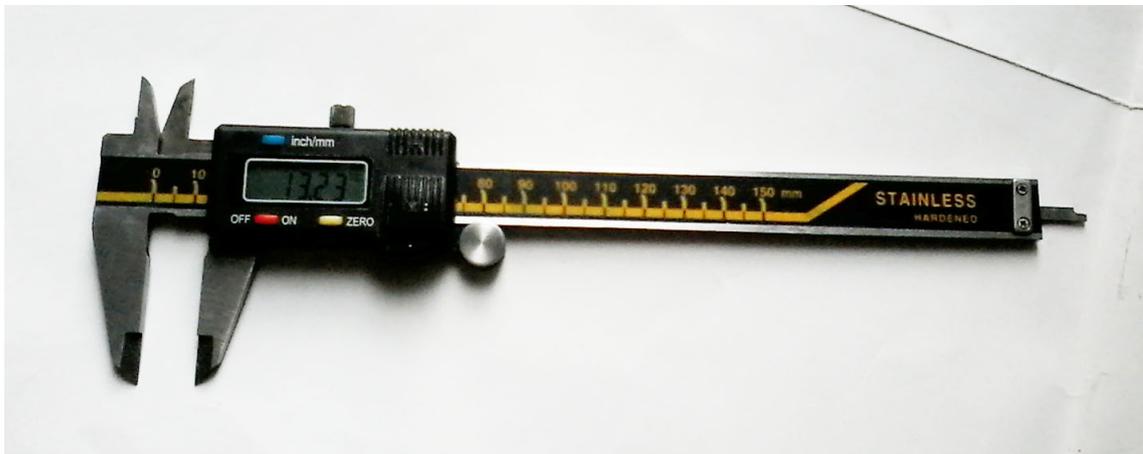


FIGURE 8.10 – Pied à coulisse digital.

8.7 Frittage

L'opération de frittage est la dernière étape de la phase de l'élaboration. C'est là où le matériau devient complètement solide et prend sa densité finale, les particules se soudent complètement et le comprimé devient complètement solide. Nous allons décrire le matériel utilisé ainsi que le déroulement de l'opération.

8.7.1 Matériels utilisés

Four électrique à conduction Le four utilisé est un four métallurgique à résistance électrique « CARBOLITEENGINEERING SERVICES » $170 \times 170 \times 270 \text{ mm}^3$. Il peut atteindre une température maximale de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ et une puissance de 8kW. 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. Un interrupteur de chauffage peut également être utilisé pour débrancher l'alimentation des éléments chauffants.

Pompe à vide La pompe utilisée est une pompe à vide « BEAUDOUIN MD1404 ». Nous avons utilisé sa fonction de génération de vide primaire. Elle est équipée d'un système d'anti-retour d'air breveté.

8.7.2 Description de l'opération de frittage

L'opération de frittage est l'étape la plus sensible dans la phase d'élaboration ou le matériau prend ces caractéristiques physiques désirées (formation de la phase MgZn), donc il doit être traité avec précaution pour ne pas affecter ces propriétés. D'où la nécessité d'installer un système sous vide vu les températures élevées de frittage ce qui augmente le risque d'oxydation, la figure 8.11 présente des comprimés frittés dans un four sans un système sous vide.



FIGURE 8.11 – formation d'une couche d'oxyde.

En premier temps, un tuyau extensible en polymère a été placé à la pompe (la liaison est assurée par des colliers circonflexes métalliques et une colle forte pour maintenir l'étanchéité), ensuite nous allons remplir une partie de tube à paroi épaisse en acier faiblement allié au fond soudé par une quantité de sable avant de placer les comprimés issus du compactage et de compléter le remplissage en sable juste après. Ensuite, nous lions (le tube en acier + tuyau en polymère) pour fermer le circuit de pompage avant de mettre en marche la pompe à vide. Après 5 min de pompage (le temps estimé pour établir un vide primaire dans le circuit), la partie du tuyau en acier où se trouvent les comprimés est introduite dans le four après avoir vérifié qu'il a atteint la température voulue, la figure 8.12 présente le système sous vide de travail et juste après une énumération de ces différents composants ainsi qu'une explication à propos de son installation et son mode de fonctionnement.

Enfin, lorsque le temps de frittage nécessaire est atteint nous éteignons le four mais la pompe est gardée allumée jusqu'à la température des comprimés sera à l'ordre de l'ambiante, le système sera débranché et nous récupérerons notre matériau sous forme de pastilles frittées.

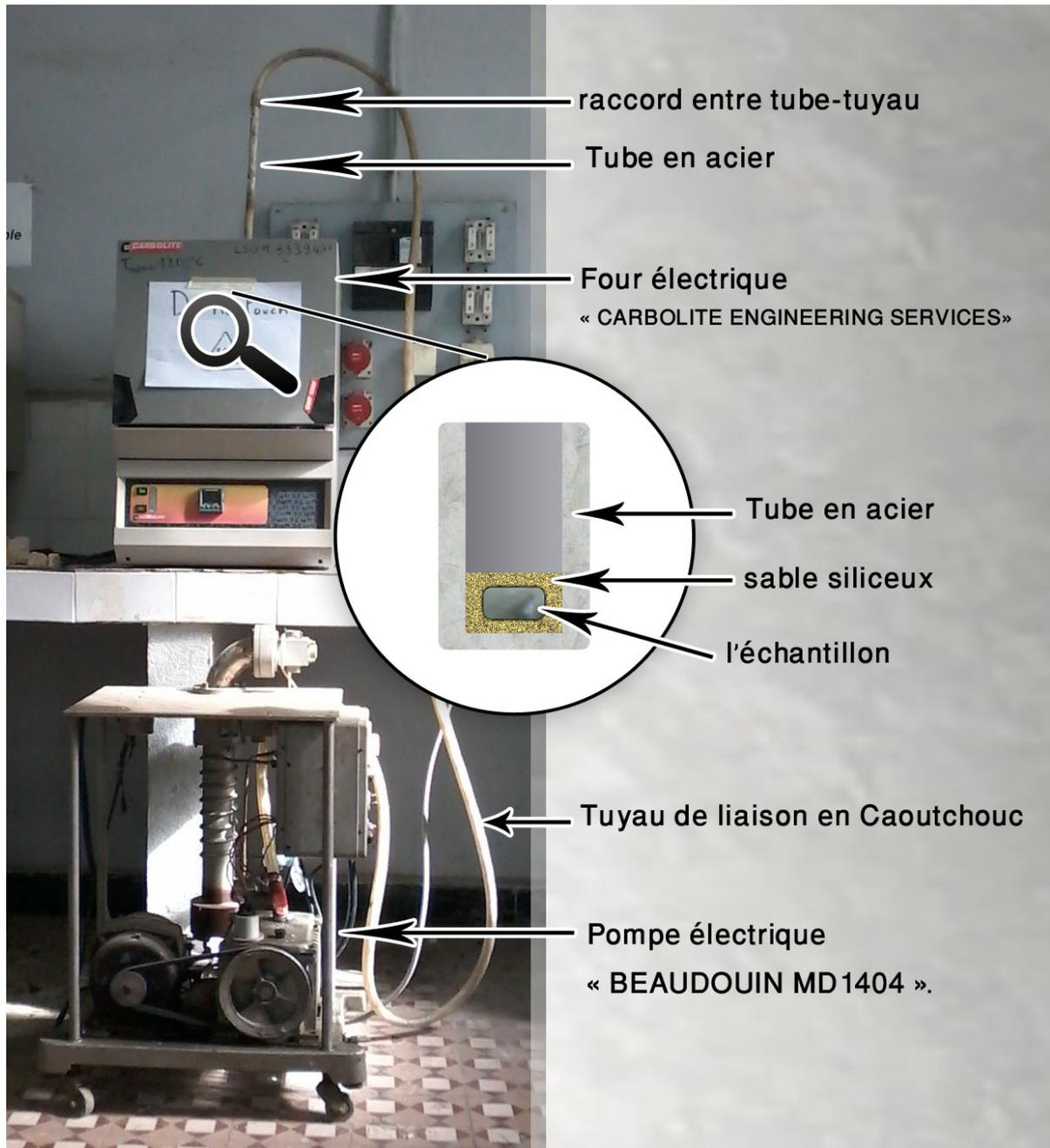


FIGURE 8.12 – Dispositif de frittage

8.8 Préparation métallographique

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

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

8.8.1 L'enrobage

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

L'enrobage effectué dans des moules en plastique dans les quels est placé l'échantillon sur sa face transversale au dessus après qu'un fil électrique de cuivre ait soudé sur l'autre surface duquel on verse la résine liquide. Après solidification l'échantillon est retiré du moule pour passer au polissage, la figure 8.13.

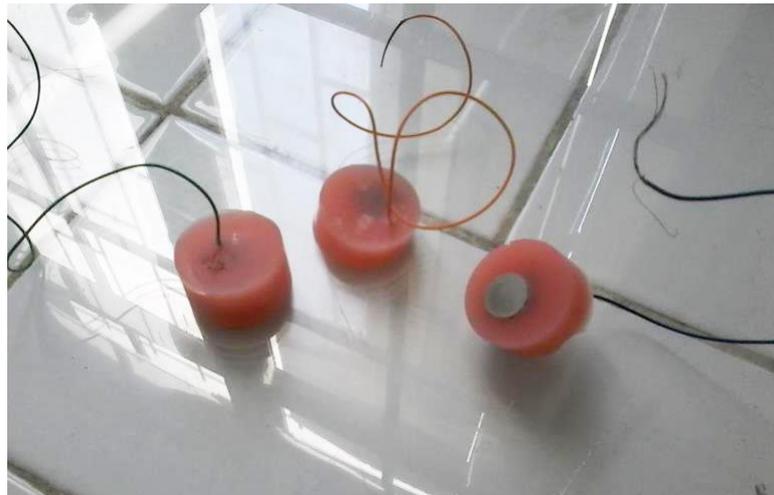


FIGURE 8.13 – Photos de l'échantillon enrobé à froid.

8.8.2 polissage

C'est un procédé servant à polir et façonner la surface à étudier au moyen d'abrasifs et sous lubrification à l'eau. La surface polie ne doit présenter aucune rayure susceptible de gêner l'observation microscopique. Le polissage a été effectué avec des papiers abrasifs dans l'ordre suivant (tableau 8.6).

TABLE 8.6 – Paramètres de polissage.

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

8.8.3 Attaque chimique

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

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

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

Après l'attaque, on lave soigneusement notre échantillon dans un courant d'eau, et on le sèche dans un jet d'air sous pression. Les paramètres d'attaque utilisée sont donnés dans le Tableau 8.7 :

TABLE 8.7 – paramètres des attaques appliquées [27].

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

8.9 Observation microscopique

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

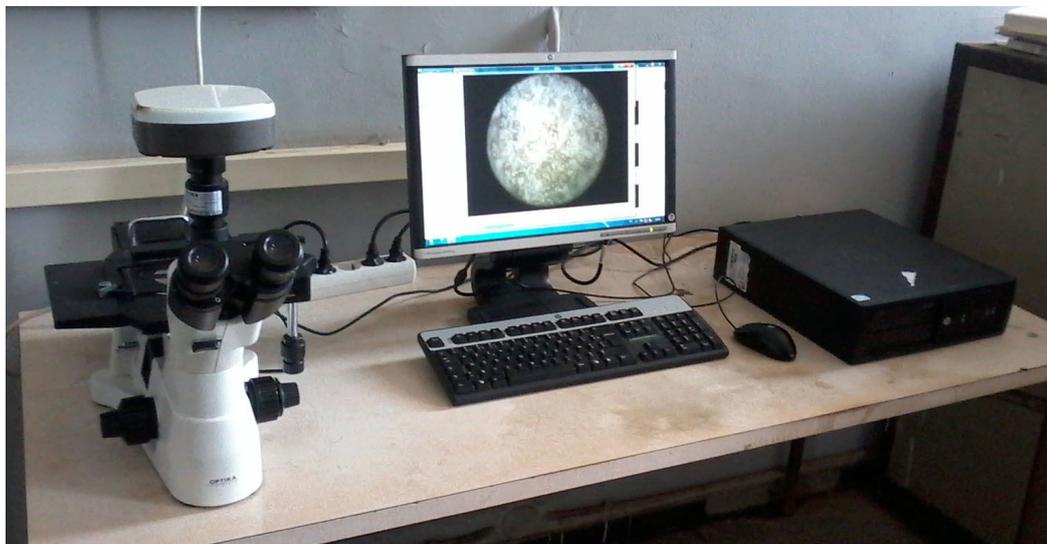


FIGURE 8.14 – Microscope optique OPTIKA M-789.

Nous avons utilisé le microscope optique OPTIKA M-789 (figure 8.14) avec des grossissements qui varie de 50 à 500. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un micro-ordinateur avec utilisation du logiciel d'analyse d'image « Optikaview2 » qui permet de lire et de sauvegarder les images. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

8.10 La mesure de la microdureté

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

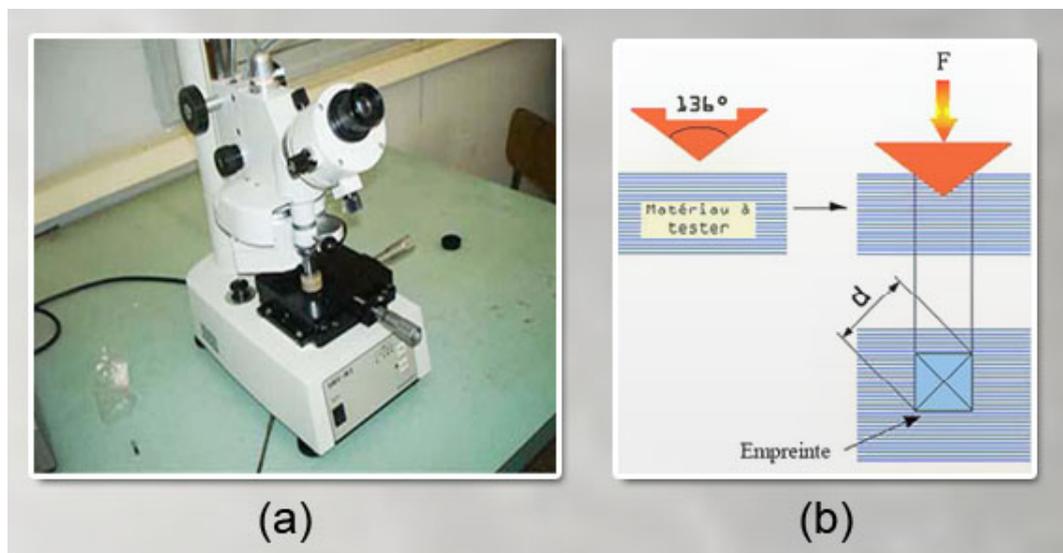


FIGURE 8.15 – (a) le microduromètre, (b) principe de l'essai Vickers.

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 8.15 (a), utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte.

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

Les mesures des distances diagonales d_1 et d_2 du losange de l'empreinte sont obtenues grâce à un système micrométrique installé sur l'oculaire du microscope optique. Une fois mesurées, ces distances d_1 et d_2 exprimées en microns, sont introduites dans l'appareil

de mesure de microdureté figure 8.15 (b) et le résultat est calculé automatiquement. Le principe de mesure de la dureté Vickers de cet appareil est basé sur la formule suivante en accord avec la norme ASTM E384 :

$$Hv = 0.189 \times \frac{F}{d^2} \quad (8.6)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (8.7)$$

Où

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

8.11 Caractérisation électrochimique

8.11.1 Evolution du potentiel en fonction du temps.

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



FIGURE 8.16 – Mesure de potentiel libre d'échantillon avec la solution Ringer's.

Ce potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence (ECS). Il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau. Néanmoins, ce potentiel n'est pas caractéristique

du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques (Figure 8.16).

8.11.2 Déroulement des tests électrochimiques

Milieu d'essai

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et ses paramètres hydrodynamiques. L'électrolyte utilisé dans le cadre de cette étude est un milieu appelé RENGES qui contient (8NaCl, 0,3 KCl et 0,4 CaCl) g/l, le rapport du volume de l'échantillon par rapport à la surface immergée est 20 ml/cm² pour les tests de corrosion in vitro dans les biomatériaux [26].

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

Appareillage de mesure

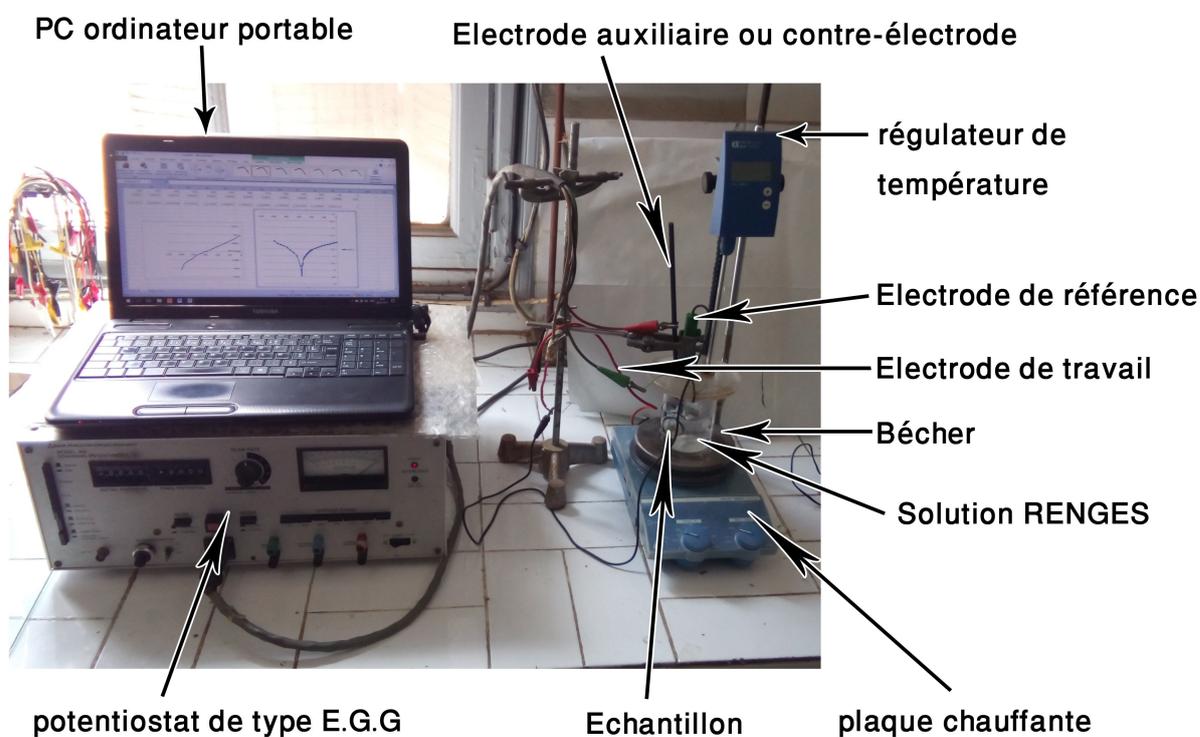


FIGURE 8.17 – Appareillage électrochimique.

La réactivité des alliages étudiés est déterminée par le tracé des courbes du potentiel d'abandon, de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique ainsi que les courbes d'impédance. Celles-ci donnent accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydoréduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion, les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques et la résistance de transfert de charge et de polarisation.

Ces mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat de type E.G.G, figure 8.17, et d'une cellule électrochimique en verre de 150 ml à trois électrodes.

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



FIGURE 8.18 – la surface d'échantillon en parallèle avec l'électrode de référence.

Les échantillons préparés préalablement (électrodes de travail) sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique. L'électrode elle est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution de Ringer's, figure 8.18.

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

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

Dans la gamme de potentiels pour laquelle le système étudié suit une cinétique de Butler-Volmer pure, la courbe de polarisation obtenue peut être schématisée comme le cas de la figure suivante (Figure 8.19).

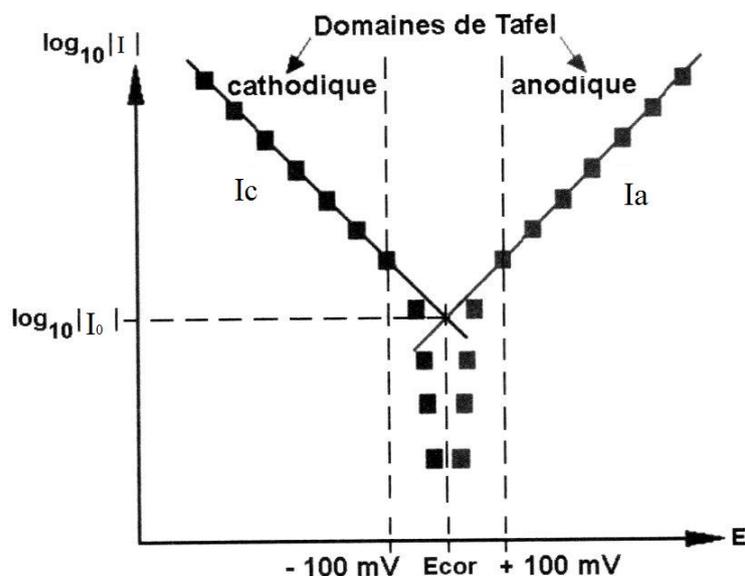


FIGURE 8.19 – courbe de polarisation schématique et détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [29].

En pratique, une seule des deux droites est nécessaire et I_0 est déterminé par son intersection avec la droite issue du potentiel de corrosion. Si l'on veut éviter d'endommager l'échantillon par une polarisation anodique excessive, on choisit alors de tracer principalement la partie cathodique de la courbe de polarisation [29].

8.11.3 Essais d'immersion

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

Le rapport du volume de solution à la surface d'échantillons il faut qu'il soit égale 20 ml/cm^2 [40], la valeur de pH initial de la solution Ringer's est de 7.4 pour simuler l'environnement du corps humain, ainsi on met chaque échantillon dans un tube et sur chaque tube on met une sphère en plastique pour mesurer le volume de gaz H_2 consommés ou produit.

La figure 8.20 montre un dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion. Comme on va voir plusieurs échantillons sont placés dans un béccher, puis plongés dans la solution de Ringer's à température constante. Une sphère en plastique évite les pertes de liquide par évaporation. Dans cet essai, on mesure la perte de poids des échantillons après 66 h.

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

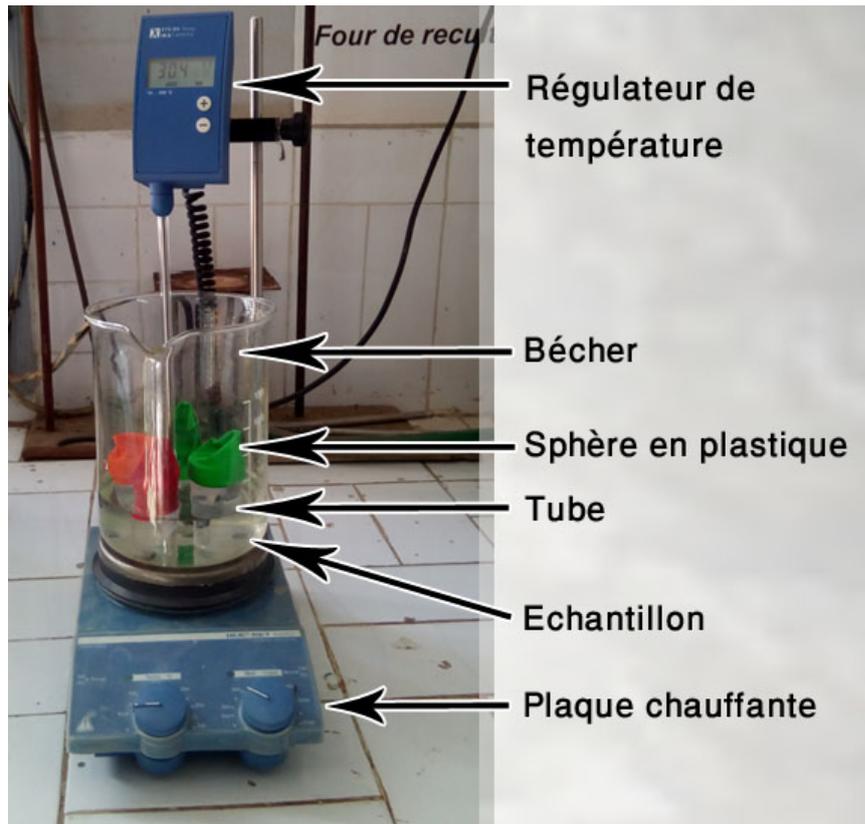


FIGURE 8.20 – dispositif pour mesurer la variation massique et le volume de H₂ dégagé

Nous laissons les échantillons dans la solution Ringer's pendant 66 h pour mesurer le volume de gaz H₂ qui s'est accumulé (Figure 8.21) par l'équation (8.8), ensuite on va calculer la quantité de matière de ce gaz en mol par l'équation des gaz parfait (8.9), pour calculer la variation de masse en gramme par l'équation (8.10), et enfin la vitesse de corrosion en cm/an par l'équation (8.11).

$$V(l) = 4/3\pi \times a(dm) \times b(dm) \times c(dm) \quad (8.8)$$

$$n(mol) = \frac{p(atm) \times V(l)}{R(atm.l/mol.K) \times T(K)} \quad (8.9)$$

$$\Delta m(g) = M(g/mol) \times n(mol) \quad (8.10)$$

$$v_{corr}(cm/an) = \frac{\Delta m(g)}{66 \times 24 \times 365 \times S(cm^2) \times d(g/cm^2)} \quad (8.11)$$

Où

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

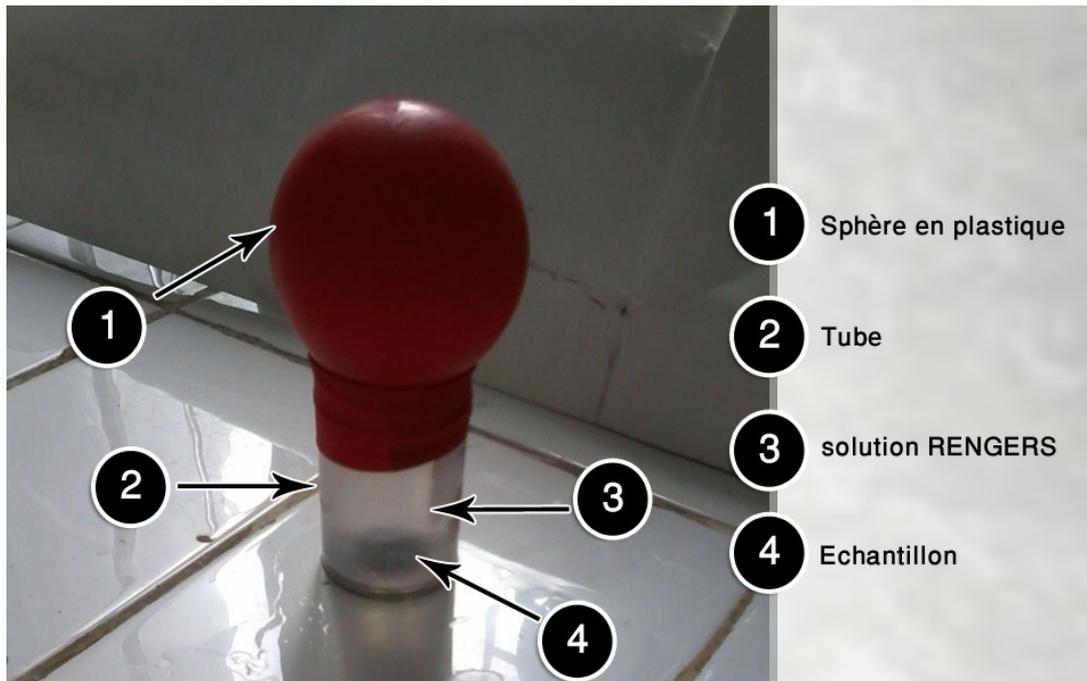


FIGURE 8.21 – accumulation de H_2 pendant 66 h

Chapitre 9

Résultats et interprétations

Introduction

Dans cette étude nous avons comme variables :

- Pression de compactage ;
- Temps de frittage ;
- Teneur en Zn.
- à une température de frittage qui dépend de la teneur de Zn.

La première partie du travail consiste à élaborer 4 pastilles biodégradable d'alliage (Mg-50%Zn), Les mélanges sont comprimés à froid à différentes pressions (10MPa, 15 MPa, 20MPa, 30MPa) puis frittés pendant 60 min.

La deuxième partie du travail consiste à élaborer 4 pastilles biodégradable d'alliage (Mg-50%Zn), Les mélanges sont comprimés à froid a une pression fixe de 30MPa puis frittés à différentes durées (60 min, 180 min, 300 min, 420 min).

Les résultats de la 1^{er} et 2^{me} parties sont considérés comme des résultats préliminaires.

La troisième partie du travail consiste à élaborer 4 pastilles de biodégradable à différent pourcentage de zinc :

- ◇ Alliage Mg-05%Zn ;
- ◇ Alliage Mg-10%Zn ;
- ◇ Alliage Mg-20%Zn ;
- ◇ Alliage Mg-50%Zn.

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

9.1 Caractérisation des poudres

Ob préalable, on étudie les caractéristiques des poudres métalliques avant le compactage, parce que la forme et la taille des particules influent sur les résultats de compactage.

9.1.1 Caractérisation de la taille

La caractérisation de poudre de magnésium est faite par tamisage, alors que la caractérisation de la poudre de zinc est faite par analyse d'image à cause de sa finesse.

Poudre de Mg

La caractérisation par tamisage de la poudre de magnésium donne les résultats regroupés dans le tableau 9.1.

TABLE 9.1 – Résultats de la caractérisation de la poudre de Mg.

Ouverture de tamis	Masse de refus	Fraction massique
200	0,3479	1,7395%
140	2,0812	10,406%
112	11,046	55,231%
75	4,5329	22,664%
56	1,0964	5,4820%
40	0,7829	3,9145%
Assiette	0,1125	0,5625%

Le diamètre moyen de la poudre de Mg :

$$D_m = 117,5337\mu\text{m}.$$

Les résultats obtenus par tamisage peuvent être utilisés pour établir la courbe de la répartition de la taille moyenne des particules de la poudre de Mg. la figure 9.1 montre cette distribution.

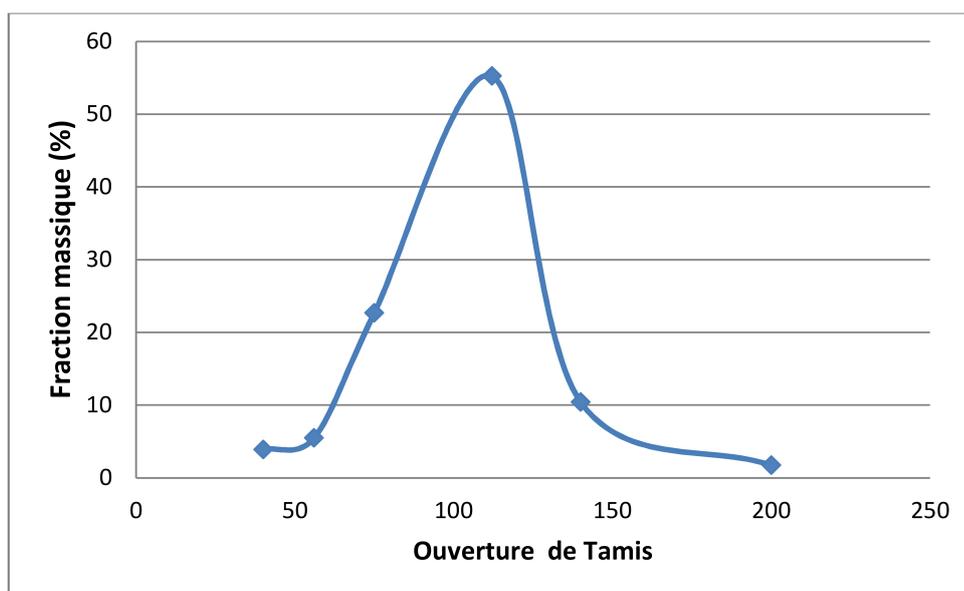


FIGURE 9.1 – La courbe de la distribution des tailles de la poudre de Magnésium.

Poudre de Zn

La poudre de Zinc est très fine et on ne peut pas la caractériser par tamisage parce que la taille de tamis le plus fin est plus grande que la taille des plus grosses particules de la poudre de Zinc. Pour cela nous avons estimé la taille de la poudre de Zinc par la technique d'analyse d'image d'une microphotographie (microscope optique), la technique est basée sur la mesure de la taille de « n » particules obtenues à partir d'une image de l'échantillon (figure 9.3). La moyenne des mesures donne la taille moyenne des particules de la poudre, Les résultats sont regroupés dans le tableau 9.2.

TABLE 9.2 – la taille des particules de la poudre de zinc.

Les images	(x50.1)	(x50.2)	(x100.1)	(x100.2)	(x200.3)
Di(μm)	40,6821	34,7902	52,4610	80,5562	20,4291

La taille des particules de la poudre de Zn :

$$D_m = 45,78372 \mu\text{m}.$$

On remarque que les poudres de zinc sont plus fines que celle de magnésium.

9.1.2 Caractérisation de la forme

La forme des particules est une caractéristique très importante et elle est reliée au mode d'élaboration et au matériau utilisé. Elle est caractérisée par le microscope optique. La morphologie des particules des différentes poudres est comme suit :

La poudre de Mg

La microphotographie (figure 9.2) obtenue montre que les particules de la poudre de Mg ont une forme irrégulière.

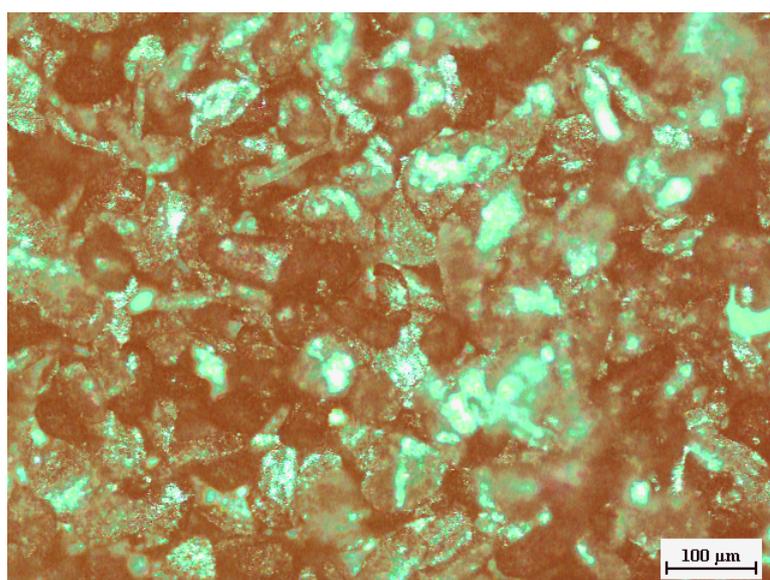


FIGURE 9.2 – Microphotographie de la poudre de Magnésium.

Poudre de zinc

Les particules de la poudre de Zn ont une forme sphérique comme est montré dans la figure 9.3.

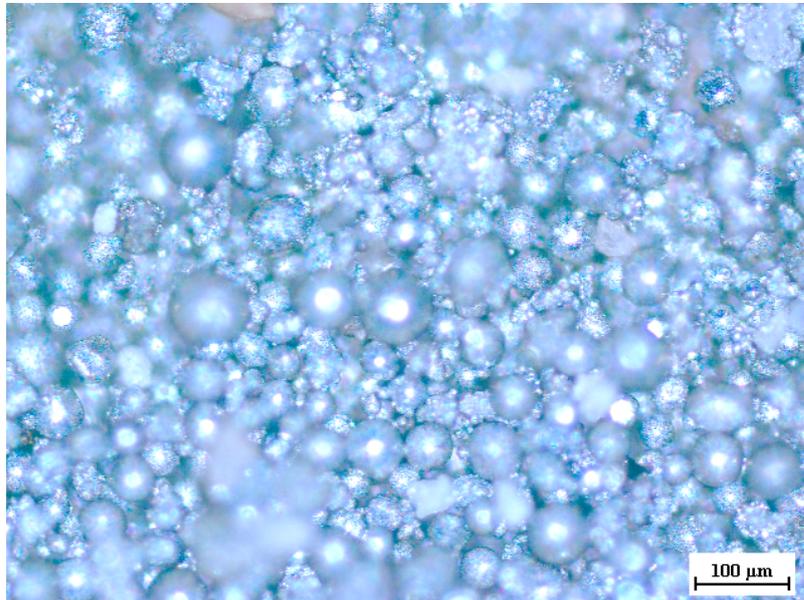


FIGURE 9.3 – Microphotographie de la poudre de Zinc.

9.2 Préparation des alliages

Pour préparer les alliages indiqués ci-dessus, il faut tout d'abord calculer les masses des éléments de chaque alliage sachant qu'en veut obtenir des comprimés de diamètre de 10 mm et d'épaisseur de 4 mm, les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux ci-dessous. Ensuite on a procédé à la pesée des masses des composants de chaque alliage à l'aide d'une balance électronique de haute précision, ces pesées doivent se faire avec beaucoup de prudence, car chaque erreur dans la pesée des différents constituants pourra influencer sur la microstructure de l'alliage obtenu après frittage.

Pour calculer la masse (M) de chaque échantillon on a calculé tout d'abord la densité moyen (ρ_{moy}) pour chaque alliage, on a :

$$\rho_{moy} = X\% \rho_{Mg} + Y\% \rho_{Zn} \quad (9.1)$$

$$M = \rho_{moy} \times V \quad (9.2)$$

talque V est le volume de l'échantillon.

TABLE 9.3 – les masses des composants de l’alliage (Mg-%Zn).

L’alliage Mg-%Zn	%Zn	ρ_{moy} (g/cm ³)	m_{Mg} (g)	m_{Zn} (g)
E1	5	2,0078	0,5989	0,03152
E2	10	2,2776	0,6436	0,07152
E3	20	2,8172	0,7077	0,1769
E4, C1, C2, C3, C4, F1, F2, F3 et F4	50	4,436	0,7	0,7

9.3 Influence de la pression de compactage sur l’alliage (Mg-50%Zn).

Les échantillons C1, C2, C3 et C4 sont comprimés à froid à différentes pressions puis frittés à une température de 350 °C pendant 60 min. Les résultats obtenus après compactage et le frittage sont regroupés dans le tableau 9.4.

TABLE 9.4 – Evaluation de la densité à vert et densité après frittage en fonction de la pression de compactage.

Les échantillons	C1	C2	C3	C4
pression (MPa)	10	15	20	30
densité théorique	4,436	4,436	4,436	4,436
densité à vert (g/cm ³)	2,2808	2,4607	2,5048	2,7507
densité à vert (%)	51,4175	55,4711	56,4652	62,009
densité après frittage (g/cm ³)	2,2714	2,4511	2,5587	2,8096
densité après frittage (%)	51,2055	5,2551	57,6822	63,33678

9.3.1 La densité à vert

D’après le tableau 9.4 et l’Histogramme de la figure 9.4, on constate que la densité à vert augmente avec la pression de compactage. Le compactage de cet alliage à haute pression (30MPa) a donné des comprimés dont la densité à vert est d’environ (62%).

Cette augmentation est un peu faible pour des pressions inférieures à 20MPa. On constate que la densité subit une densification d’environ 4% davantage pour une augmentation de la pression de 10 à 20MPa tandis que cette densification est de l’ordre de 6% en plus pour une augmentation de la pression de 20 à 30MPa.

En effet, la faiblesse de la densification pour des pressions inférieures à 20MPa correspond peut être au stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice et l’élimination des grands pores par effondrement des ponts inter particules.

Cependant, à partir de 20 MPa, on remarque que la densité subit une augmentation plus grande, où les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement par verrouillages inter particules. Les zones de contact deviennent aplaties, donc l’augmentation rapide de la densité.

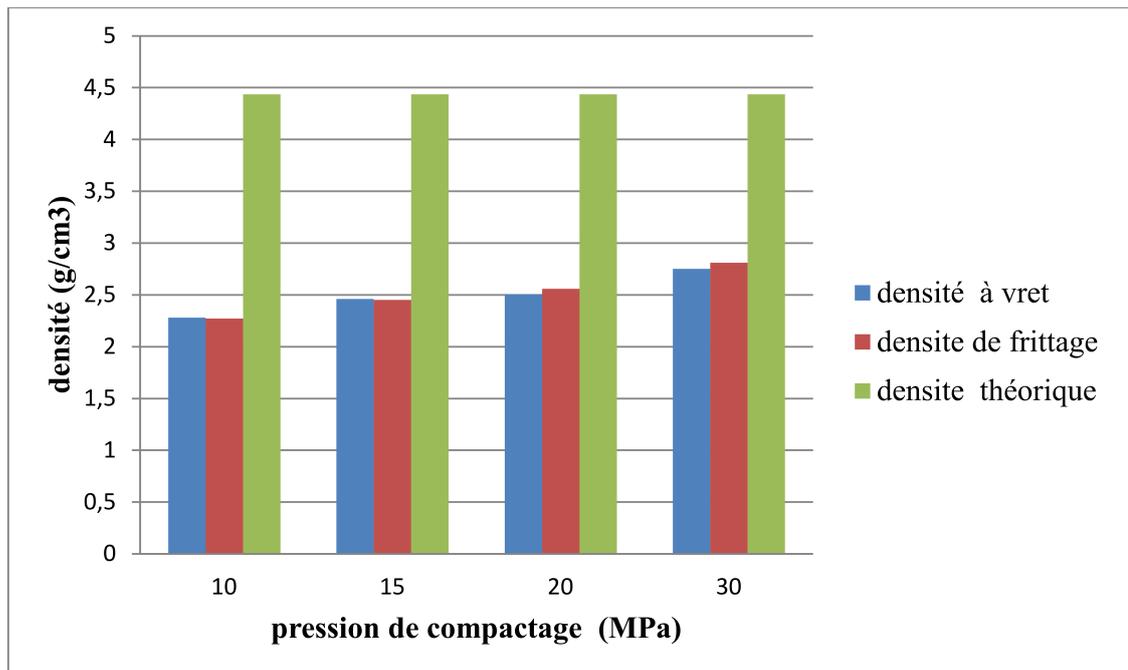


FIGURE 9.4 – Histogramme représente la différence en densité de l’alliage avant et après frittage à différent pression de compactage avec $t=60$ min.

9.3.2 La densité après frittage

D’après le tableau 9.4 et l’Histogramme de la figure 9.4, on constate que la densité après frittage augmentent avec la pression de compactage, Le frittage de ce alliage à une pression de 20MPa a donné une densification d’environ (1,2%), et (1,3%) à une pression de 30MPa par rapport à la densité à vert.

Mais à des basses pressions de compactage (<20 MPa) il ya un phénomène de gonflement. Le tableau 9.5 montre la variation de retrait volumique (%R) des échantillons après le frittage en fonction de la pression de compactage.

TABLE 9.5 – Influence de la pression de compactage sur le retrait volumique.

Les échantillons	C1	C2	C3	C4
pression de compactage(MPa)	10	15	20	30
Retrait volumique R(%)	-0,2119	-0,216	+1,217	+1,3277

d’après la figure 9.5 On remarque que pour des basses valeurs de la pression de compactage (basse densité à vert) le retrait volumique prend des valeurs négatives, donc un phénomène de gonflement à la place de la densification.

Ce gonflement est attribué au fait que la densité verte est basse et que les particules des poudres n’ont pas déformé plastiquement d’où la dilatation durant le traitement de frittage donc l’augmentation et pas la diminution du volume de l’échantillon. Il existe

une densité verte critique pour chaque échantillon qui représente la valeur minimale de la pression de compactage pour éviter ce phénomène de gonflement.

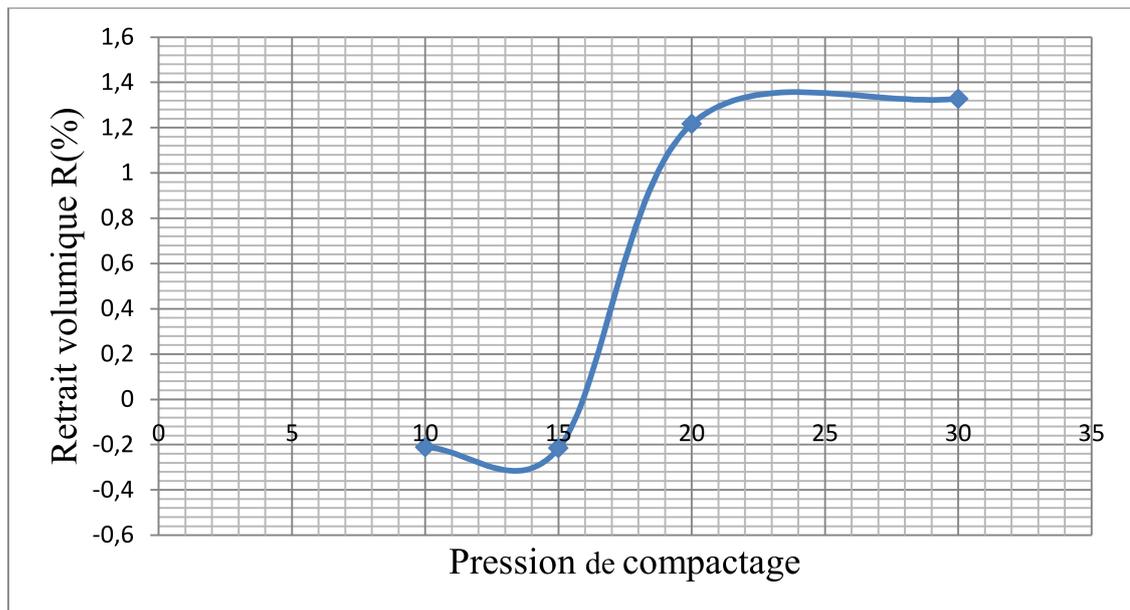


FIGURE 9.5 – Variation du retrait volumique en fonction de la pression de compactage avec $t = 60\text{min}$

9.3.3 La micrographie (après frittage)

la figure 9.6 montre les microstructures obtenues de l'alliage Mg-50%Zn pour les différentes pressions de compactage.

On remarque que la pression de compactage influe sur la forme des échantillons avec la même composition chimique et le même temps de frittage.

Si la pression de compactage augmente les porosités diminuent, on a un grand taux de porosité dans la figure 9.6 au échantillon (C1) par rapport aux autres (C2, C3 et C4).

les joints inter-particulaires au (C4) moins grands que (C1, C2, et C3), parce que le mécanisme de diffusion volumique inter-particulaire plus puissant que le mécanisme d'évaporation et condensation, voir (chapitre 4.3 Mécanismes de frittage), c'est pour ça nous favorisons les grandes pressions dans le compactage.

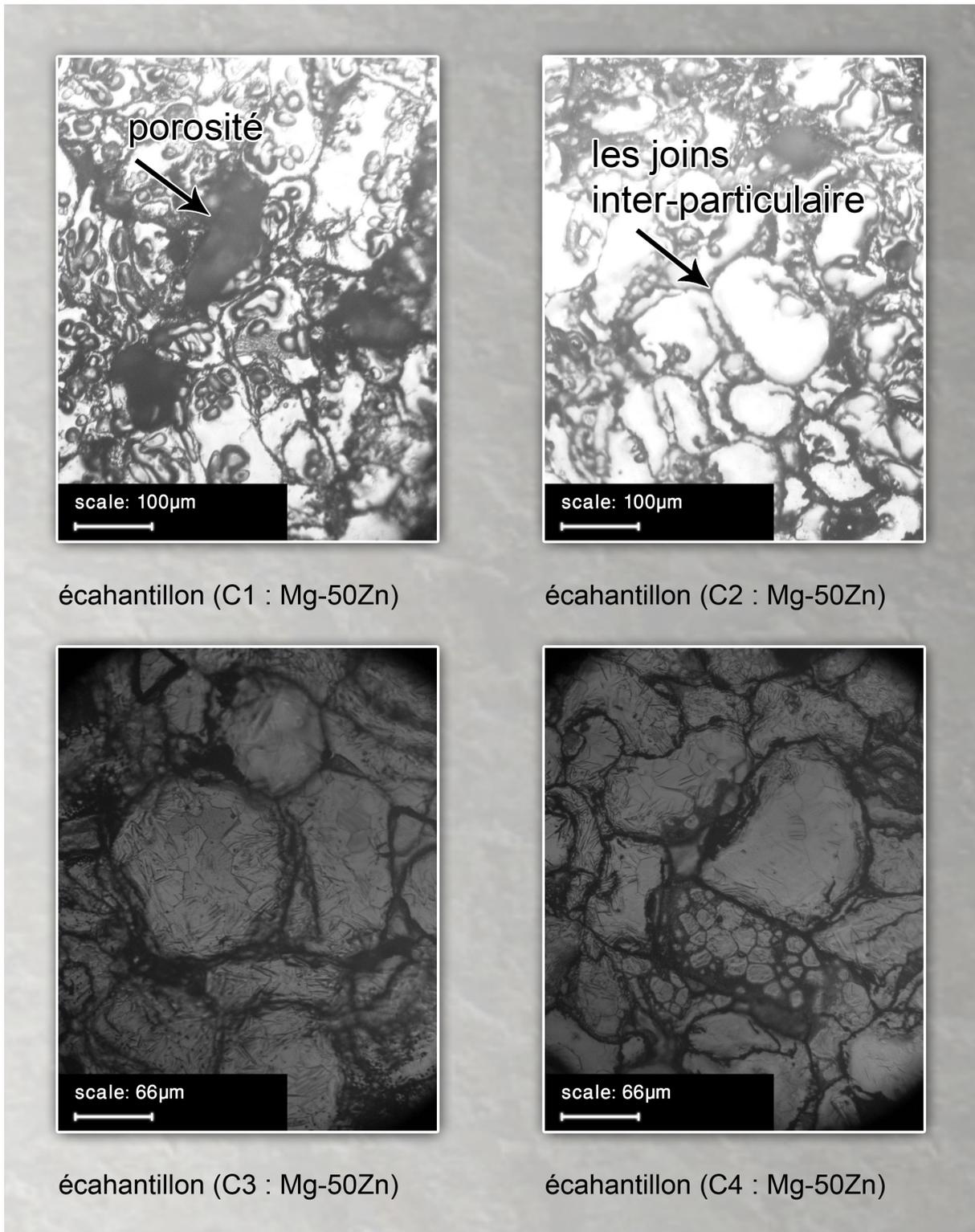


FIGURE 9.6 – Microstructure des échantillons frittés à 350 °C pendant 60min

9.3.4 La micro dureté après frittage :

Le tableau 9.6 regroupe les valeurs de la microdureté Vickers en fonction de la pression appliquée obtenues après frittage pour l'alliage (Mg-50%Zn).

TABLE 9.6 – Influence de la pression de compactage sur la dureté.

Les échantillons	C1	C2	C3	C4
pression de compactage(MPa)	10	15	20	30
Microdureté (HV)	50,7	59,3	63,5	80,2

D'après la courbe de la figure 9.7, la dureté des échantillons augmente au fur et à mesure que l'on augmente la pression de compactage

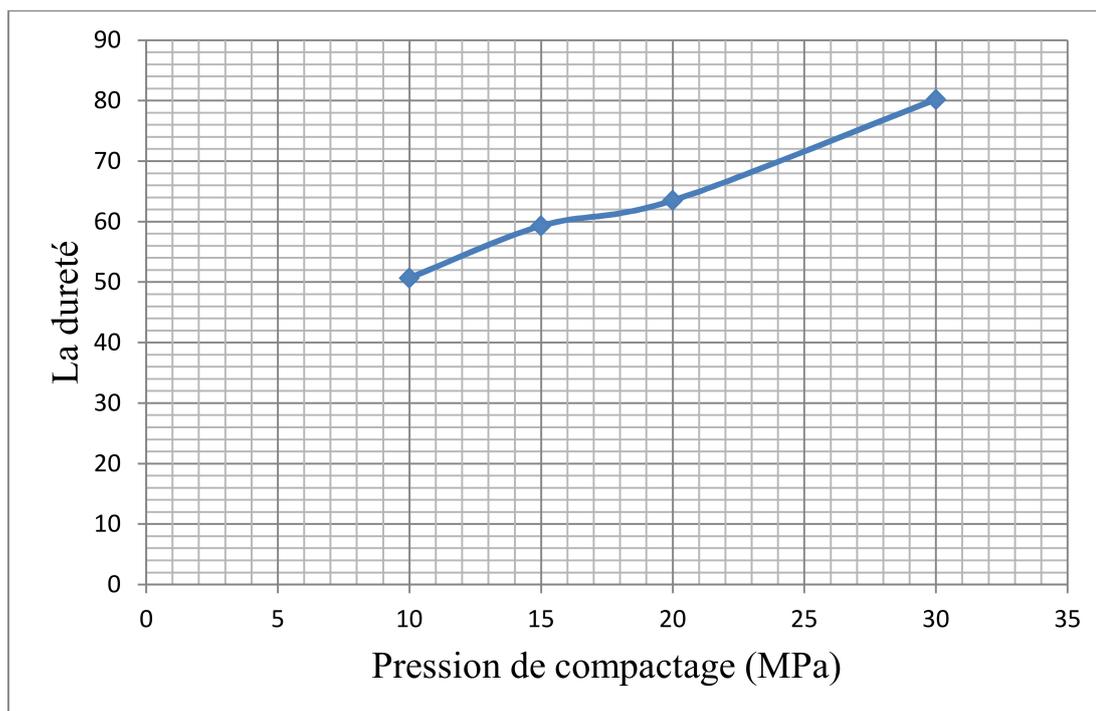


FIGURE 9.7 – Évolution de la dureté en fonction de la pression de compactage avec $t = 60\text{min}$

D'après les résultats précédents concernant l'effet de la pression de compactage sur la densité à vert et sur la densité après frittage, on constate que :

Plus la pression de compactage est grande plus l'échantillon obtenu est plus dense donc plus dur.

9.4 Influence du temps de frittage sur l'alliage (Mg-50%Zn)

Les échantillons F1, F2, F3 et F4 sont comprimés à froid à une même pression 30MPa puis frittés à une température 350 °C à différent temps. Les résultats obtenus après compactage et le frittage sont regroupés dans le tableau 9.8.

TABLE 9.7 – Influence du temps de frittage sur la densité.

Les échantillons	F1	F2	F3	F4
Tempe de frittage (Min)	60	180	300	420
densité théorique	4,436	4,436	4,436	4,436
densité à vert (g/cm ³)	2,751	2,768	2,763	2,77918
densité à vert (%)	62,034	62,405	62,285	62,650
densité après frittage (g/cm ³)	2,797	2,841	2,883	2,923
densité après frittage (%)	63,065	64,046	65,001	65,904

9.4.1 La densité après frittage

En utilisant les données du tableau 9.8 nous traçons les courbes de variation de la densité, en fonction du temps de frittage. Cette variation est montrée dans la figure 9.8.

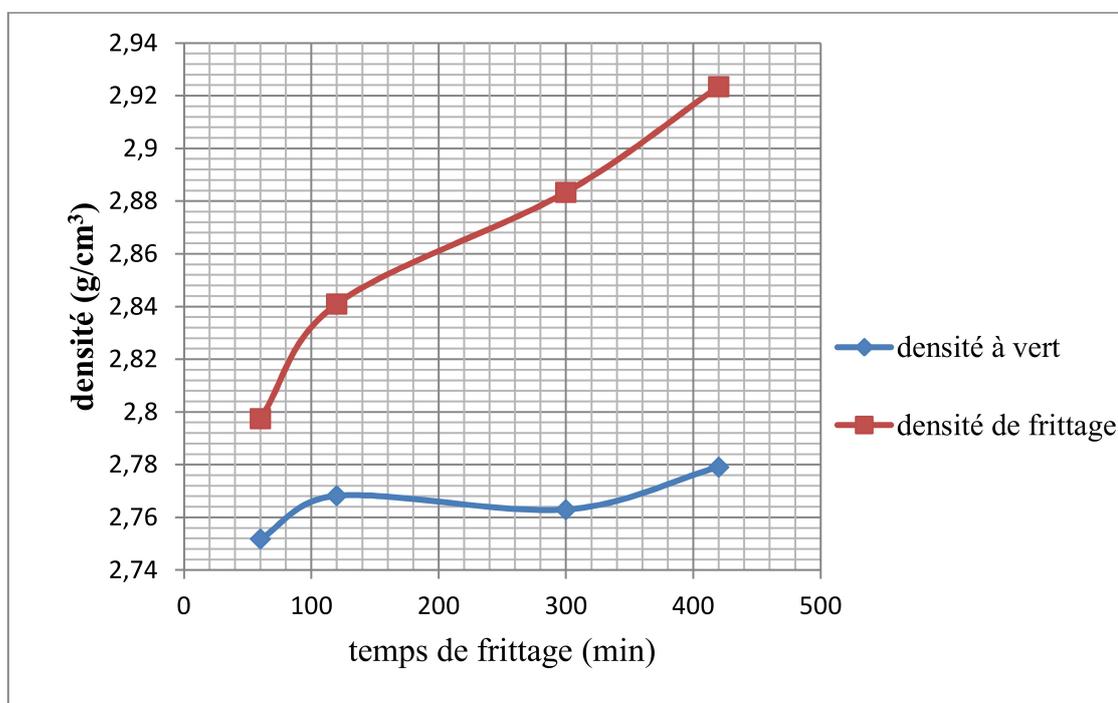


FIGURE 9.8 – Influence du temps de frittage sur la densité avec $P = 30\text{MPa}$

Les résultats montrent que la densité de frittage augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage.

La densité obtenue varie de 63% après 60 minutes de frittage et d'ordre de 66% après une durée de 420 minutes de frittage.

Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps à une température donnée, mais aussi de la pression de compactage. Le frittage est un processus selon lequel une poudre compactée soumise à un traitement thermique forme un solide cohérent unique. La force motrice de frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système. Ceci est obtenu par la réduction de l'aire des surfaces et des interfaces du contact [41].

Il y a deux principales énergies qui jouent le rôle le plus important :

- ◇ L'énergie du potentiel chimique liée à l'hétérogénéité du matériau.
- ◇ L'énergie de déformation plastique sous forme de densité de dislocation.

Durant le frittage, plusieurs mécanismes de transport de matière peuvent intervenir simultanément. La densification par déformation plastique intervient au début du frittage dans le stade initial quand les contacts inter-particules sont ponctuels. En effet à ce stade, la faible surface de contact inter-particules conduit à des contraintes élevées aux interfaces ce qui provoque une concentration élevée de dislocations qui contribuent obligatoirement à une vitesse de frittage élevé initialement.

Au début du frittage, l'apport thermique libère l'énergie déposée après déformation plastique lors du compactage à froid. Cela provoque la recristallisation et la création de nouveaux joints de grains dans le matériau.

Alors que, plus le degré d'hétérogénéité est grand, plus le gradient chimique est grand et par conséquent plus la vitesse de diffusion est grande comme le stipule clairement les théories modernes de la diffusion [41].

Les courbes d'évolution de la densité suivent une allure croissante conforme à la littérature du frittage. En effet, nous savons que le frittage est un phénomène thermiquement activé, mais il dépend du temps. Le facteur temps influe sur la quantité de matière transportée pour fermer les pores.

9.4.2 La micrographie (après frittage)

Les figures ci-dessous montrent les microstructures obtenues de l'alliage (Mg-50%Zn) pour des différents temps de frittage :

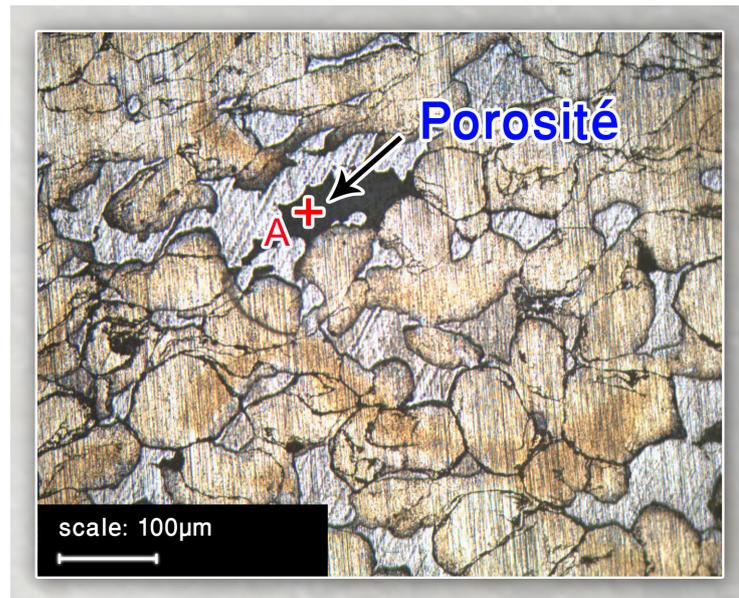


FIGURE 9.9 – Microstructure d'échantillon F1 fritté à 350 °C pendant $t = 60$ min avec $P = 30$ MPa.

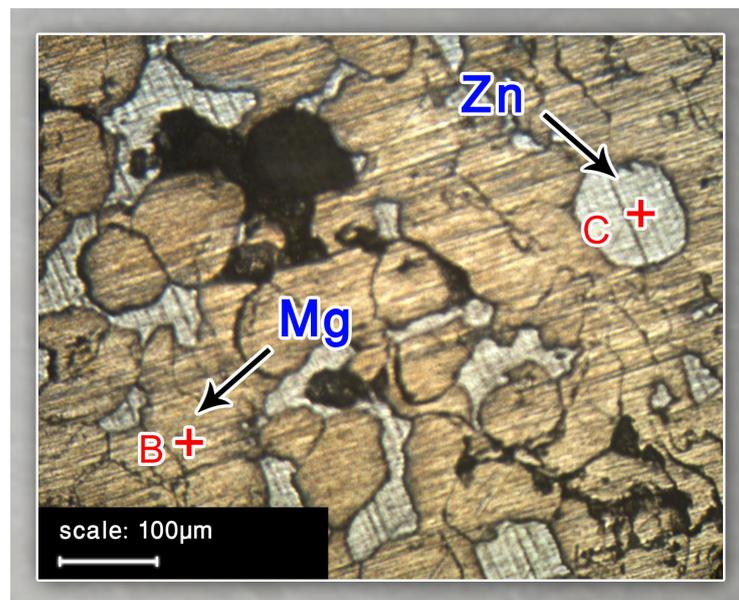


FIGURE 9.10 – Microstructure d'échantillon F2 fritté à 350 °C pendant $t = 180$ min avec $P = 30$ MPa.

Les alliages de (Mg, Zn) sont présentés dans les figures 9.9 - 9.12. Dans la figure 9.9 et 9.10, la poudre de Zn a été bien diffusé par apport à la poudre de magnésium, parce que l'énergie d'activation de diffusion de zinc est moins que celle de magnésium [30]. Au même temps, on a des porosités à la surface d'échantillons, malgré les échantillons sont plus denses à la surface (Figure 3.3), qui montre la représentation schématique de la distribution de la densité dans un aggloméré de poudre). Ceci est du au fait que le temps de frittage n'est pas suffisant pour fermer tous les porosités.

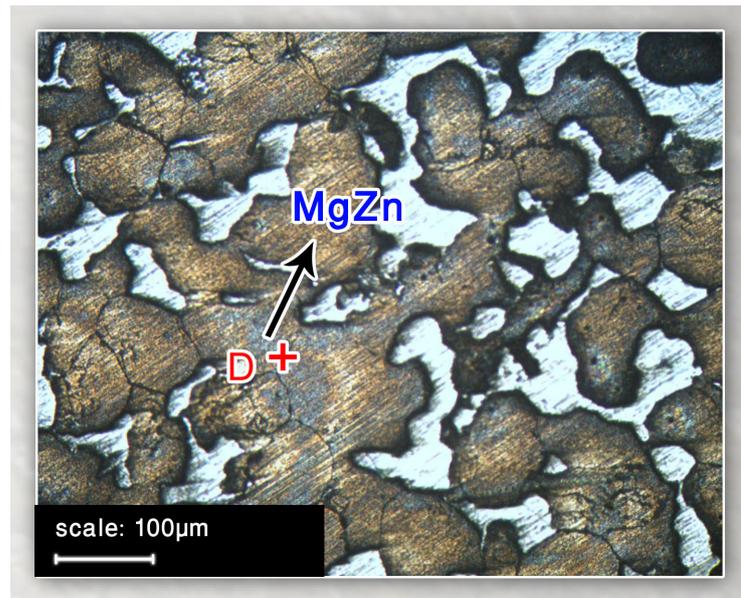


FIGURE 9.11 – Microstructure d'échantillon F3 fritté à 350 °C pendant $t = 300$ min avec $P = 30$ MPa.

Le contraste de la figure 9.11 montre l'apparition d'une phase qui diffère des phases mères (Zn et Mg). D'après les travaux de (Yang Yan) et al [40], cette phase est la phase intermétallique MgZn. Cette apparition sur la phase mère Mg est due au fait que l'énergie d'activation de migration de Zn est inférieure à celle de Mg, en plus le rayon du Zn est plus petit que celui de Mg [30].

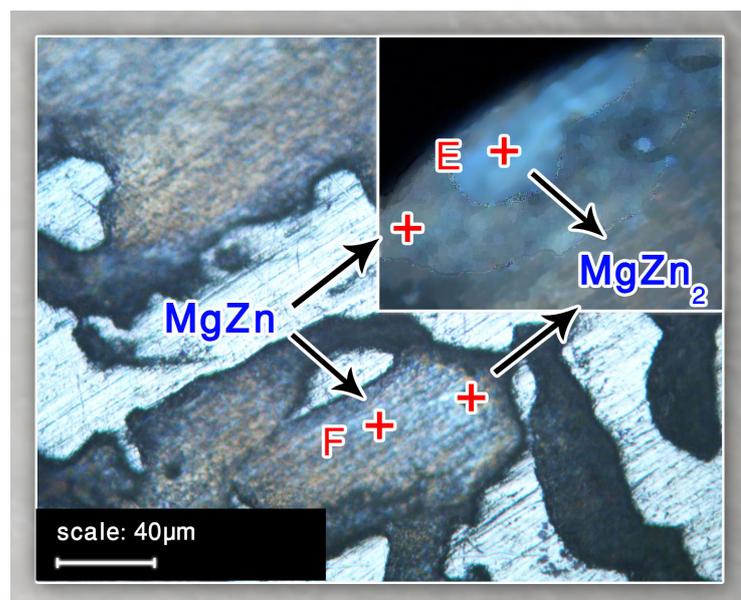


FIGURE 9.12 – Microstructure d'échantillon F4 fritté à 350 °C pendant $t = 420$ min avec $P = 30$ MPa.

On augmentant le temps de frittage, une autre phase riche en Zn apparaît à l'intérieur

de la phase MgZn (voir la figure 9.12). D'après les travaux de (Yang Yan) et al [40] c'est la phase intermétallique $MgZn_2$.

Généralement on remarque que le temps de frittage influence sur les quatre paramètres suivants :

- ◇ Diminution du taux de porosités.
- ◇ Augmentations du taux de cohésions entre les particules.
- ◇ Formations de la phase intermétallique (MgZn).
- ◇ Formation de la phase intermétallique ($MgZn_2$).

la figure 9.13 montrent les microstructures après attaque chimique.

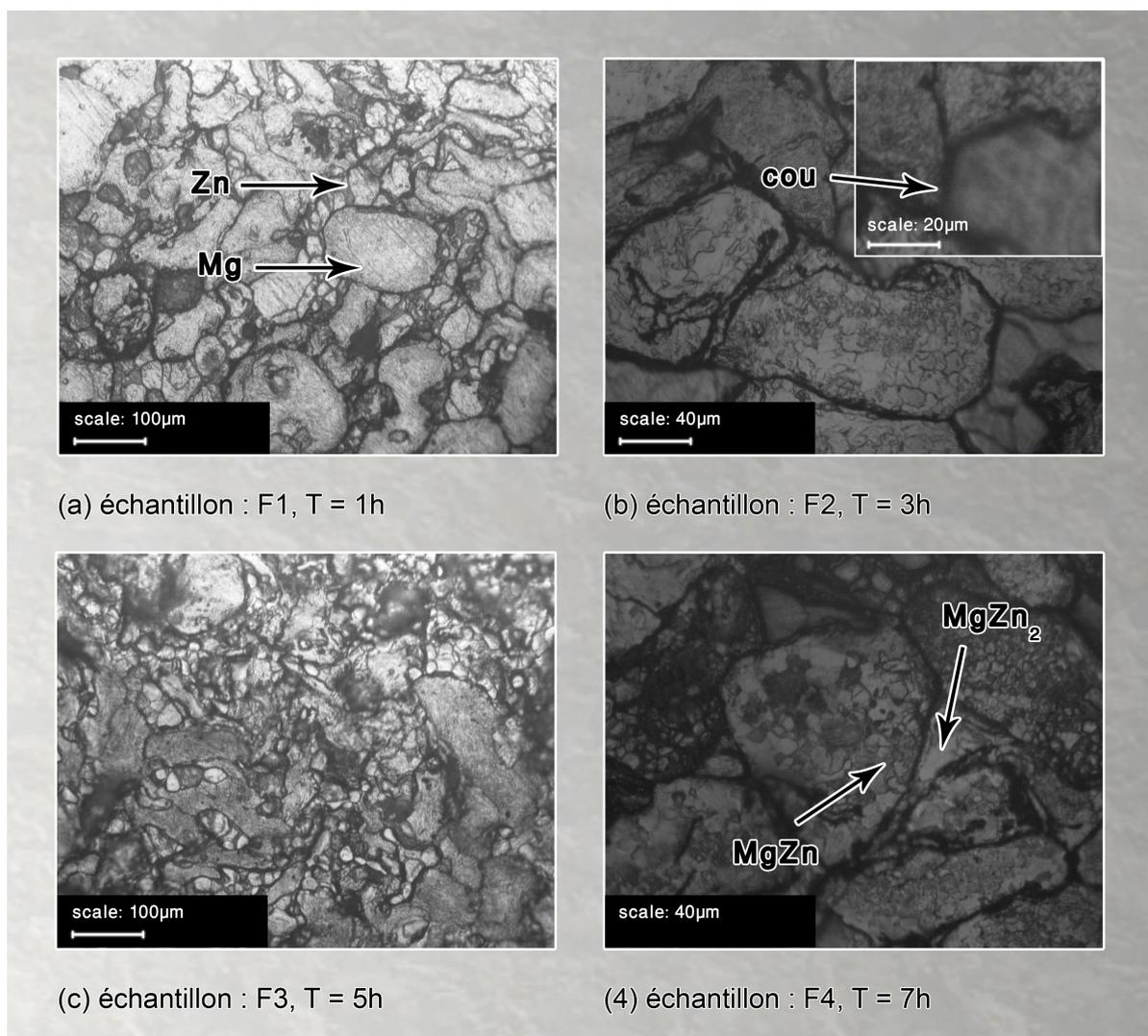


FIGURE 9.13 – Microstructure de F1 ,F2, F3 et F4 frittés à 350 °C et P = 30 MPa.

On constate que les grains de zinc sont équiaxes. Les grains de Mg sont très fins

par rapports à ceux du Zn. Les phases intermétalliques MgZn et MgZn₂ apparaissent nettement sur l'échantillon F4.

9.4.3 La micro dureté après frittage

Le tableau 9.8 regroupe les valeurs de la microdureté Vickers en fonction du temps de frittage pour l'alliage (Mg-50%Zn)

TABLE 9.8 – Influence du temps de frittage sur la dureté.

Les échantillons	F1	F2	F3	F4
Temps de frittage (min)	60	120	300	420
Microdureté (HV)	80.2	87.3	95.6	100.2

D'après la courbe de la figure 9.14, la dureté des échantillons augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage.

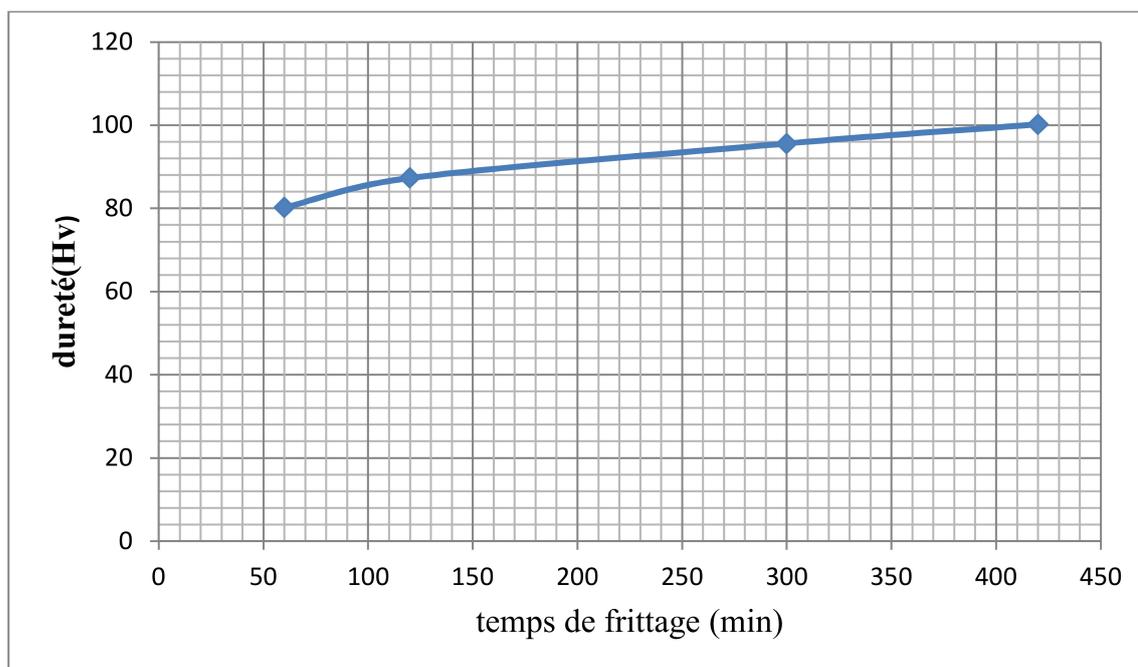


FIGURE 9.14 – Evolution de la dureté en fonction du temps de frittage avec $P = 30\text{MPa}$.

D'après les résultats précédents concernant l'effet du temps de frittage sur la densité de frittage, on constate que la densité et la dureté de l'échantillon augmente avec le temps de frittage.

9.5 Influence de la teneur de zinc sur l'alliage (Mg-Zn)

Les échantillons E1, E2, E3 et E4 de compositions différentes ont été comprimé à froid sous une pression de 30 MPa et fritté à des températures égales respectivement à 545,

538, 526 et 350 °C, avec un temps de maintien égal à 420 minutes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 9.9.

TABLE 9.9 – Evaluation de la densité en fonction du teneur de zinc.

Les échantillons	E1	E2	E3	E4
Les échantillons	E1	E2	E3	E4
La teneur de Zn (%)	5	10	20	50
densité théorique	2,0078	2,2776	2,8172	4,436
densité à vert (g/cm ³)	1,8086	1,8868	2,0605	2,779
densité à vert (%)	90,078	82,842	73,139	62,65
densité après frittage (g/cm ³)	1,9475	1,9921	2,1593	2,923
densité après frittage (%)	96,999	87,464	76,647	65,90

9.5.1 La densité

Les résultats du tableau 9.9 sont représentés sous forme d'un histogramme (figure 9.15), on constate que la densification est meilleure pour les faibles teneurs de Zn (5 et 10%).

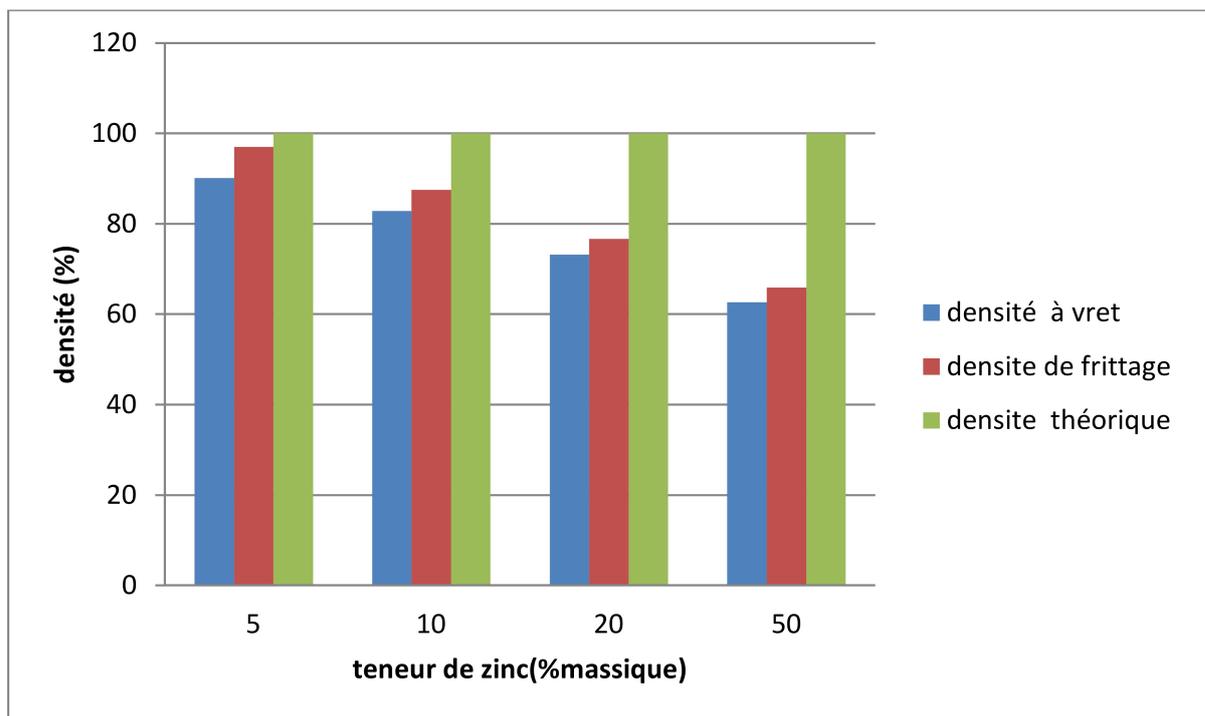


FIGURE 9.15 – Histogramme représente la différence en densité de l'alliage avant et après frittage à différent teneur de Zinc avec (P = 30MPa, t = 420 min).

Ceci est du au fait que lorsque la teneur de Zn augmente, la forme sphérique des particules de Zn impose un système de forces égales et opposées, ce qui complique leurs déformations plastiques.

9.5.2 La micrographie

La figures 9.16 montre les microstructures obtenues de l'alliage Mg-Zn à différent te-
neur en zinc.

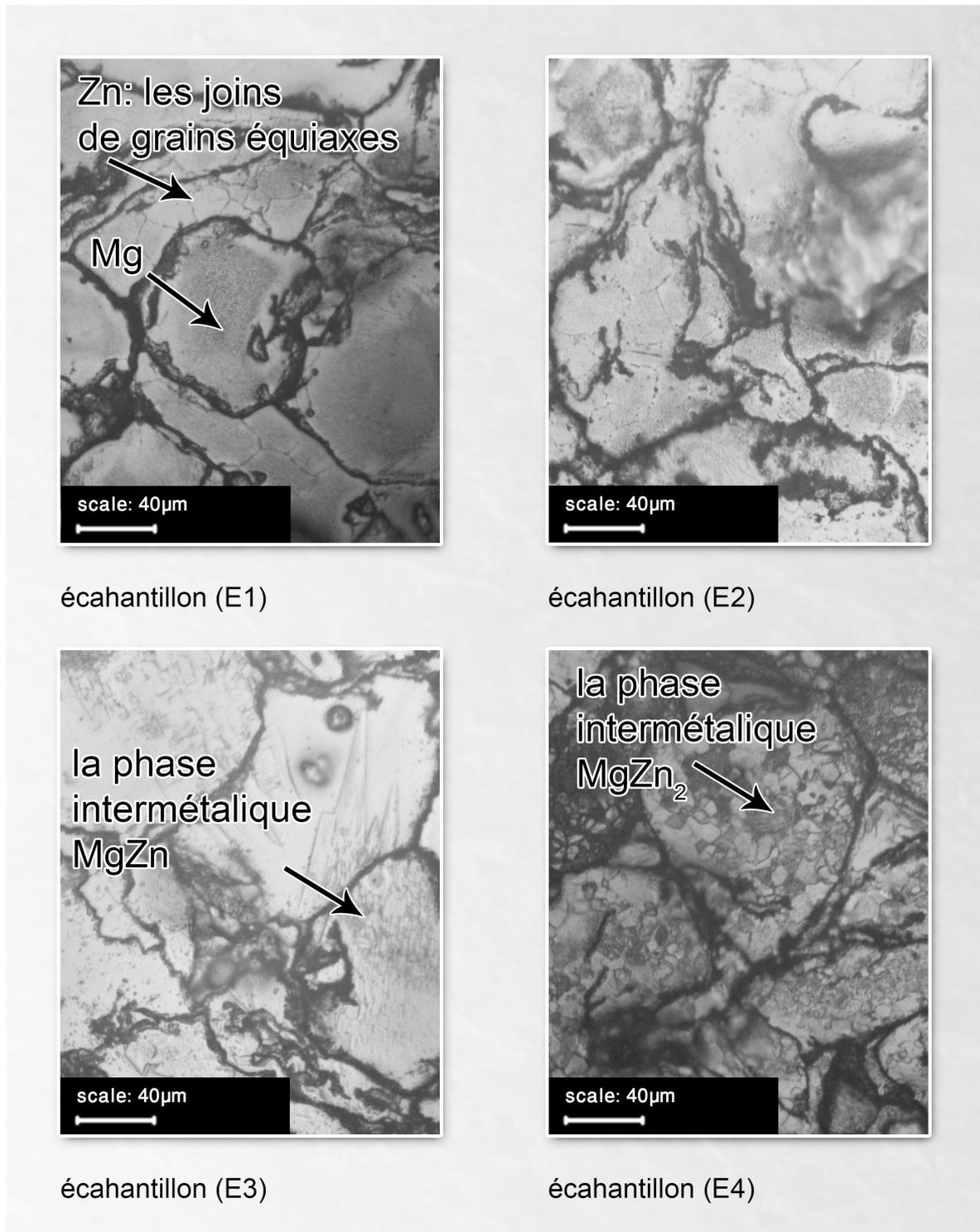


FIGURE 9.16 – Microstructure des échantillons E1, E2, E3 et E4 (5, 10, 20 et 50%Zn) fritté pendant 420 min avec P = 30 MPa.

On observe en général que les grains de Zn (les phases en blancs) sont équiaxes. Selon les travaux de (Yang Yan) et al [40], les phases grises au fond blanc (échantillon E3 et E4) qui se forment au détriment de la phase mère (Mg) sont les phases intermétalliques MgZn et MgZn₂.

9.5.3 la microdureté

Le tableau 9.10 regroupe les valeurs moyennes de la micro dureté réalisés sur nos échantillons.

TABLE 9.10 – Influence de la teneur de zinc sur la micro dureté.

Les échantillons	E1	E2	E3	E4
La teneur de Zn (%)	5	10	20	50
densité de frittage (%)	96,99	87,46	76,64	65,90
Microdureté (HV)	57,8	65,3	84,5	100,2

Sur la figure 9.17, on a représenté les variations de la micro dureté et de la densité de frittage en fonction de la teneur de Zn. On voit bien que la présence du Zn diminue la densité après frittage et augmente la micro dureté.

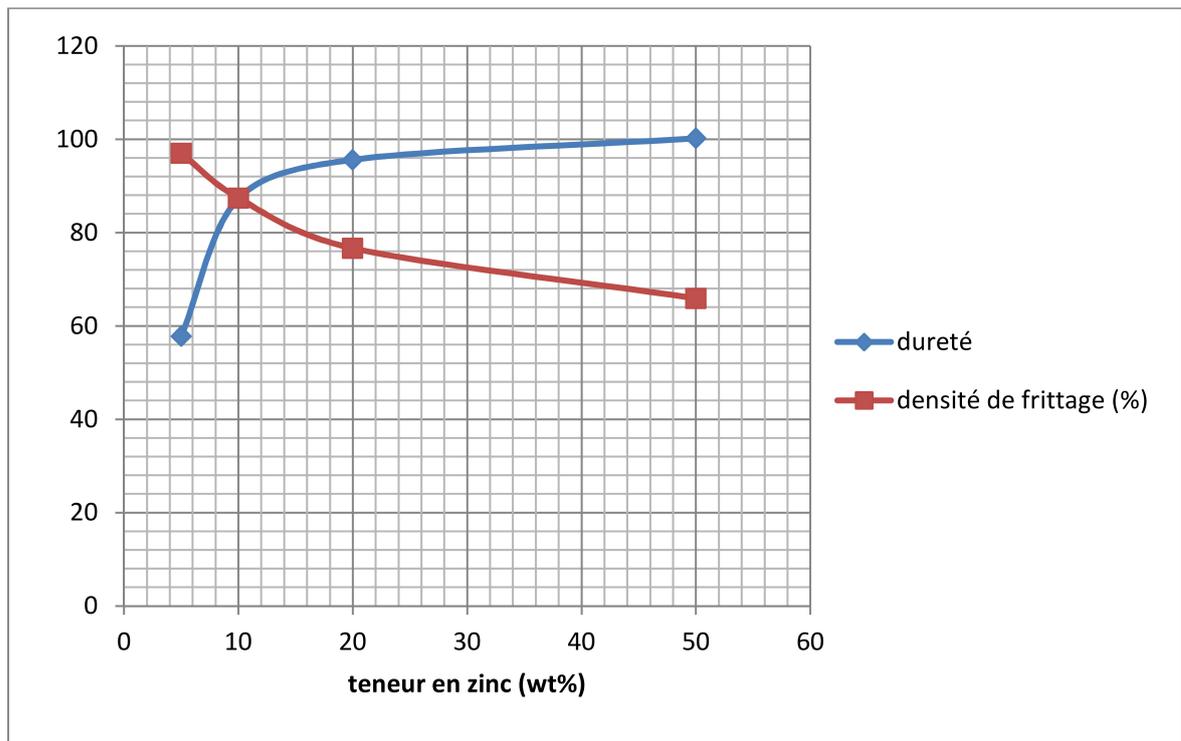


FIGURE 9.17 – la dureté et densité en fonctions de taux de Zn.

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

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

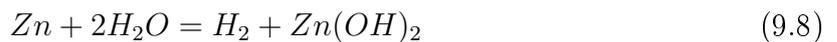
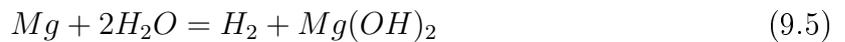
dans la matrice de magnésium donne des phases dures.

9.6 les Essais de la corrosion

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

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

Les tests d'immersions jouent un rôle très important dans la corrosion des alliages de Mg-Zn avec un fluide compatible aux liquides du corps humain. Les réactions chimiques après immersion sont suivantes [31, 32] :



Les hydroxydes métalliques se précipitent sur la surface d'échantillon pour former le film protecteur. La précipitation de ZnO est prédominante, car la solubilité de Zn(OH)₂ est beaucoup plus faible que celle de Mg(OH)₂ [33].



Ce qui permet d'améliorer la passivation.

Evolution de pH

La figure 9.18 montre la variation de la valeur de pH de nos quatre échantillons immergés dans la solution Ringer's en fonction de temps. On remarque que la valeur du pH augmente avec le taux de corrosion et la concentration de l'ion [OH⁻] [34].

Les valeurs de pH de nos alliages ont été augmentées de façon remarquable au début d'immersion puis cette augmentation devient lente jusqu'à la stabilisation. Ceci est dû au fait qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, les produits de corrosion deviennent abondants et par conséquent ils vont former des bio films. La présence de ces bio films réduit la vitesse de corrosion [35]. Les ions de chlorure de notre solution vont dissoudre ces produits de corrosion jusqu'à la stabilisation finale du pH [37].

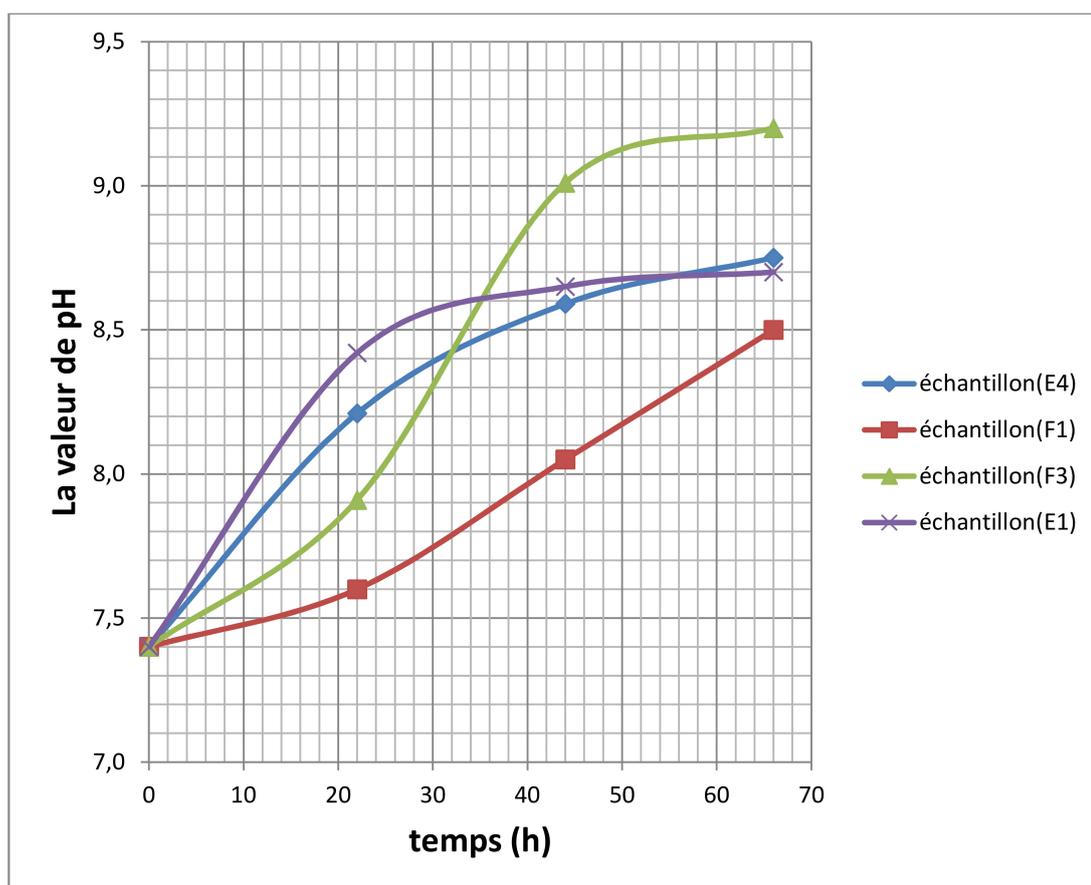


FIGURE 9.18 – les valeurs de pH des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).

Evolution de volume H₂

La figure 9.19 montre la variation du volume de H₂ dégagée de nos quatre échantillons immergés dans la solution Ringer's en fonction de temps. on remarque que le volume H₂ de l'échantillon F3 est le plus grand par rapport les autres. les échantillons F1, F3 et E4 ont la même composition chimique avec un temps de frittage différent, l'augmentation de temps de frittage augmente la présence de la phase intermétallique ainsi la vitesse de corrosion, les échantillons E1 et E4 ont été frittés au même temps avec une composition chimique différente : E1 contient 5%Zn et E4 contient 50%Zn, donc la concentration de Zn augmente la vitesse de corrosion.

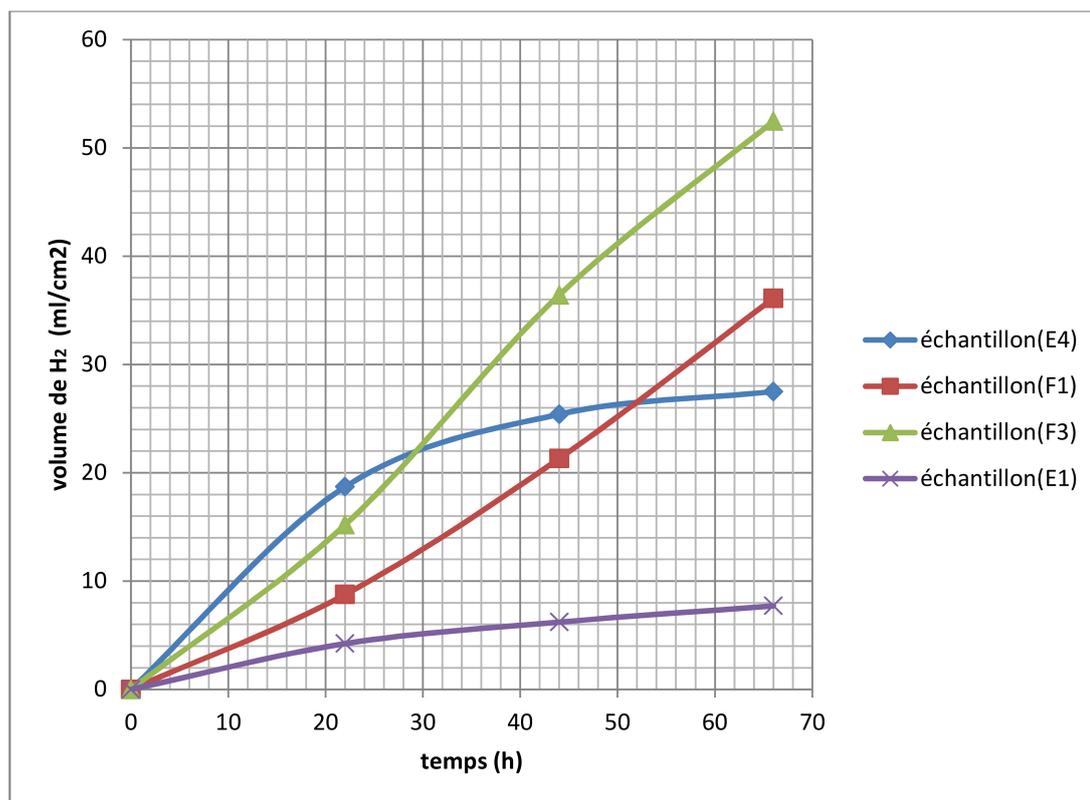


FIGURE 9.19 – le volume de H₂ des alliages (Mg-Zn) dans la solution Ringer's en fonction de temps (66 h).

Le tableau 9.11 résume les résultats du test d'émersion de nos quatre échantillons dans la solution Ringer's pendant 66 h.

TABLE 9.11 – les vitesses de corrosion après l'essai d'immersion.

	n(mol)	M(g/mol)	$\Delta m(g)$	densité	$V_{cor}(g/an)$	$V_{cor}(cm/an)$
Echantillon (E4)	0,00113	44,857	0,0508	2,81	6,744	3,057
Echantillon (F1)	0,00148	44,857	0,0666	2,88	8,838	3,909
Echantillon (F3)	0,00216	44,857	0,0969	2,84	12,85	5,767
Echantillon (E1)	0,00032	26,360	0,0084	1,95	1,111	0,726

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

La figure 9.20 montre la morphologie de la surface des alliages Mg-Zn après l'immersion dans la solution de Ringer's pendant 1 h. On remarque que la matrice de magnésium est entourée par la phase intermétallique MgZn. La présence de cette phase va causer une corrosion micro-galvanique [36]. On observe aussi des zones non corrodées. Ceci est dû au fait que Mg(OH)₂ couvre partiellement la surface de l'échantillon [35].

Au cours du processus de corrosion, la vitesse de corrosion augmente à cause de la diffusion de Zn dans la matrice Mg [36].

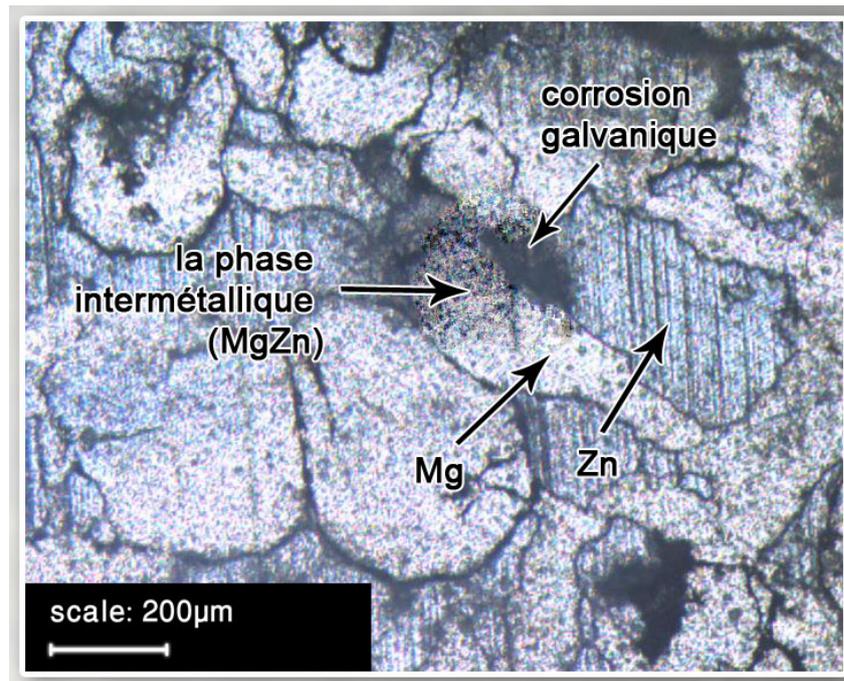


FIGURE 9.20 – la corrosion par immersion de F1 dans la solution Ringer's pendant 1h.

Les figures 9.21 et 9.22 représentent les microstructures des échantillons F1 et F3. On constate que les phases intermétalliques sont plus abondantes dans l'échantillon F3 que dans l'échantillon F1, qui est une conséquence de l'augmentation du temps de frittage.

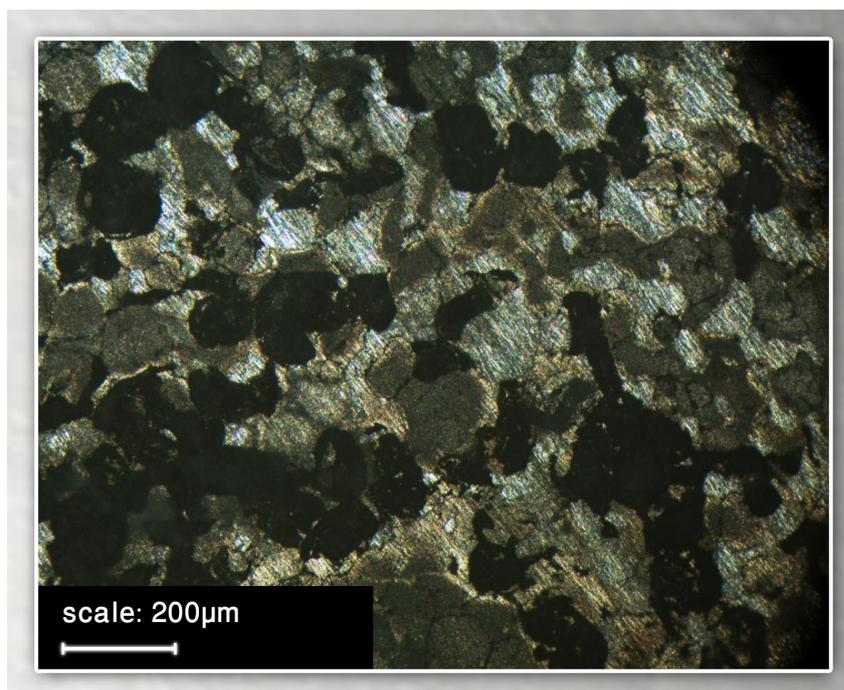


FIGURE 9.21 – Corrosion de F1 dans la solution Ringer's pendant 3 h.

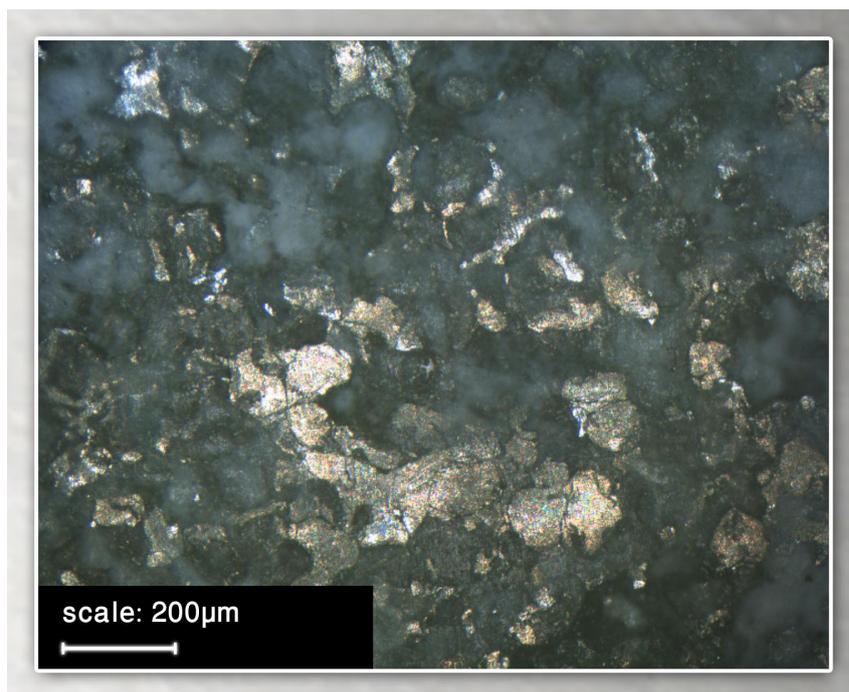


FIGURE 9.22 – Corrosion de F3 dans la solution Ringer's pendant 3 h.

L'augmentation du temps de corrosion jusqu'à 5 heures a permis de corroder complètement l'échantillon F4 (figure 9.23).

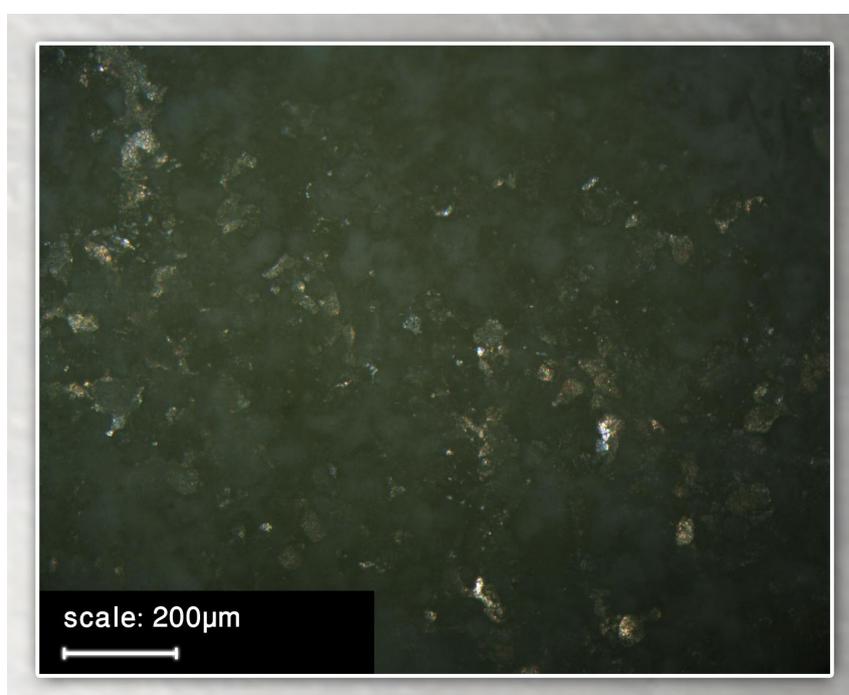


FIGURE 9.23 – Corrosion de l'échantillon F4 dans la solution Ringer's pendant 5 h.

9.6.3 Essai électrochimique des alliages (Mg-Zn)

Les figures 9.24 et 9.25 représentent les courbes de polarisation obtenues pour nos échantillons dans la solution Ringer's. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

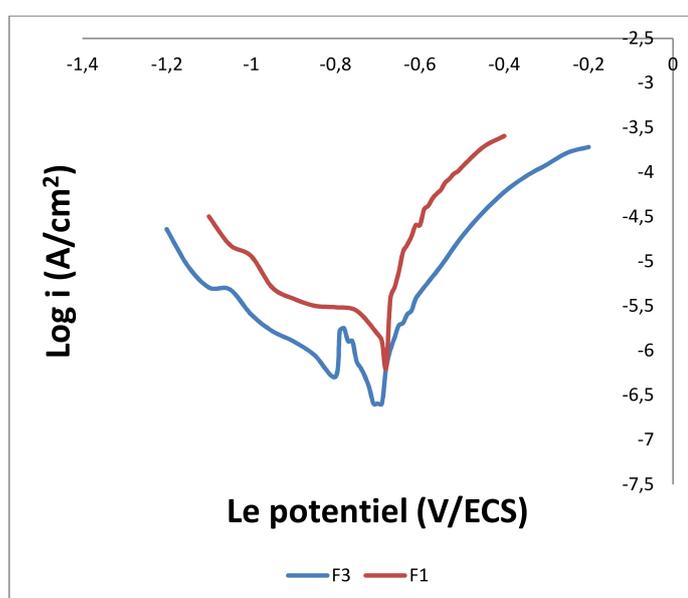


FIGURE 9.24 – courbes de polarisation des alliages F1 et F3 dans la solution Ringer's à $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

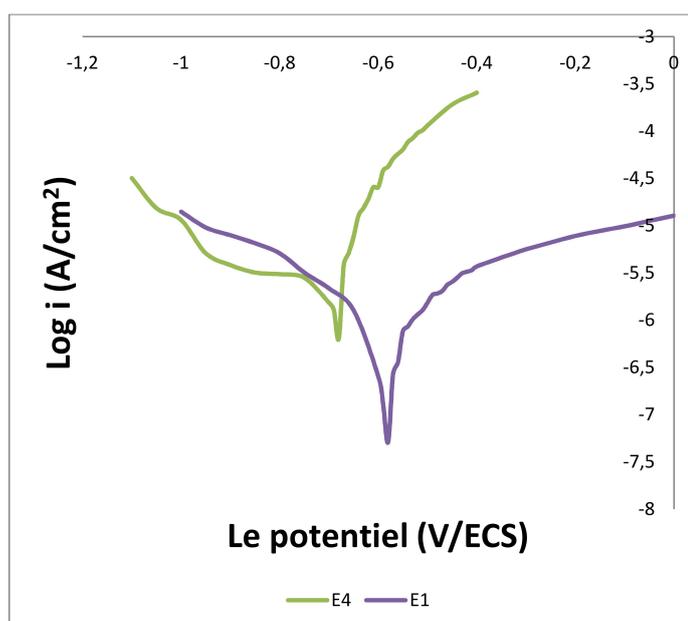


FIGURE 9.25 – courbes de polarisation des alliages E1 et E4 dans la solution Ringer's à $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le tableau 9.12 résume les résultats de dépouillement des courbes des figures 9.24 et 9.25.

TABLE 9.12 – les résultats de test électrochimique.

échantillon	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{cor}(mV)$	$M(g/mol)$	$d(g/cm^3)$	$V_{cor}(mm/an)$
F1	39,811	-650	44,843	2,798	30,788
F3	19,953	-700	44,843	2,924	14,766
E1	6,3100	-580	26,359	1,948	4,1200
E4	31,623	-680	44,843	2,798	24,456

On remarque que la résistance de corrosion diminue quand le temps de frittage augmente, ce qui explique que la vitesse de corrosion d'échantillon F1 plus grande que l'échantillon F3, si on augmente la teneur en Zn, la vitesse de corrosion augmente.

On remarque que teneur de Zn influe sur le I_{corr} et favorise la formation d'un film passive sur la surface d'échantillon biodégradable [38].

9.6.4 Comparaison entre les résultats (Immersion, électrochimique)

La dégradation de l'échantillon F3 est plus grande que l'échantillon F1 à cause de la contribution de la phase intermétallique dans l'essai d'immersion. Mais dans l'essai électrochimique on a trouvé l'inverse (Voir le tableau 9.13).

TABLE 9.13 – les résultats de test électrochimique.

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

Les raisons de cette contradiction peuvent être attribuées à deux aspects. Tout d'abord : la vitesse de corrosion de l'alliage F3 a été retardé par la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc dans la période initiale puis accéléré par la phase intermétallique MgZn. Puis la couche d'hydroxyde de Zn se dissout graduellement avec l'augmentation du temps d'immersion [39].

Conclusion

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

- ◇ L'augmentation de la pression de compactage entraîne une augmentation de la densité verte, car plus la densité verte augmente plus le taux de porosité diminue et le mécanisme de densification augmente.
- ◇ Le temps influe également sur la densification pendant le frittage. Plus on augmente le temps, plus la densification s'améliore, car le facteur temps influe sur la quantité de matière transportée pour fermer les pores.
- ◇ L'addition de Zinc a un effet négative sur la densification, Plus on diminue la teneur en Zn, plus la densification s'améliore.
- ◇ La micro dureté des comprimés dépend de la teneur en Zinc, elle augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur en Zn à cause de la grande dureté de ce métal, elle augmente aussi parallèlement avec l'augmentation de la pression de compactage et le temps de frittage à cause de l'augmentation de la densité des comprimés.
- ◇ L'augmentation de temps de frittage provoque l'apparition d'une phase qui diffère des phases mères (Zn et Mg). D'après les travaux de (Yang Yan) et al [40], cette phase est la phase intermétallique MgZn puis, l'apparition d'une autre phase riche en Zn à l'intérieur de la phase MgZn c'est la phase intermétallique MgZn₂.
- ◇ Les hydroxydes métalliques se précipitent sur la surface d'échantillon pour former le film protecteur.
- ◇ Les valeurs de pH de nos alliages ont été augmentées de façon remarquable au début d'immersion puis cette augmentation devient lente jusqu'à la stabilisation.
- ◇ L'augmentation de temps de frittage augmente la présence de la phase intermétallique ainsi la vitesse de corrosion. La présence de la phase intermétallique MgZn va causer une corrosion micro-galvanique.
- ◇ La teneur de Zn influe sur le I_{corr} et favorise la formation d'un film passif sur la surface d'échantillon biodégradable.
- ◇ La couche d'hydroxyde de Zn se dissout graduellement avec l'augmentation du temps d'immersion.

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

proposition des travaux ultérieur

Pour la continuité des travaux et dans le but d'approfondir et d'enrichir les recherches sur le sujet, nous proposons quelques perspectives et recommandations pour des travaux ultérieures :

- ◇ Réalisation d'un frittage sous pression ou compactage à chaud pour augmenter la densité.
- ◇ Réalisation de frittage sous un vide secondaire ou atmosphère contrôlé (Ar, He, . . .) pour éviter toute contamination des échantillons par O_2 .
- ◇ Analyse des phases par diffraction des rayons x.
- ◇ Analyse par microscope électronique à balayage MEB ou à transmission MET.
- ◇ Réalisation de tests électrochimie par une potentiostat piloté par un ordinateur.
- ◇ l'ajout des éléments d'aditions (Al, Ca) sur nos matériau pour améliorer les propriétés chimiques.
- ◇ réalisation d'un traitements thermomécaniques (laminage à chaud) sur nos matériau pour améliorer les propriétés mécaniques.

Bibliographie

- [1] **D.Bouvard**, Métallurgie des poudres, Edition Hermes Science, Paris, 2002
- [2] **G. Cizeron**, La Revue de Métallurgie CIT, Science et Génie des Matériaux, Mai 1994
- [3] **S. Kleiner**, F. Bertocco, F. Khalid et O. Beffort, Decomposition of Process Control Agent During Mechanical Milling and its Influence on Displacement Reactions in an Al TiO₂ System, Journal Materials Chemistry and Physics, vol. 89, 2005.
- [4] **S. Romankov**, S. D. Kaloshkin, Y. Hayasaka, N. Hayashi, E. Kasai et S. Komarov, Effect of process parameters on the formation of Ti–Al coatings fabricated by mechanical milling, Journal of Alloys and Compounds, vol. 484, 2009.
- [5] **E. Gaffet**, F. Bernard, G. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. Guichard, P. Delacroix, A. Mocellin et O. Tillement, «Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, Journal of Materials Chemistry, vol. 9, 1999
- [6] **G.Y.Chin**, Advances in Powder Technology», American Society for metals, (1981).
- [7] **M. Senna, H. Kuno**, Polymorphic Transformation of PbO by Isothermal Wet BallMilling», J. Am. Cerwn.Soc, Vol 54 (No.5), (May 1971).
- [8] **C.Chaussin, G.Helly** Elaboration des métaux, Ed dunod, Tome 2, 1984.
- [9] **A.J.Yule, J.J.John** Atomization of Metals for Powder Production and Spary Deposition, Oxford University Press, 1994.
- [10] **Taubenblat**, Powder Metal Technologies and Applications, ASM Handbook Committee, 1998, pp. 171, 172.
- [11] **R.MEYER** Poudres Métalliques, Techniques de l'ingénieur, Fasc. M862, 2003.

- [12] **Metals** Hand Book, Ed 9, Vol. 7.
- [13] **M. NATOURI** optimisation des paramètres d'atomisation des alliages métalliques EMP, 2009.
- [14] **A. Kasser** Cours de Métallurgie des Poudres , 2017.
- [15] **F.V. lenel** powder metallurgy : principales and applications,1980.
- [16] **R. M. Germain**, Powder Metallurgy sciences , Second Edition, MPIF, Princeton,USA, 1994.
- [17] **Y.HOUST** classification et pressage.
- [18] **G.S. Upadhyaya** powder metallurgy technology, 2002.
- [19] **R. OURAHMOUNE** Elaboration et Caractérisation d'une Poudre d'Acier obtenue par Broyage Mécanique des Copeaux d'Usinage, Mémoire de Magistère, ENP, 2004.
- [20] **G. Cizeron** Le frittage sous aspect physico-chimique, Institut de céramique, 1968.
- [21] **M. DESCEMOND** Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde.
- [22] **R. W. Germain** Powder Metal Science, 1984.
- [23] **G.C Kuchzunski** mechanism of densification during sintering of metallic particles, Trans.AIME, 1949.
- [24] **ANDRE VO VAN** Modélisation numérique et expérimentale du procédé de frittage en métallurgie des poudres, Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec, 1998.
- [25] **S.DJERAF** compactage et frottage d'une poudre d'aluminium obtenue par broyage mecanique, PFE , ENP, 2005.
- [26] **J.A. Helsen**, H. Jürgen Breme, Met. Biomater. 1 (1998) 522.
- [27] **afnor-fmm**, recueil de norms françaises. Métauxnon ferreux.tome 5 (1986).
- [28] **U.C. Nwaogu**, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, influence of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of Mg alloy

- AZ31 sheet, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2544–2556.
- [29] **Max HELIE**, corrosion des matériaux métallique, p : 114-128, ellipses 2015.
- [30] **S.K. Das**, Y.M. Kim, T.K. Ha, I.H. Jung, Investigation of anisotropic diffusion behavior of Zn in hcp Mg and inter-diffusion coefficients of intermediate phases in the Mg-Zn system, *Calphad-Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 42 (2013) 51-58.
- [31] **M.I. Jamesh**, G. Wu, Y. Zhao, D.R. Mckenzie, M.M.M. Bilek, P.K. Chu, Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid, *Corros. Sci.* 91 (2015)160-184.
- [32] **R. Udhayan**, D.P. Bhatt, On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques, *J. Power Sources* 63 (1996) 103-107.
- [33] **K. Aramaki**, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1573-1588.
- [34] **H.R. Bakhsheshi-Rad**, M.R. Abdul-Kadir, M.H. Idris, S. Farahany, Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg-0.5Ca-x Zn alloys, *Corros. Sci.* 64 (2012) 184-197.
- [35] **H.R. Bakhsheshi-Rad**, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir, A. Ourdjini, M. Medraj, M. Daroonparvar, E. Hamzah, Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys, *Mater. Des.* 53 (2014) 283-292.
- [36] **Y. Song**, E.H. Han, D. Shan, D.Y. Chang, B.S. You, The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg-x Zn alloys, *Corros. Sci.* 65 (2012) 322-330.
- [37] **H.Y. Tok**, E. Hamzah, H.R. Bakhsheshi-Rad, The role of bismuth on the microstructure and corrosion behavior of ternary Mg-1.2Ca-xBi alloys for biomedical applications, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 335-346.
- [38] **S.X. Zhang**, X.N. Zhang, C.L. Zhao, J.N. Li, Y. Song, C.Y. Xie, H.R. Tao, Y. Zhang, Y.H. He, Y. Jiang, Y.J. Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomater.* 6 (2010) 626–640.
- [39] **H.Y. Ha**, J.Y. Kang, J. Yang, C.D. Yim, B.S. You, Limitations in the use of the potentiodynamic polarization curves to investigate the effect of Zn on the corrosion behaviour of as-extruded Mg-Zn binary alloy, *Corros. Sci.* 75 (2013) 426–433.

- [40] **Yang Yan**, Hanwen Cao, Yijun Kang, Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy. Department of Materials Science and Engineering, Yantai Nanshan University, Yantai, 265713, China. 2016.
- [41] **D.LANDOLT** Traité des matériaux, vol 12 : corrosion et chimie de surface des matériaux. Edition Lausanne : presse polytechnique et universitaire romand (1993).
- [42] **J.BENARD**, A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT. Métallurgie générale.(pp. 351, 354, 355, 360-361). Édition MASSON. Paris (1984).
- [43] **Jean-Louis CROLET**, Gérard BÉRANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Techniques de l'Ingénieur, p : 3-7.
- [44] **M. Reboul** et R. Develay. Corrosion des alliages d'aluminium. Techniques de l'Ingénieur. COR325, (2005).
- [45] **J.Chantereau** , Corrosion bactérienne - bactéries de la corrosion, Technique et Documentation, Paris (1980).
- [46] Matériaux et Techniques, spécial biocorrosion, numéro spécial, ISSN 0032-6895, décembre 1990.
- [47] **Pollock T.** Weight Loss with Magnesium Alloys. Science. 2010 May.328 :986–987. [PubMed : 20489013].
- [48] **Rainer Schmidt**, traité des matériaux Vol 7 : comportements des matériaux dans les milieux biologiques, Application en médecine et biotechnologie.
- [49] **O.C.C.LIN**, E.Y.S. CHAO (eds.) : Perspectives on biomaterials, Materials science monographs
- [50] **C.DE PUTFER**, Implant Materials in Biofunction, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [51] **D.F.WILLIAMS**, Biocompatibility in clinical practice, vol. 2, CRC, Boca Raton, p. 59 I981.
- [52] **A.Mc NAMARA**, D.F. WILLAMS, J. Biomed. Mater. Res. I8, p. I85, I984.

- [53] **B.M.CULBERTSON**, J.E. Mc GRATH, *Advances in Polymer Synthesis*, vol. 31, Plenum Press, New York, 1985.
- [54] **Schuster J** (1975) *The metallosis*. Ferdinand Enke, Stuttgart.
- [55] **Heffernan EJ**, Hayes MM, Alkubaidan FO, Clarkson PW, Munk PL (2008) Aggressive angiomyxoma of the thigh. *Skeletal Radiol* 37 :673–678.
- [56] **Witte F**, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ, Windhagen H (2005) In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* 26 :3557–3563.
- [57] **Peuster M**, Wohlsein P, Brugmann M, Ehlerding M, Seidler K, Fink C, Brauer H, Fischer A, Hausdorf G (2001) A novel approach to temporary stenting : degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits. *Heart* 86 :563–569.
- [58] **Witte F** (2010) The history of biodegradable magnesium implants : a review. *Acta Biomater* 6 :1680–1692.
- [59] **Mantovani D**, Witte F (2010) Editorial. *Acta Biomaterialia* 6 :1679.
- [60] **Huse EC** (1878) A new ligature, *Chicago Med J Exam* 172 :2.
- [61] **Witte F**, Abeln I, Switzer E, Kaese V, Meyer-Lindenberg A, Windhagen H (2008) Evaluation of the skin sensitizing potential of biodegradable magnesium alloys. *J Biomed Mater Res A* 86A :1041–1047.
- [62] **Peuster M**, Fink C, Wohlsein P, Bruegmann M, Gunther A, Kaese V, Niemeyer M, Haferkamp H, Schnakenburg C (2003) Degradation of tungsten coils implanted into the subclavian artery of New Zealand white rabbits is not associated with local or systemic toxicity. *Biomaterials* 24 :393–399.
- [63] **Seelig MG** (1924) A study of magnesium wire as an absorbable suture and ligature material. *Arch Surg* 8 :669–680.
- [64] **Lambotte A** (1932) L'utilisation du magnésium comme matériel perdu dans l'ostéosynthèse. *Bull Mém Soc Nat Cir* 28.
- [65] **Eliezer A**, Witte F (2010) The role of biological environments on magnesium alloys as biomaterials. In : Kainer KU (ed) 7th International conference on magnesium alloys and their applications. Wiley-VCH, Dresden, pp 822–827.

- [66] **Bundy K** (1995) In vivo. In : Baboian R (ed) Corrosion tests and standards. ASTM, Fredericksburg, VA, pp 411–419.
- [67] **Clark GC**, Williams DF (1982) The effects of proteins on metallic corrosion. J Biomed Mater Res 16 :125–134.
- [68] **Eliaz N** (2008) Biomaterials and corrosion. In : Raj UKMaB (ed) Corrosion science and technology : mechanism, mitigation and monitoring. Narosa Publishing House, New Delhi, pp 356–397.
- [69] **Hendra Hermawan**, Biodegradable Metals From Concept to Applications, Malaysia, 2012.

Annexe A les résultats expérimentales

TABLE 14 – résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent pression.

Les échantillons	C1	C2	C3	C4
ρ théorique (g/cm ³)	4,436	4,436	4,436	4,436
pression compact (Mpa)	10	15	20	30
m(g)	1,080	1,046	1,300	1,149
H(cm)	0,529	0,513	0,567	0,506
d(cm)	1,048	1,027	1,065	1,043
v(cm ³)	0,456	0,425	0,505	0,432
d compactage	2,369	2,460	2,576	2,661
Temps de frittage (min)	60	60	60	60
m(g)	1,199	1,250	1,184	1,123
H(cm)	0,518	0,555	0,502	0,48
d(cm)	1,027	1,005	1,021	1,01
v(cm ³)	0,428	0,440	0,410	0,384
ρ de frittage (g/cm ³)	2,797	2,841	2,883	2,923
ρ de frittage (%)	63,05	64,04	65,00	65,90

TABLE 15 – résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent pression.

Les échantillons	d1	d2	dm	HV
C1	180.9	178.5	179.7	20,7
C2	142.3	144.5	143.4	34,3
C3	116.3	114.2	115.25	42,5
C4	107.5	106.8	107.15	52,2

TABLE 16 – résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent temps de frittage.

Les échantillons	F1	F2	F3	F4
ρ théorique (g/cm ³)	4,436	4,436	4,436	4,436
pression compact (Mpa)	30,00	30,00	30,00	30,00
m(g)	1,206	1,253	1,185	1,124
H(cm)	0,522	0,563	0,512	0,500
d(cm)	1,034	1,012	1,033	1,015
v(cm ³)	0,438	0,453	0,429	0,404
d compactage	2,752	2,768	2,763	2,779
Temps de frittage (min)	60,00	120,0	300,0	420,0
m(g)	1,200	1,250	1,185	1,124
H(cm)	0,518	0,555	0,502	0,480
d(cm)	1,027	1,005	1,021	1,010
v(cm ³)	0,429	0,440	0,411	0,384
ρ de frittage (g/cm ³)	2,797	2,841	2,883	2,924
ρ de frittage (%)	63,06	64,05	65,00	65,90

TABLE 17 – résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent temps de frittage.

Les échantillons	d1	d2	dm	HV
F1	117.1	116.7	116.9	52,5
F2	103.8	106.6	105.2	60,3
F3	92.25	92.41	92.33	70,2
F4	64.95	64.35	64.65	100,2

TABLE 18 – résultats obtenus après compactage et frittage de l'alliage Mg-50%Zn à différent pourcentage de Zn.

Les échantillons	E1	E2	E3	E4
ρ théorique (g/cm ³)	2,008	2,278	2,817	4,436
pression compact (Mpa)	30,00	30,00	30,00	30,00
m(g)	0,615	0,470	0,821	1,124
H(cm)	0,416	0,305	0,485	0,500
d(cm)	1,020	1,020	1,023	1,015
v(cm ³)	0,340	0,249	0,398	0,404
d compactage	1,809	1,887	2,061	2,779
Temps de frittage (min)	420,0	420,0	420,0	420,0
m(g)	0,602	0,467	0,819	1,124
H(cm)	0,392	0,295	0,464	0,480
d(cm)	1,002	1,006	1,021	1,010
v(cm ³)	0,309	0,234	0,379	0,384
ρ de frittage (g/cm ³)	1,948	1,992	2,159	2,924
ρ de frittage (%)	97,00	87,47	76,65	65,90

TABLE 19 – résultats obtenus après essai de micro dureté de l'alliage Mg-50%Zn à différent pourcentage de Zn.

Les échantillons	d1	d2	dm	HV
E1	156.5	146.9	151.7	40,3
E2	128.9	127.5	128.2	57,8
E3	82.11	82.84	82.475	84,5
E4	64.95	64.35	64.65	100,2

TABLE 20 – Les résultats de pH obtenus après essai d'immersion de nos échantillons dans la solution Ringer's.

pH	0h	22h	44h	66h
(E4)	7,4	8,21	8,59	8,75
(F1)	7,4	7,6	8,05	8,5
(F3)	7,4	7,91	9,01	9,2
(E1)	7,4	8,42	8,65	8,7

TABLE 21 – Les résultats de pH obtenus après essai d'immersion de nos échantillons dans la solution Ringer's.

Les échan- tillons	n(mol)	M(g/mol)	Δm (g)	densité	V_{cor} (g/an)	V_{cor} (cm/an)
(E4)	0,00113	44,857	0,0508	2,81	6,744	3,057
(F1)	0,00148	44,857	0,0666	2,88	8,838	3,909
(F3)	0,00216	44,857	0,0969	2,84	12,86	5,767
(E1)	0,00032	26,360	0,0084	1,95	1,111	0,726

Annexe B les résultats expérimentales de (Yang Yan) et al

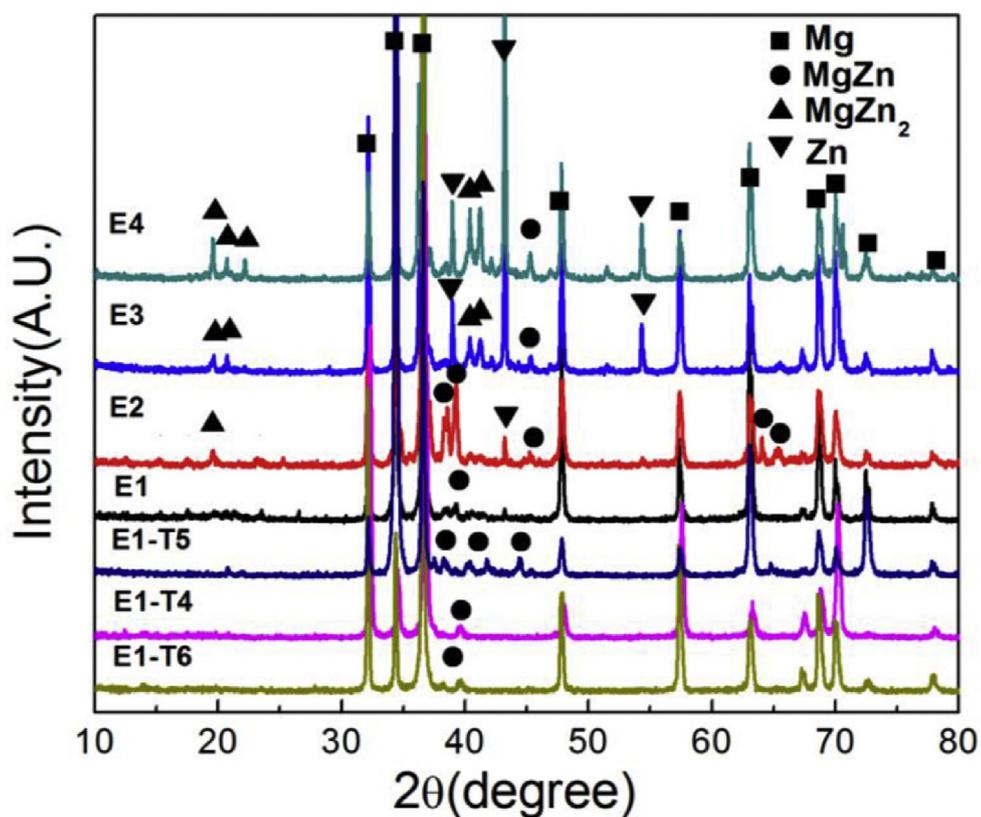


FIGURE 26 – XRD patterns of the as-extruded Mg-Zn alloys [40].

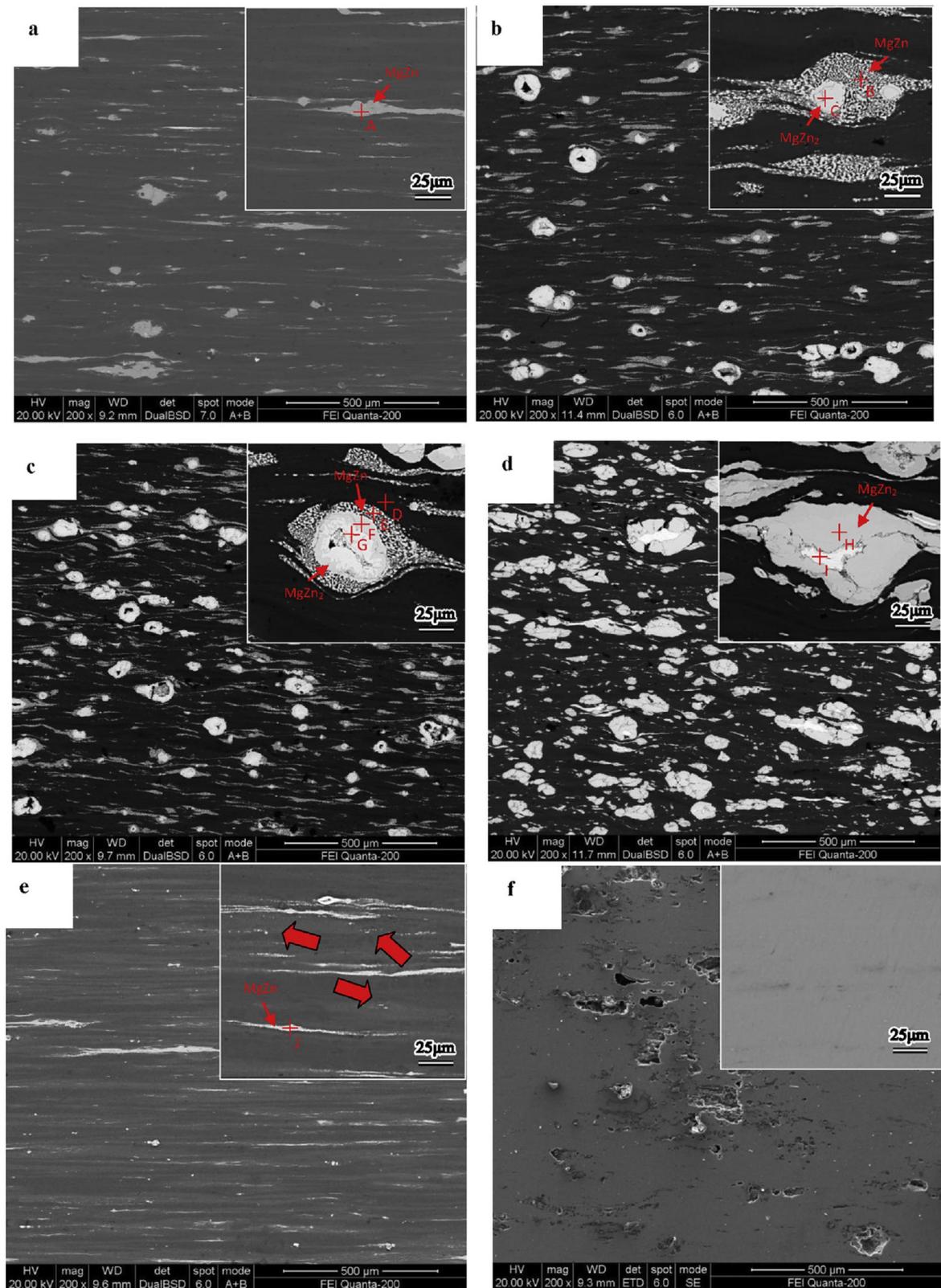


FIGURE 27 – SEM micrographs and EDS analysis of the as-extruded Mg-Zn alloys : (a) E1, (b) E2, (c) E3, (d) E4, (e) E1-T5, (f) E1-T4 and (g) E1-T6 [40].

Annexe C les résultats expérimentales de (Shiying Zhang) et al

Samples	Electrochemical measurements		Immersion tests (14 days)	
	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	P_i (mm/y)	ΔW ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{d}$)	P_w (mm/y)
Mg	363.21 ± 81.27	8.3 ± 1.9	3.30 ± 0.30	5.7 ± 0.6
Mg-6Zn	237.47 ± 75.19	5.4 ± 1.7	7.12 ± 0.11	12.6 ± 0.2

FIGURE 28 – Corrosion rates of pure Mg and Mg-6Zn alloy in SBF at 37 °C calculated from electrochemical measurements (P_i) and immersion tests (P_w).

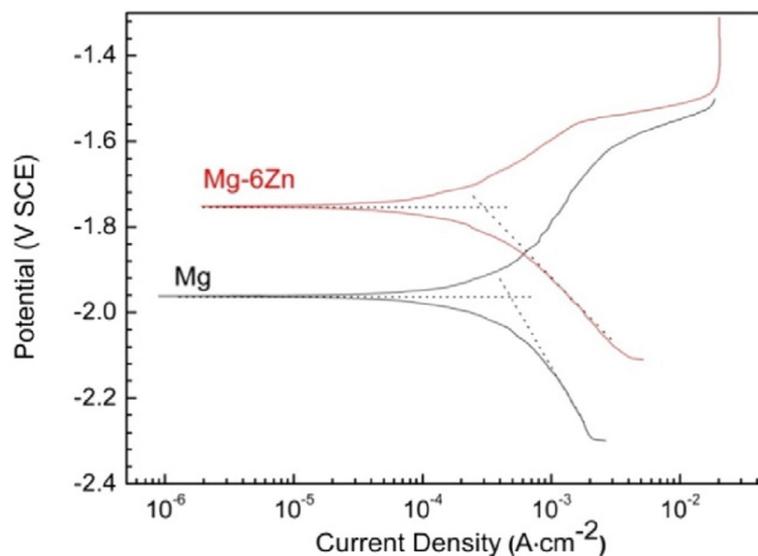


FIGURE 29 – Potentiodynamic polarization curves of pure Mg and the Mg-6Zn alloy in SBF at 37 °C.

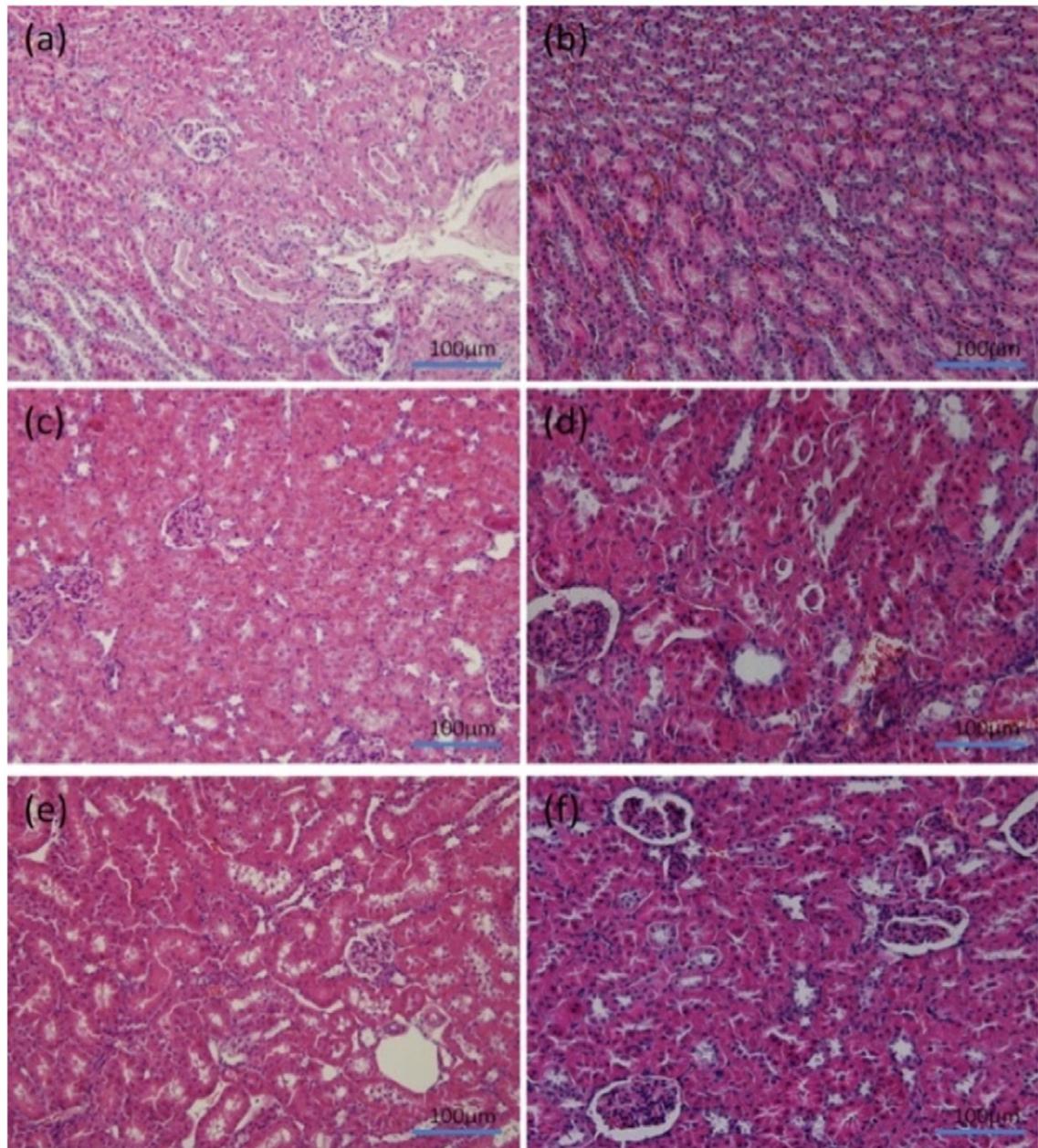


FIGURE 30 – HE-stained slices of the kidney with pure Mg implantation after (a) 1 week, (c) 10 days and (e) 2 weeks post-implantation ; Mg-6Zn alloy implantation after (b) 1 week, (d) 10 days and (f) 2 weeks post-implantation.