

CHAPITRE 2

2. Revue de littérature

Cette revue de littérature est divisée en cinq sections. Dans la première section, la présentation des métaux biodégradables sera faite. Cette section comprend une brève histoire de leur utilisation. Ils sont respectivement les métaux à base de fer, les métaux à base de magnésium et les métaux à base de zinc. Dans la deuxième section, il y aura une description des différentes solutions utilisées lors de tests *in vitro*. Chacune de ces solutions a pour fonction de simuler un environnement biologique précis. Les solutions présentées sont la solution de tampon de phosphate (PBS), la solution de Ringer, la solution de Hank et l'urine artificielle. Dans la troisième section, il sera question de faire l'état de ce qui est connu sur le magnésium, quelles sont ses caractéristiques physico-chimiques, quelles sont ses propriétés de corrosion de façon générale ainsi que dans un environnement biologique. Dans la quatrième section, la section sur le magnésium sera reprise pour faire l'analyse de ce qui est connu à propos du zinc. Dans la dernière section, il sera question des différentes techniques d'analyse électrochimique qui seront utilisées. Les techniques en question sont le potentiel en circuit ouvert (OCP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP) et le bruit électrochimique (EN).

2.1. Histoire des dispositifs médicaux et biomatériaux

Les endoprothèses urétérales sont des dispositifs médicaux permettant d'ouvrir mécaniquement l'uretère souffrant d'obstruction. Ces endoprothèses sont faites de divers matériaux, ces matériaux se nomment biomatériaux. Pour bien comprendre leur concept, il est important de connaître son histoire.

Les dispositifs médicaux et les biomatériaux sont au cœur de la chirurgie moderne. La majorité des chirurgiens entreront en contact avec l'un ou l'autre sur une base quotidienne. Pour mieux saisir un concept comme celui-ci, il est normalement plus

facile de commencer par le début et il n'y a pas de meilleur endroit pour débiter que par quelques définitions. De nos jours, la définition des biomatériaux va comme suit : « *Ce sont des matériaux utilisés pour assister ou pour remplacer tout ou une partie d'un organe déficient.* » [31].

Pour les dispositifs médicaux, la définition est :

Un dispositif médical (appareil, système de livraison de médicament, prothèse, organe, etc.) fait d'un ou plusieurs biomatériaux, qui est introduit dans le corps humain à long terme pour remplacer un organe ou pour assister dans une fonction du corps ou pour traiter une maladie. Il peut être implanté dans le corps ou sous la peau (implant sous-cutané) ou sous la surface d'un l'épithélium. L'implant peut être temporaire (implant contraceptif) ou permanent (implant dentaire, lentille intraoculaire)[31].

Dans ces débuts, les biomatériaux étaient de simples dispositifs fabriqués à l'aide de ce qui était naturellement présent dans l'environnement immédiat des premiers hommes, par exemple le bois, les os ou bien les dents [31]. Le contraste est évident lorsque la comparaison est faite avec la complexité et l'énorme quantité de dispositifs utilisés aujourd'hui. En passant par de simples sutures de polymères et continuant vers des dispositifs d'une complexité grandissante comme les fixations pour les os, les prothèses totales de hanche ou bien les valves cardiaques. Les implants médicaux faits de différents biomatériaux ont permis de sauver d'innombrables vies et ils continueront de la faire au même rythme que l'espérance de vie de l'homme continuera de croître dans le futur. Avec ces vies plus longues, plusieurs personnes vont vivre plus longtemps que leurs tissus conjonctifs et ces tissus auront besoin d'être remplacés [32].

Dans leur histoire, les implants médicaux ont d'abord été créés dans le but d'être utilisés de façon permanente ou, du moins, de rester totalement inertes dans le corps jusqu'à ce que ceux-ci aient atteint leurs objectifs et qu'ils soient retirés par un chirurgien. De ce fait, les caractéristiques principales recherchées lors du choix d'un matériau pour la fabrication d'un nouvel implant médical sont, outre les propriétés mécaniques, la biocompatibilité et la capacité de ce même matériau à résister à la corrosion [33,34]. En effet, l'échec d'une implantation est souvent dû

à l'interaction entre le corps et l'implant. Cela entraîne un rejet de l'implant par le système immunitaire ou un empoisonnement causé par les produits de dégradation de l'implant [35]. De plus, une corrosion trop sévère peut compromettre l'intégrité mécanique de l'implant ce qui l'empêchera de remplir correctement ses fonctions [36].

Comme cela est mentionné dans leur définition, les dispositifs médicaux sont parfois utilisés de façon temporaire. Généralement, ces implants devront être retirés chirurgicalement une fois qu'ils ne sont plus nécessaires ou s'ils ne causent aucun inconfort au patient parfois ils sont laissés en place. Ces chirurgies sont coûteuses, ils nécessitent des ressources humaines et financières, en plus de provoquer de la morbidité pour les patients. De ce fait, l'idée de concevoir des implants biodégradables commença à germer dans l'esprit de plusieurs scientifiques [37].

Au milieu du 20^e siècle, certains polymères plus modernes, comme l'acide poly glycolique et l'acide poly lactique, ont fait leur apparition. Il sembla donc possible de les utiliser comme biomatériaux biodégradables [38]. L'utilisation la plus connue des polymères biodégradables est leur utilisation en tant que suture. Les premières sutures biodégradables ont été faites d'acide poly glycolique et ont été commercialisées en 1962 sous le nom de Dextron®. Depuis, les polymères biodégradables sont utilisés pour de plus gros implants comme supports orthopédiques [39]. Malheureusement, une des grandes faiblesses des polymères est leur propriété mécanique faible comparativement aux métaux. Ils sont donc peu adaptés lorsqu'un implant doit subir de grandes contraintes mécaniques [40].

2.2. Histoire des métaux biodégradables

L'inhabilité des polymères biodégradables à être utilisée là où de fortes propriétés mécaniques sont nécessaires laisse la place aux métaux pour venir combler cette lacune. Par contre, ce n'est pas tous les métaux qui possèdent un potentiel de biodégradabilité. Certains sont très peu biocompatibles, voire toxiques, lorsqu'implantés à l'intérieur d'un patient.

Pour mieux saisir ce que sont les métaux biodégradables, en voici la définition :

Les métaux biodégradables sont des métaux dont on s'attend à ce qu'ils se dégradent graduellement *in vivo*, avec une réponse appropriée de l'hôte, et ce malgré la présence de produits de corrosion. Pour ensuite se dissoudre complètement, sans laisser aucun résidu derrière, une fois que leur mission d'assister la régénération des tissus est terminée [41].

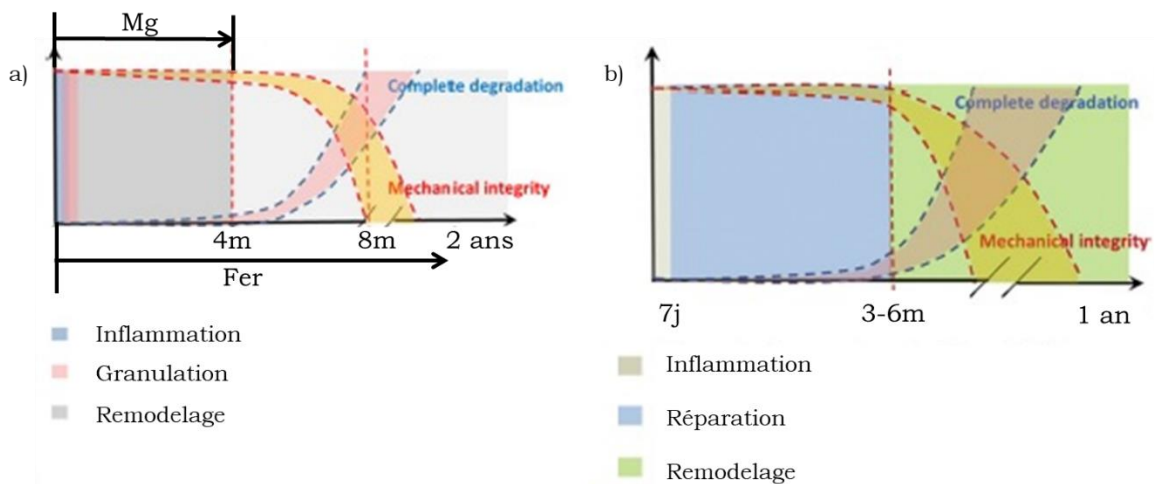
Pour fonctionner de manière adéquate, le corps humain a besoin d'une grande variété d'éléments essentiels. Parmi ceux-ci, il y a quelques éléments métalliques. Le Tableau 2 répertorie les principaux éléments essentiels qui permettent au corps de maintenir correctement ses fonctions. Le Tableau 2 comprend à la fois les principaux éléments essentiels présents dans l'organisme, la masse contenue dans le corps, leur concentration relative dans l'organisme, leur toxicité s'il y a une trop grande consommation ainsi que la dose journalière assimilable par le corps. Les quatre éléments, le magnésium (Mg), le fer (Fe), le zinc (Zn) et le manganèse (Mn) sont présentement à l'étude pour leur potentiel d'utilisation en tant que métaux biodégradables. Le magnésium avec une dose journalière de 0,7 g est celui avec la dose la plus élevée parmi les éléments essentiels. Il est peu probable que le magnésium cause une quelconque toxicité lorsqu'il est utilisé comme implant biodégradable. La légèreté des implants, comme les endoprothèses, couplée à l'efficacité remarquable que possèdent les reins à filtrer le magnésium du sang sont de bons outils contre une éventuelle intoxication au magnésium [41].

Tableau 2 : Toxicité des métaux utilisés en tant que métaux biodégradables [41].

Élément essentiel	Présence dans le corps	Concentration dans le sang	Toxicologie	Limite quotidienne
Mg	25 g	0,73 - 1,06 mM	Peut causer des nausées	0,7 g
Fe	4 - 5 g	5 - 17,6 g/L	Lésions gastro-intestinales, choc et dommage au foie	10 - 20 mg
Zn	2 g	12,4 - 17,4 µM	Neurotoxique et à haute concentration limite le développement des os	15 mg
Mn	12 mg	< 0,8 µg/L	Neurotoxique	4 mg

Le fer et le zinc possèdent des doses journalières similaires qui sont 10 à 20 mg et 15 mg respectivement. Ces doses sont assez basses lorsque comparées avec le magnésium. Heureusement, le corps est doté de différents mécanismes pour permettre de métaboliser une augmentation de la concentration de ces ions.

Les mécanismes de dégradation de ces métaux sont d'une importance capitale. La vitesse de dégradation doit être en harmonie avec la guérison des tissus auxquels l'implant porte assistance. Les comportements de dégradation souhaités pour des implants vasculaires et orthopédiques sont représentés à la Figure 10.



Le comportement en dégradation souhaitable n'est pas le même pour tous les types d'implants. Ils sont différents principalement au niveau de la vitesse à laquelle l'implant se dégrade. Dans une situation parfaite, l'implant garderait la totalité de ses propriétés mécaniques et ne subirait aucune dégradation jusqu'à ce que le tissu en réparation puisse se supporter lui-même. Ensuite, la corrosion s'accélérait ce qui entraînerait une diminution graduelle des propriétés mécaniques de l'implant, ce qui augmenterait petit à petit la charge sur le tissu nouvellement formé. Ceci est un facteur attrayant pour les implants orthopédiques, car les os non stimulés perdent rapidement de leur densité et de leur force [42,43]. En effet, selon la loi de Wolff, l'os s'adapte à la force mécanique qu'il subit. Quand un implant supporte une grande partie de la charge mécanique, une ostéoporose s'installe dans l'os

implanté [44]. À la fin du cycle de dégradation, la totalité de l'implant est dégradée et le tissu complètement guérit. À ce jour, ceci est encore loin d'être le cas.

2.3. Environnements biologiques artificiels

Pour être utilisés comme implants médicaux, les métaux doivent être étudiés de façon exhaustive, que ce soit d'un point de vue des propriétés mécanique ou bien de la dégradation. Lorsqu'il est question de l'étude de la dégradation, celle-ci doit être évaluée dans un environnement semblable à celui où l'implant sera mis en place. Différentes solutions simulant un environnement biologique sont utilisées pour ce genre d'étude. Celles plus souvent utilisées sont : la solution tampon de phosphate, la solution de Ringer et la solution de Hanks [45]. Ces solutions sont des substitues qui permettent de simuler le liquide interstitiel ou bien le sang. Il est évidemment difficile, voire même impossible, de répliquer parfaitement les liquides physiologiques que l'on retrouve dans le corps. Par contre, ces solutions de remplacement sont des candidats acceptables et sont généralement considérées comme adéquates pour l'utilisation lors de tests *in vitro*. Pour des tests visant une application précise, d'autres solutions existent, par exemple l'urine artificielle pour simuler l'environnement du système urinaire. Toutes les solutions biologiques doivent être tenues à la température normale du corps humain lors des études de dégradation soit 37 °C.

2.3.1. Solutions physiologiques artificielles

Comme mentionné plus haut, les solutions physiologiques artificielles ont été inventées pour répliquer les solutions physiologiques réelles à des fins d'analyses *in vitro*. Elles sont aussi utiles, car, grâce à elles, il n'est pas nécessaire de récolter les fluides biologiques d'animaux ou d'humains. Elles sont donc plus simples à utiliser et beaucoup plus faciles à entreposer que leurs équivalents naturels. L'une des caractéristiques principales des fluides biologiques est leur capacité à maintenir un pH constant. Le corps possède plusieurs mécanismes permettant la régulation des fluides interstitiels à un pH d'environ 7,4. Il est possible de répliquer cette propriété à un certain niveau dans les solutions artificielles. La composition

chimique de la solution tampon de phosphate, de la solution de Ringer et de la solution de Hanks sont présentées dans Tableau 3 ci-dessous. Ces trois solutions artificielles sont communément utilisées pour faire les tests de dégradation *in vitro* pour les applications biologiques. Les principaux ions corrosifs dans ces solutions sont Cl^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} .

Tableau 3 : Composition de solutions physiologiques artificielles de pH 7,4 [45].

Composé	Solution tampon de phosphate	Solution de Ringer	Solution de Hanks
	g/L	g/L	g/L
NaCl	8,00	8,60	8,00
CaCl ₂		0,33	0,14
KCl	0,20	0,30	0,40
MgCl ₂ 6H ₂ O			0,10
MgSO ₄ 7H ₂ O			0,10
NaHCO ₃			0,35
Na ₂ H ₂ PO ₄	1,15		
Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O			0,12
KH ₂ PO ₄	0,20		0,06
Rouge de phénol			0,02
Glucose			1,00

2.3.2. Urine artificielle

Comme ce projet consiste à l'étude des comportements de dégradation de métaux pour des applications dans le système urinaire, il est important d'utiliser un environnement qui reflète le site d'implantation. Dans le système urinaire, cette solution est l'urine. L'urine est un liquide non toxique et naturellement disponible. Dans une journée, un adulte produira 0,8 à 2L d'urine [3]. Celle-ci pourrait être récupérée facilement, mais la composition chimique de l'urine est grandement variable d'un individu à un autre, selon leur niveau d'activité physique, de leur diète ou du temps dans la journée où celle-ci est récupérée [46]. Le niveau d'ions variable dans les différents échantillons rendrait difficile l'utilisation d'urine naturelle pour obtenir des résultats fiables pour faire des tests de corrosion. Pour obtenir des résultats précis et reproductibles, l'urine artificielle peut être utilisée

comme substitue. L'American Society of Testing Materials (ASTM) suggère deux recettes pour l'élaboration d'urine artificielle ; leur composition étant basée sur des échantillons d'urine naturelle [45]. Les principaux ions corrosifs de ces solutions sont Cl^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} . De plus, la solution ajustée à un pH légèrement acide de 6,0 en utilisant une solution d'ammoniac. Le Tableau 4 présente la composition chimique des deux recettes d'urine artificielle pour la fabrication d'un litre de solution.

Tableau 4 : Composition chimique pour deux types d'urine artificielle [45].

Urine artificielle 1		Urine artificielle 2	
	Masse (g)		Masse (g)
NaCl	6,170	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	25,0
NaH_2PO_4	4,590	NaCl	9,0
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$	0,944	Na_2HPO_4	2,5
MgSO_4	0,463	KH_2PO_4	2,5
Na_2SO_4	2,408	NH_4Cl	3,0
KCl	4,750	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	2,0
CaCl_2	0,638	Na_2SO_3	3,0
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,043		

2.4. Le comportement en corrosion du magnésium

Le magnésium est le métal le plus léger parmi tous les métaux structuraux. Sa densité est de $1,7 \text{ g/cm}^3$ et il possède une structure cristalline de type hexagonale compacte (HCP) [47]. Grâce à sa structure HCP, le magnésium possède une bonne affinité avec le zinc comme élément d'alliage. Les propriétés mécaniques et la résistance en corrosion du magnésium et de ses alliages dépendent énormément de leur microstructure et de leur impureté. Des grains plus petits résulteront à des propriétés mécaniques plus élevées et une dégradation plus lente pour la plupart des environnements [48].

En ce qui a trait aux impuretés, ce n'est pas tous les éléments qui ont les mêmes effets négatifs sur la performance en corrosion du magnésium. Les quatre éléments qui possèdent le plus d'influence sont le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt. Chacun d'entre eux produira une augmentation de la vitesse de corrosion à des

concentrations plus faibles que 0,2 %. L'argent, le calcium et le zinc apporteront aussi des effets négatifs sur la corrosion à des concentrations allant de 0,5 à 5 %. Comme éléments d'alliages, le zinc et le manganèse peuvent aider à augmenter la limite de tolérance de certains éléments d'impuretés comme le fer et le nickel [47]. Le zinc augmentera la résistance du magnésium en raison du renforcement de la solution solide. Le manganèse, lui, permet de diminuer la taille des grains, augmenter la ductilité et améliorer la résistance en traction des alliages de magnésium [49].

2.4.1. Corrosion du magnésium dans un environnement biologique

2.4.1.1. In vitro - Environnement biologique artificiel

Le comportement en corrosion des deux alliages de magnésium a déjà été étudié dans la solution de Ringer à l'aide de la technique de la polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique [49]. Ces métaux et alliages étaient le magnésium pur (CP-Mg) et l'alliage de magnésium comprenant une concentration massique de 2 % de zinc et 1 % de manganèse (ZM21). Il faut conclure que l'alliage ZM21 possède une meilleure résistance à la corrosion que CP-Mg. Ceci est dû à la formation d'une couche de carbonate de calcium (CaCO_3) cristalline plus uniforme sur ZM21 que sur CP-Mg. La Figure 11 résume les mécanismes de dégradation des deux alliages en question, ainsi que les échanges entraînant la formation de la couche de carbonate de calcium sur la surface.

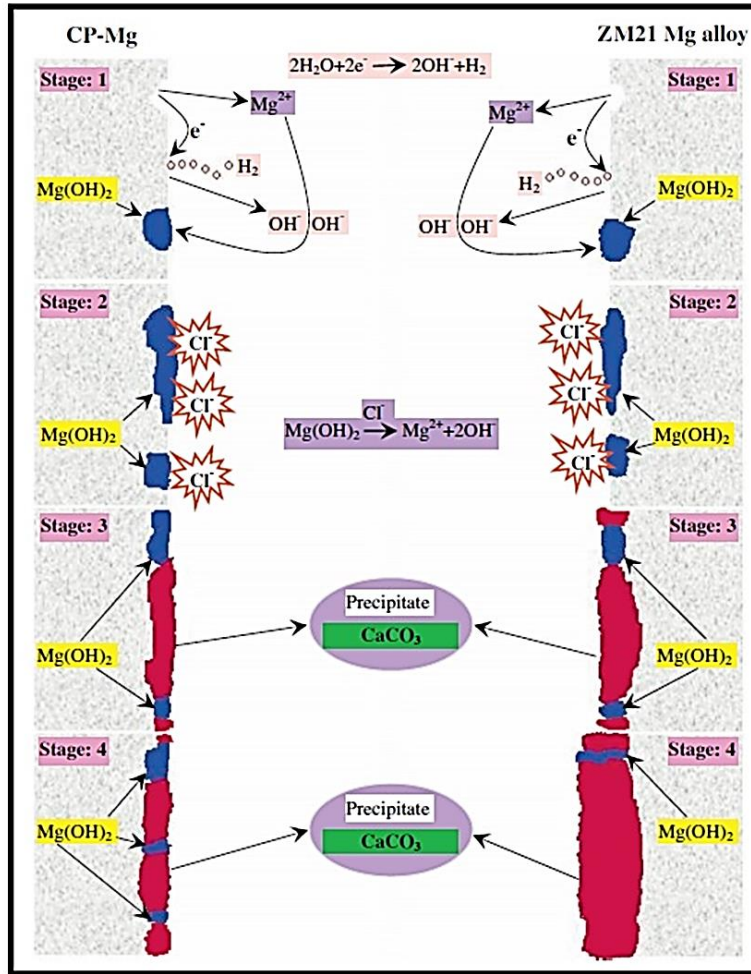


Figure 11 : Mécanisme de dégradation de CP-Mg et ZM21 dans la solution de Ringer [49].

Les études sur la dégradation du magnésium pur ont déjà été faites dans presque tous les environnements biologiques artificiels, par exemple dans un liquide corporel artificiel (SBF) [50] ou dans la solution de Hank [51] pour n'en citer que quelques-uns.

Plus récemment, Zhang et al., en 2016, ont fait l'étude de la dégradation du magnésium pur et de l'alliage binaire Mg-6Zn dans une solution de SBF pour évaluer leur potentiel d'utilisation pour des applications en urologie [52]. L'équipe a effectué des tests de dégradation électrochimique, d'immersion en plus d'implanter les métaux dans le système urinaire de rats en plus de faire l'analyse des produits de corrosion en surface des métaux. De ces tests, il a été démontré

que le magnésium pur se dégradait plus rapidement lors des tests électrochimiques ($8,3 \pm 1,9$ mm/année pour Mg et $5,4 \pm 1,7$ mm/année pour Mg-6Zn), mais qu'après immersion, c'est bien l'alliage Mg-6Zn qui présente une dégradation plus rapide, $5,7 \pm 0,6$ mm/année pour Mg contre $12,6 \pm 0,2$ mm/année pour Mg-6Zn. De plus, ils ont su montrer par EDS la présence de carbone (30 %), d'oxygène (46,21 %), de magnésium (5,35 %), de phosphore (12,32 %), de potassium (3,58 %) et de calcium (2,24 %) dans les produits de dégradation.

2.4.1.2. In vitro - Urine artificielle

L'objectif principal de ce projet étant de faire l'analyse de la dégradation de métaux dans l'urine artificielle à des fins d'utilisation dans le système urinaire, il est donc important de répertorier les études déjà existantes. La dégradation du magnésium pur ainsi que certains autres alliages (Mg-4Y, Mg-3Al-1Zn, MgY_Oxydé et Mg_Oxydé) a été étudiée dans l'urine artificielle en utilisant la méthode d'immersion statique sur une période de trois jours [53]. Des mesures de pertes de masse ont été prises après trois jours d'immersion dans l'urine. Les analyses en microscopie électronique à balayage présentées à la Figure 12 montrent une couche d'oxyde et la formation de fissures sur cette même couche à partir d'une seule journée. Une légère augmentation de moins de 10 % de la masse fut observée après trois jours d'immersion. De plus, une augmentation notable du pH de la solution est aussi notée, la cause étant la formation d'hydrogène lors de la dégradation du Mg. Cette étude inclut d'autres méthodes d'analyse comme l'évolution du pH, de la concentration d'ions en solution et des tests antibactériens.

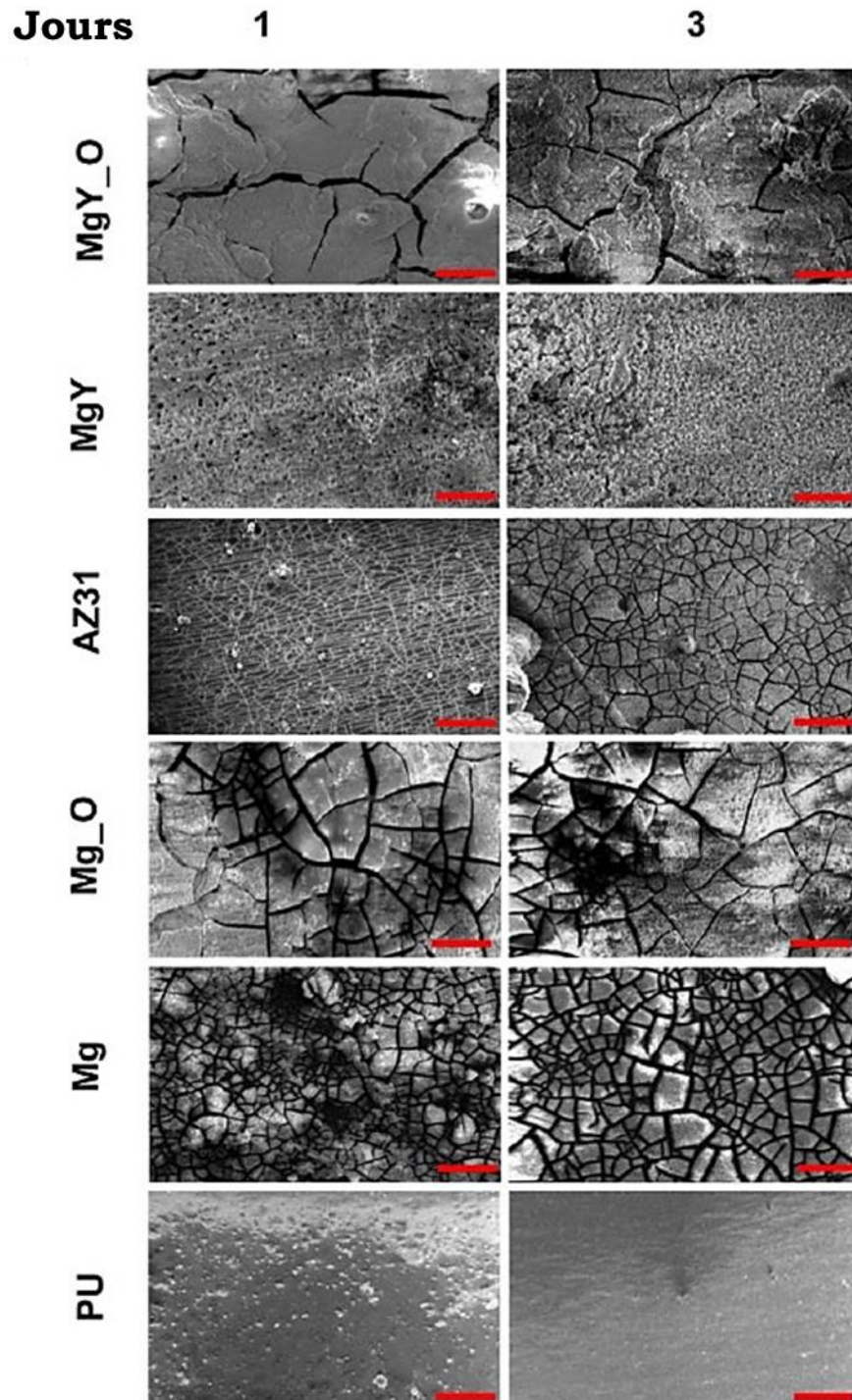


Figure 12 : Image de SEM de différents échantillons de magnésium après leur dégradation dans l'urine artificielle en présence de bactéries [53].

Zhang et al. ont poursuivi leur étude sur l'utilisation des métaux pour leur utilisation comme implants biodégradables dans le système urinaire [54]. Cette

fois-ci, ils ont évalué le potentiel de dégradation du magnésium pur et un de ces alliages, le Mg-5,6Zn-0,5Zr (ZK60), en utilisant les techniques électrochimiques et le test d'immersion. Par contre, cette fois-ci, la solution utilisée est l'urine artificielle, rapprochant ainsi un peu plus leur test de la situation réelle. De la même façon, l'échantillon qui se dégrade plus rapidement n'est pas le même d'un test à l'autre, mais la tendance reste la même que lors de leur étude précédente [52]. Le magnésium montre une vitesse de dégradation plus grande que ZK60 lors du test de PDP avec $1,36 \pm 0,14$ mm/année pour Mg contre $0,96 \pm 0,01$ mm/année pour ZK60. Par contre, suite à l'immersion, la situation est inverse. La vitesse de dégradation du magnésium pur à $0,382 \pm 0,013$ mm/année est presque trois fois plus faible que celle de l'alliage ZK60 à $1,023 \pm 0,012$ mm/année. Les produits formés en surface des échantillons dégradés restent sensiblement les mêmes que leur précédente étude utilisant le PBS avec C, O, Mg, Ca, P et K comme principaux éléments.

2.4.1.3. In vivo

Les comportements de dégradation du magnésium pur ont été évalués sur des rats Wistar [55]. Des échantillons de magnésium ont été implantés dans les muscles des rats pendant 30 et 60 jours. La vitesse de dégradation a été déterminée par la méthode de perte de masse et les produits de corrosion ont été analysés par EDS. Après leur extraction, tous les échantillons étaient couverts d'une couche de produit de corrosion blanche. Les résultats de l'EDS montrent que les éléments sur la surface des échantillons sont : Mg, O, P, C et Ca. Ces résultats sont très similaires aux résultats obtenus sur du magnésium pur et ses alliages après des tests *in vitro* [55]. La Figure 13 montre les vitesses de corrosion des différents échantillons après leur extraction. Ils vont de 0,5 à 1 mm/année avec une vitesse de dégradation plus rapide dans les 30 premiers jours d'implantation. Elle montre aussi les vitesses de dégradation après immersion pendant 7 et 14 jours dans une solution de PBS tamponnée. Ces vitesses sont jusqu'à 10 fois plus rapides que lors de l'implantation *in vivo*.

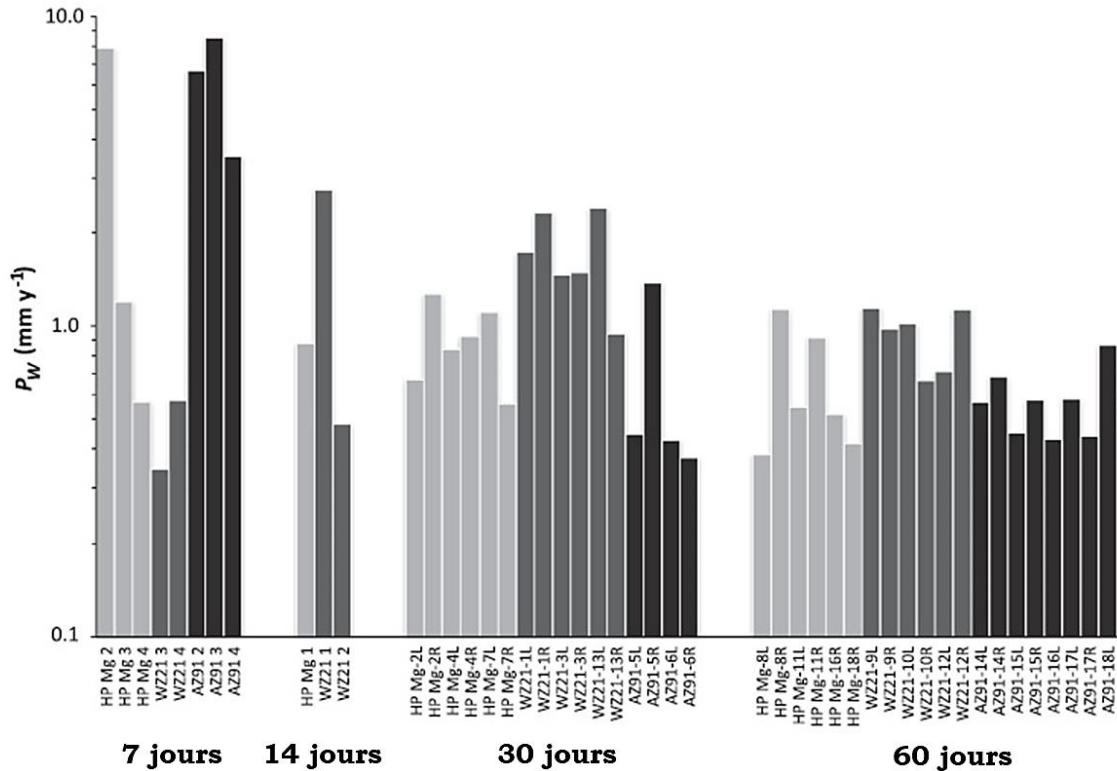


Figure 13 : Vitesse de dégradation de tous les spécimens, 7 et 14 jours d'immersion dans PBS et 30 et 60 jours d'implantation chez les rats [55].

Les recherches entreprises par l'équipe de Zhang comprennent aussi des tests *in vivo* [52,54]. La première de ces études regroupe 20 rats Wistar qui ont été divisés en deux groupes égaux, l'un recevant des échantillons de Mg et l'autre les échantillons Mg-6Zn. Les deux métaux sont aussi divisés également dans la deuxième étude, mais cette fois, seulement six rats Wistar furent utilisés. Tous les métaux se sont montrés non toxiques envers les cellules de la vessie où ils ont été implantés. Dans chacune des deux études, l'alliage de magnésium a montré une vitesse de dégradation plus rapide que le magnésium pur lors de l'implantation à l'intérieur des vessies de rats. De plus, une étude en EDS des produits après implantation a été faite, de même qu'une étude de la morphologie par SEM. Ces résultats sont présentés à la Figure 14.

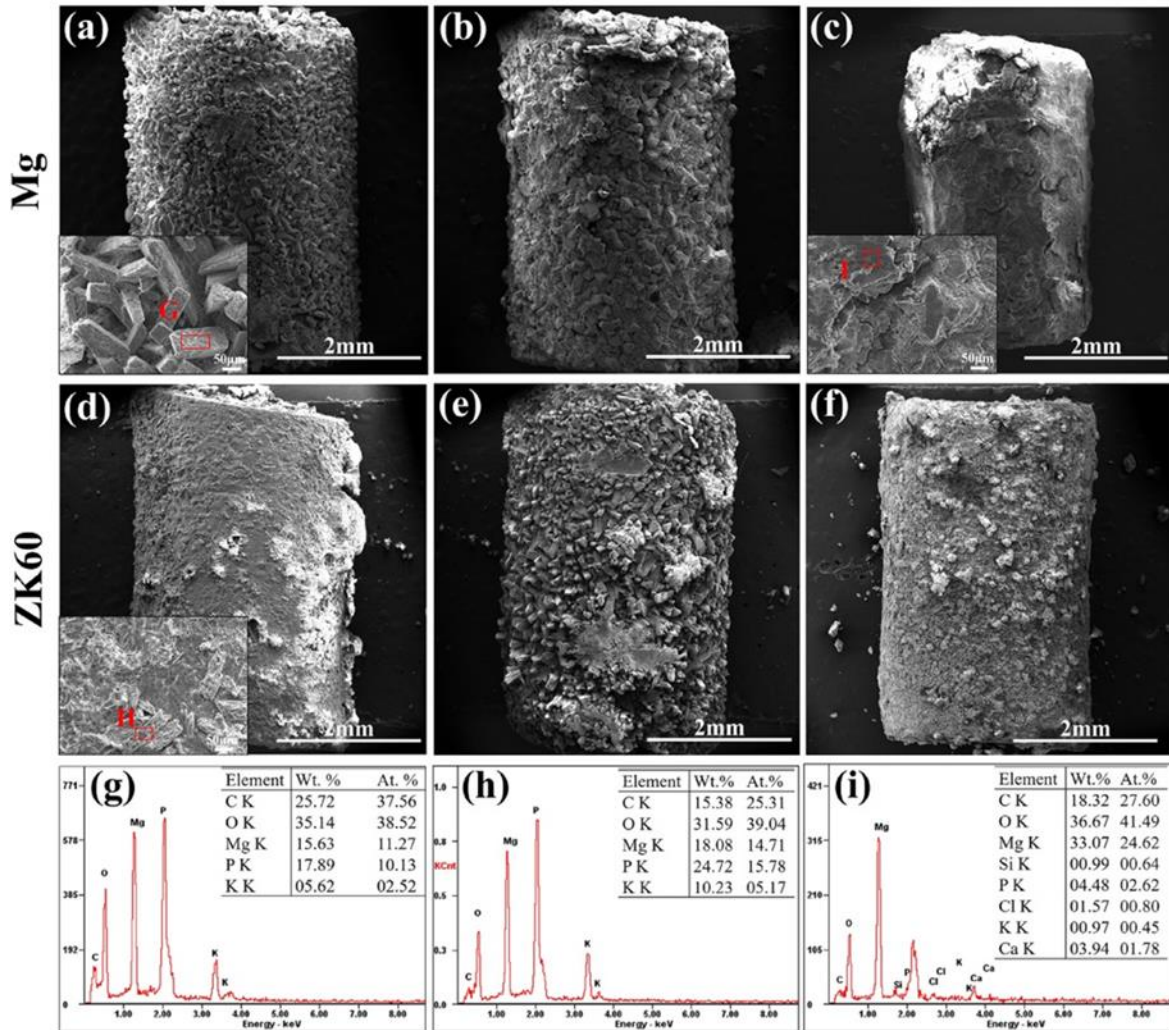


Figure 14 : Morphologie et composition chimique des produits de dégradation à la surface des implants de Mg et ZK60 après a), d) 1 semaine, b), e) 2 semaines et c), f) 3 semaines d'implantation dans la vessie des rats [54].

2.5. Le comportement en corrosion du zinc

Le zinc possède aussi une structure cristalline HCP et sa densité est de $7,14 \text{ g/cm}^3$ [56]. Lorsqu'il est question de la microstructure, les alliages de zinc jusqu'à 1 % d'aluminium présenteront majoritairement une solution solide α -Zn grâce à la très grande solubilité de l'aluminium dans le zinc. Il y a aussi présence d'une petite concentration d'une phase eutectoïde qui se forme aux joints de grains, ceux-ci augmentent avec la concentration d'aluminium.

Les alliages Zn-Mg montrent le même type de microstructure dans différentes proportions. Elle est composée de joints de grains dendritiques α -Zn dans une matrice eutectique de Zn + Mg_2Zn_{11} . De plus, les propriétés mécaniques de tous ces alliages sont améliorées par l'augmentation de la phase eutectique, par ce fait, par l'augmentation du pourcentage de magnésium ou bien d'aluminium [57].

2.5.1. Corrosion du zinc dans un environnement biologique

2.5.1.1. In vitro – Environnement biologique artificiel

La dégradation du zinc pur, ainsi que plusieurs de ses alliages (Zn, Zn-0,15Mg, Zn-0,5Mg, Zn-1Mg, Zn-3Mg, Zn-0,5Al et Zn-1Al) a été étudiée dans la solution de Hanks [57]. L'étude a été menée en utilisant à la fois des tests d'immersion et des tests électrochimiques. La technique de PDP a été utilisée pour calculer la vitesse de dégradation à l'aide de la méthode de l'extrapolation de Tafel [58]. Pour les tests d'immersion, la perte de masse fut utilisée pour obtenir la vitesse. Les différentes vitesses obtenues sont présentées dans Figure 15. Une certaine différence de vitesse de dégradation peut être observée entre les alliages de zinc et le zinc pur résultant des tests électrochimiques. Ces résultats sont aussi comparés au magnésium pur, afin de faire une comparaison, car le magnésium est souvent utilisé comme référence en tant que métal biodégradable. Les résultats des tests d'immersion n'ont pas montré une différence significative entre les différents métaux et alliages étudiés.

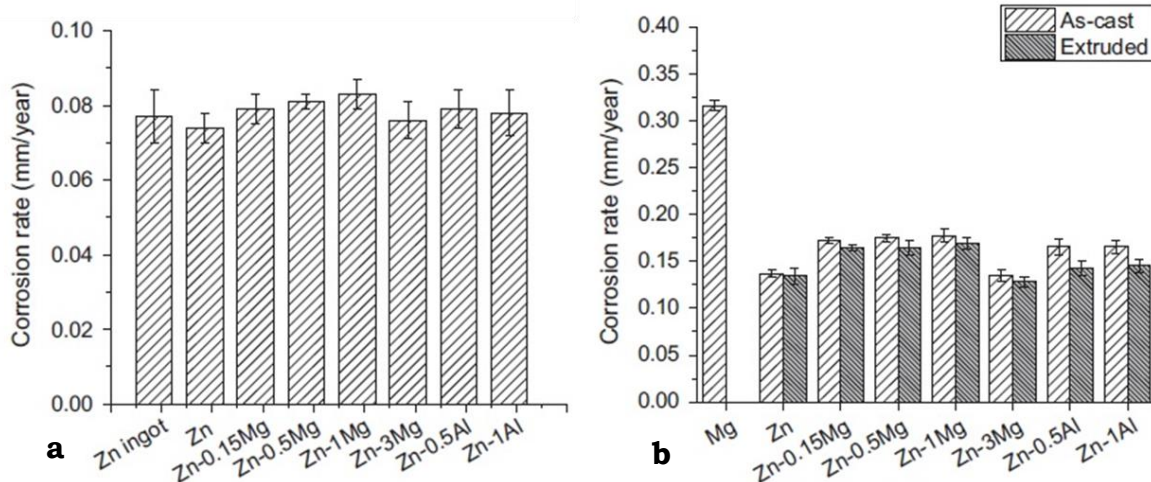


Figure 15 : Vitesse de dégradation de différents alliages de zinc dans une solution de Hanks obtenue par perte de masse (a) et par extrapolation de Tafel (b) [57].

Pour le zinc pur, il est possible de voir, par endroits, une couche de corrosion uniforme, mais aussi quelques attaques localisées. Pour les alliages de Zn-Mg, la corrosion est non uniforme. Des effets micro galvaniques entre les différentes phases de Mg et de Zn entraînent la formation de piqûres. En ce qui a trait à Zn-Al, la corrosion est plus uniforme et les piqûres moins profondes, car les effets galvaniques sont moins sévères.

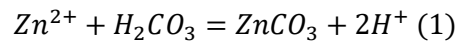
Les mécanismes de dégradation du zinc pur ont aussi été étudiés par méthode *in vitro*, mais en utilisant des solutions biologiques réelles. Törne et al., ont fait cette étude avec du plasma sanguin et du sang complet [59]. Ce genre d'étude est plutôt rare dans le domaine, car il est contraignant et plus complexe de récolter, garder et utiliser ces liquides de façon sécuritaire et sans qu'ils se dénaturent. La vitesse de dégradation du zinc change avec le temps lors de l'immersion. Après 72 h, la vitesse de dégradation dans le plasma et dans le sang est plus faible qu'au début. Aussi, les produits de dégradation sont assez similaires à ceux qui se présentent lors d'immersion dans d'autres solutions physiologiques artificielles. Chen et al. explique la formation de divers phosphates de zinc par la présence d'hydroxyle et d'ions de chlore dans le milieu environnant [60].

Aucune étude sur la dégradation *in vitro* du zinc dans une solution simulant le milieu du système urinaire n'a pu être trouvée.

2.5.1.2. *In vivo*

Le zinc a aussi été étudié à l'aide de tests *in vivo*. Cette étude fut la première de ce genre à vérifier la possibilité d'utiliser le zinc comme métal biodégradable. Des fils de zinc pur ont été implantés chez des rats Sprague-Dawler dans leur aorte abdominale pendant des périodes allant de 1 à 6 mois. Après l'implantation, les fils ont été récupérés pour faire l'analyse des produits de corrosion en surface de ceux-ci. Mois après mois, les fils ont vu leur diamètre diminué. Les produits ont été étudiés en EDS et par SEM [61]. Lors de la dégradation, il y a formation de carbonate et d'oxyde en surface. Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire et de la morphologie sont montrés à la Figure 16.

Le zinc ionique provenant de la dissolution de l'implant réagit avec l'acide carbonique présent dans le sang des rats. Cette réaction a déjà été documentée et elle va comme suit [56] :



Il a été prouvé que la dégradation reste minimale jusqu'à 3 mois, mais qu'ensuite elle se déclenche plus sévèrement après 4,5 mois, comme il est possible de le voir à la Figure 16. De plus, cette étude montre la présence d'une couche contenant de l'oxyde de zinc, du carbonate de zinc ainsi qu'une couche de phosphate de calcium. La vitesse de dégradation du zinc, par ces tests, fut déterminée comme étant 50 μm /année.

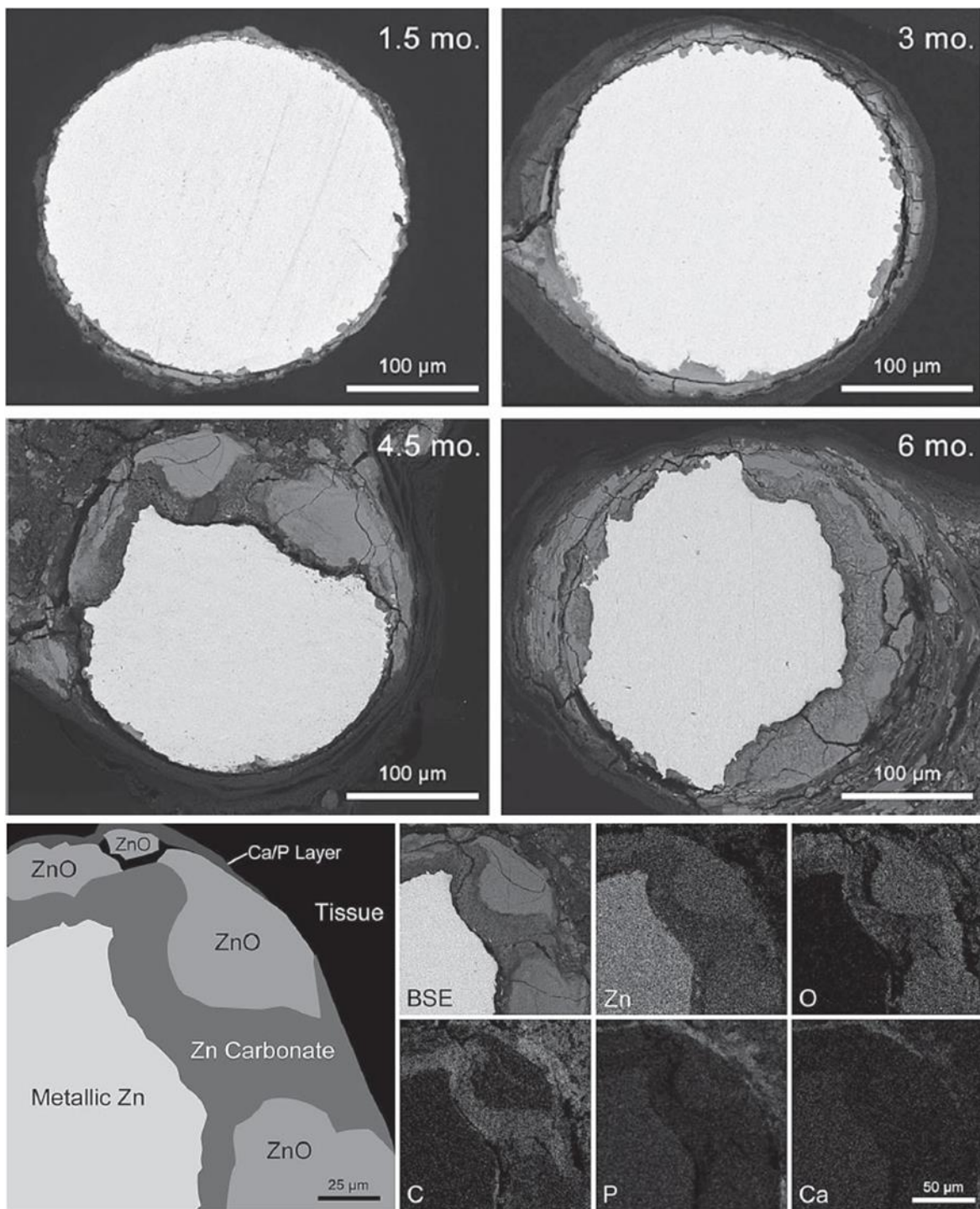


Figure 16 : Résultats des analyses en SEM et EDS suite à l'implantation de fils de zinc chez les rats [61].

2.6. Électrochimie et corrosion

Il existe plusieurs définitions de la corrosion. Celle-ci varie dans le temps, mais aussi d'un domaine d'étude à un autre. Dans son livre, Ahmad en a répertorié six [62]. Elles vont comme suit :

(A) La corrosion est la dégradation ou perte de surface qui survient lorsqu'un métal est exposé à un environnement réactif. (B) La corrosion est le résultat de l'interaction entre un métal et l'environnement ce qui entraîne sa destruction graduelle. (C) La corrosion est un aspect de la dégradation d'un matériau par des agents chimiques ou biologiques. (D) La corrosion est l'inverse de la métallurgie extractive. Par exemple, le fer est fait à partir d'hématite chauffée avec du carbone. Le fer se corrode et se transforme en rouille, ce qui complète son cycle de vie. L'hématite et la rouille ont la même composition. (E) La corrosion est la détérioration d'un matériau en conséquence de sa réaction avec son environnement. (F) La corrosion est l'attaque destructive que subit un métal par une réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement.

La formation de rouille sur le fer est bien connue du public. L'oxygène de l'environnement, dans l'air ou dans l'eau, va attaquer le fer pour former la rouille, l'oxyde de fer. Ce genre de corrosion apporte un énorme coût, car il dégrade les infrastructures et réduit leur espérance de vie. Selon une étude d'une durée de trois ans, de 1999 à 2001, le National Association of Corrosion Engineers (NACE) a évalué les coûts annuels liés la corrosion aux États-Unis à 276 milliards de dollars américains, ce qui représente 3,1 % du produit intérieur brut (PIB) du pays [63]. Plus récemment, en 2015, l'Académie Chinoise d'Ingénierie estime que les coûts liés à la corrosion coûtent à la Chine environ 3,34 % de leur PIB [64]. À cause des coûts élevés que cela représente et les risques en lien avec l'affaiblissement des infrastructures, il est donc primordial de comprendre les mécanismes de dégradation des métaux. Pour ce faire, de nombreuses techniques de caractérisation ont été développées d'en apprendre davantage à propos des mécanismes de corrosion.

Les techniques électrochimiques constituent une catégorie de techniques efficaces pour l'étude des mécanismes de corrosion. Par définition l'électrochimie est : « *La science qui est concernée par les phénomènes ayant lieu à l'interface entre un*

conducteur ionique, d'un côté, et d'un conducteur électronique ou d'un semiconducteur, d'autres conducteurs ioniques, et même d'un isolant (ce qui inclus les gaz et le vide), de l'autre côté. » [65].

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Un électrolyte peut être un gaz, un solide, mais il est plus efficacement utilisé sous une forme liquide. Lors d'une réaction d'oxydoréduction, les ions passent dans l'électrolyte, alors que les électrons restent dans le conducteur ionique, c'est-à-dire le métal.

La cellule électrochimique est au centre des techniques électrochimiques. La composante principale de la cellule électrochimique est la chambre. La chambre est fabriquée dans le but de recevoir l'électrolyte et les électrodes. Elle doit être faite d'un matériau inerte. Pour cet usage, le verre est utilisé. La chambre est souvent faite d'un ballon à fond plat avec plusieurs embouchures. La cellule est une cellule électrochimique à trois électrodes, c'est celle qui est le plus souvent pour l'analyse électrochimique des phénomènes de corrosion. Les tests peuvent aussi être fait en utilisant que deux électrodes, par contre, pendant ces tests, seulement l'un ou l'autre du courant ou de la tension peut être mesuré lors du même test.

La cellule est composée de nombreuses pièces bien distinctes. Elles sont l'entrée de gaz, l'électrode de travail, le contre-électrode, l'électrode de référence et l'électrolyte. Pour les expériences nécessitant un contrôle de température, un thermomètre peut aussi être ajouté au montage. L'entrée de gaz est utilisée pour approvisionner l'électrolyte en gaz inerte, pour diminuer la concentration d'oxygène dissoute dans celui-ci. L'électrode de travail est, en fait, le matériau à l'étude. C'est sur cette électrode que la perturbation électrique est faite. Le contre-électrode sert à compléter le circuit. Le courant se déplace à l'intérieur de la cellule de l'électrode de travail jusqu'au contre-électrode. Le contre-électrode est fait d'un conducteur inerte, principalement de graphite ou de platine. L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension à la surface de l'électrode de travail. Elle possède un potentiel connu et ce potentiel doit absolument demeurer constant lorsqu'il n'y a

pas de courant appliqué. L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium et l'électrode d'argent/chlorure d'argent sont largement utilisées à cet effet.

Les tests électrochimiques sont divisés en deux branches : les techniques utilisant le courant continu et les techniques utilisant le courant alternatif. Les techniques utilisant le courant continu répertoriées dans ce mémoire sont le potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique et le bruit électrochimique. La seule technique utilisant le courant alternatif est la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ces techniques sont devenues plus accessibles avec l'évolution de l'électronique moderne et l'avancement des systèmes informatiques. Le potentiostat est l'appareil utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. Il contrôle le courant sortant du contre-électrode et par le fait même, contrôle la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les potentiostats sont généralement munis d'un système d'acquisition permettant de recueillir un nombre important de données à l'aide d'un ordinateur, par exemple : le courant, la différence de potentiel, le temps, la fréquence pour le courant alternatif, etc. La Figure 17 montre un potentiostat de la compagnie Princeton Applied Research.



Figure 17 : Potentiostat VeraSTAT 4, Princeton Applied Research.

2.6.1. Potentiel en circuit ouvert

La plus simple des techniques électrochimiques est celle du potentiel en circuit ouvert. Elle précède normalement chacune des autres techniques. Elle est utilisée pour atteindre l'équilibre électrochimique d'un système particulier. La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence jusqu'à

l'obtention du régime permanent. Le potentiel en régime permanent d'un système électrochimique se nomme le potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque la vitesse de la réaction cathodique devient égale à celle de la réaction anodique. La formation des couches d'oxydes stables est étudiée par cette technique. La Figure 18 est un exemple de la formation d'une couche d'oxyde lors d'un test OCP sur des échantillons de titane dans une solution de Hanks. La stabilisation du potentiel de corrosion, ici, est un signe de la formation d'une couche d'oxyde stable.

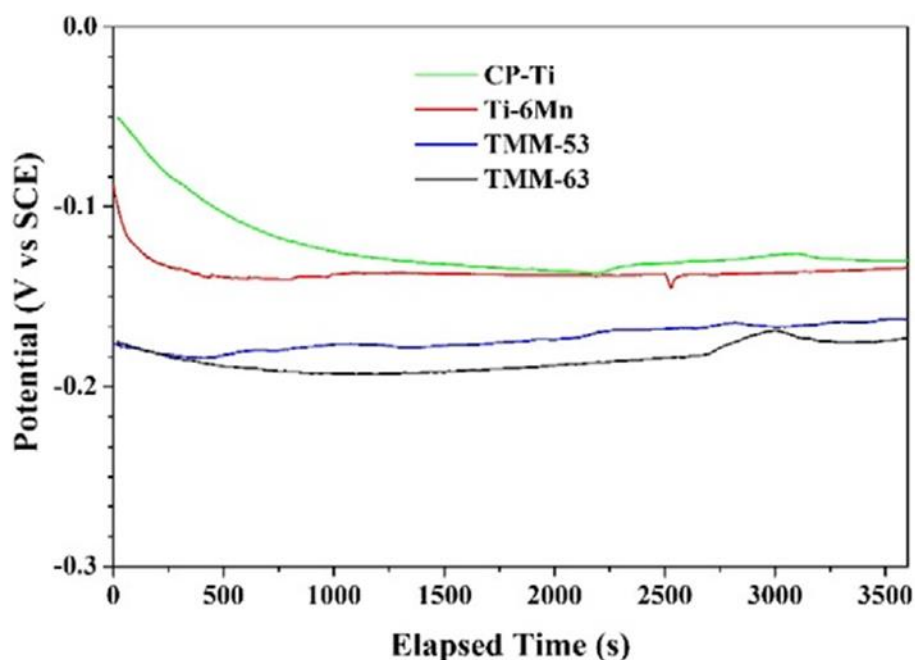


Figure 18 : Résultats d'un test OCP sur des échantillons de titane montrant la stabilisation de la couche d'oxyde [66].

2.6.2. Polarisation potentiodynamique

La technique de polarisation potentiodynamique est l'une des principales techniques électrochimiques utilisée pour en apprendre davantage sur les comportements de corrosion d'un matériau dans un électrolyte spécifique. Cette technique est rapide, précise et reproductible. Comme son nom l'indique, cette technique s'effectue en imposant un potentiel sur l'électrode de travail et en faisant un balayage de celui-ci pendant un intervalle de potentiel désiré. L'intervalle de

potentiel est choisi en fonction de l'information que l'on cherche à extraire. Il existe deux méthodes expérimentales pour la détermination de la vitesse de corrosion : (1) la mesure de la résistance de polarisation en faisant un balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion, et (2) l'extrapolation des droites de Tafel qui elle nécessite un balayage de quelques centaines de mV par rapport au potentiel de corrosion. L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion donne la valeur du courant de corrosion i_{corr} [67]. La Figure 19 montre un graphique typique, son extrapolation ainsi que toutes les valeurs extraites pendant l'analyse. Une fois le balayage terminé, les pentes des deux parties linéaires de la courbe sont tracées. Le point de croisement de ces deux courbes est associé à deux valeurs importantes; le potentiel de corrosion, c'est-à-dire la même valeur qui est obtenue pendant la technique de potentiel à circuit ouvert, et le courant de corrosion.

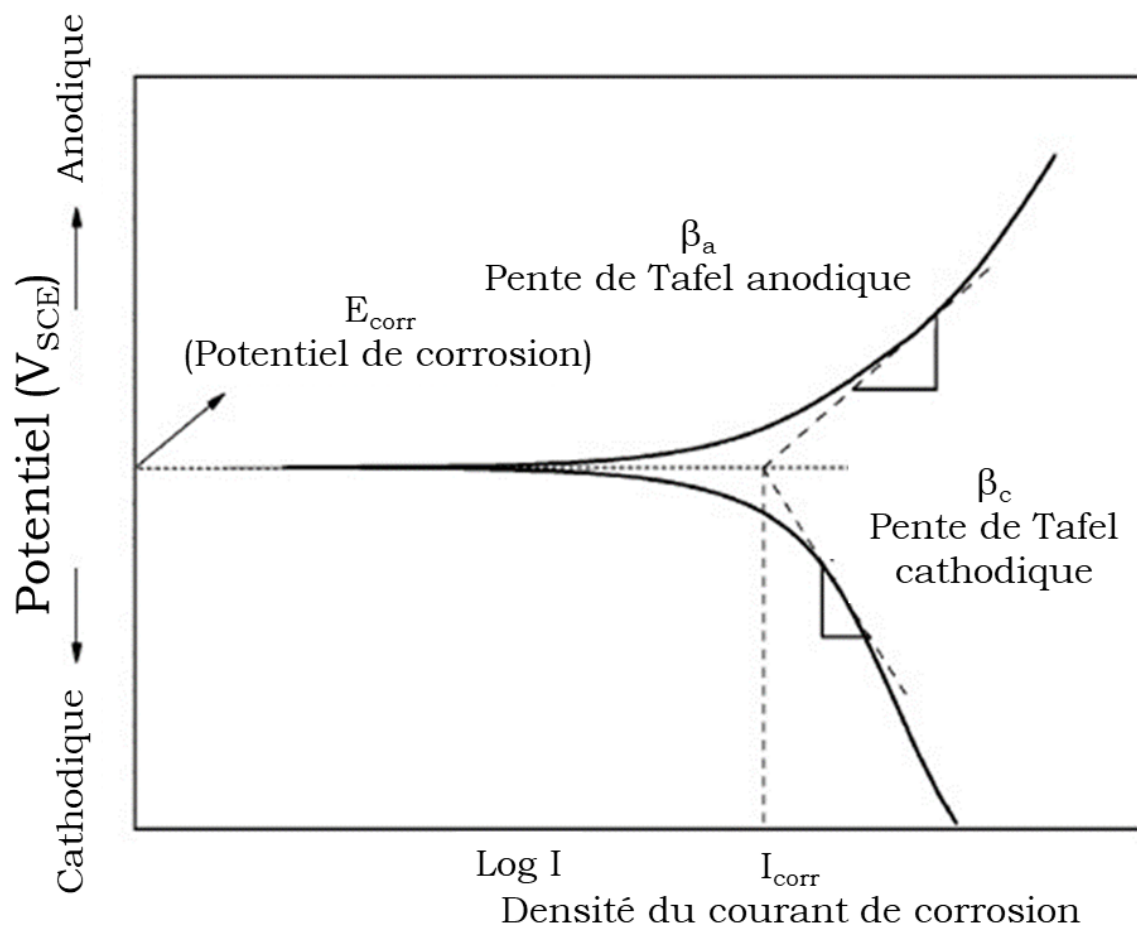


Figure 19 : Extrapolation de Tafel, courbe et valeurs [68].

La vitesse de dégradation est ensuite calculée à l'aide de cette dernière valeur. L'équation de la vitesse de dégradation est la suivante :

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (2)$$

ρ = la densité g/cm³, $K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$ mm g/ μ A, EW = le poids équivalent du métal et i_{corr} = la densité de courant μ A/cm².

Les techniques traditionnelles pour déterminer la vitesse de dégradation, par exemple la technique de perte de masse, sont plus simples, mais souvent longues à réaliser, surtout lorsqu'il est question d'analyser des matériaux résistants à la corrosion. La technique de perte de masse peut prendre plusieurs semaines à réaliser alors que la PDP ne prend que quelques heures. Comme toute chose, la technique de PDP possède certaines limitations. McCafferty a répertorié cinq limitations concernant cette technique [69]. Premièrement, au moins une des branches de la courbe de polarisation doit être sous le contrôle d'activation. Deuxièmement, il existe une région de Tafel anodique et cathodique bien définie, et ce sur au moins une décade de courant. Troisièmement, les réactions anodiques et cathodiques qui font leur apparition au potentiel de corrosion sont les seules réactions présentes pendant la détermination de la courbe de polarisation. Quatrièmement, la corrosion est uniforme et il n'y a aucune corrosion localisée. Cinquièmement, la courbe de polarisation est déterminée pendant le régime permanent, c'est-à-dire à E_{corr} .

La technique de PDP peut aussi être utilisée pour visualiser le comportement actif-passif de l'électrode de travail si le balayage est prolongé dans la région anodique. Les régions correspondantes à ces phénomènes ont été mises de l'avant à la Figure 20 qui a été modifiée à cet effet.

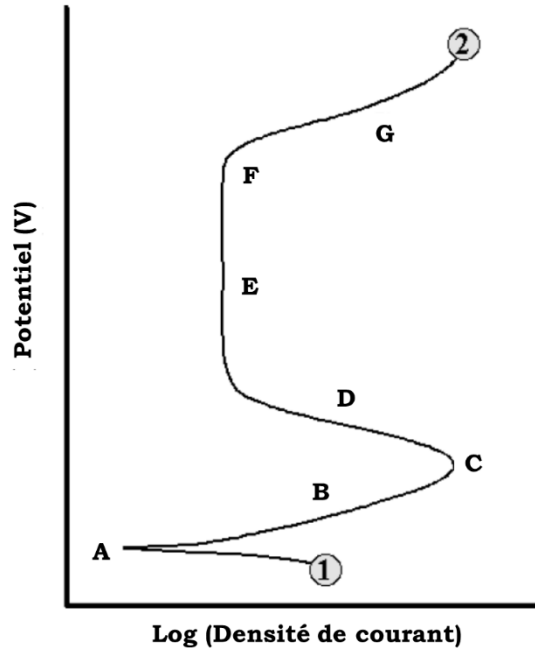


Figure 20 : Polarisation potentiodynamique d'un alliage de chrome-cobalt, montrant les différentes régions de la courbe [71].

La point annoté (A) correspond au potentiel de corrosion. La zone (B) est celle de dissolution active. C'est à ce moment que le métal est le plus actif et que les échanges entre la surface de l'électrode et de l'électrolyte sont faits. C'est une zone où la corrosion est forcée. Les différents produits de corrosion commenceront à se former. Ces produits se forment à la surface de l'électrode, mais s'ils sont solubles ils se solubiliseront directement dans la solution d'électrolyte. Aussi, parfois les ions peuvent diffuser directement dans la solution d'électrolyte sans former de produits en surface. Lorsque le courant critique est atteint en (C), c'est le début de la région de transition (D). Dans cette zone, les échanges ralentissent, l'électrode est de moins en moins active ce qui entraîne la diminution du courant. La région suivante est celle de la passivation (E). Ici, une couche passive recouvre complètement l'électrode. Cette couche passive est en fait une couche uniforme d'oxyde qui aide à la protection de l'électrode et qui empêche la dégradation de se poursuivre. La zone de passivation est plus ou moins longue et sa longueur dépend de la nature du métal étudié. Lorsqu'on poursuit le balayage dans le sens positif, la couche passive commence à se dégrader par attaque localisée ou par dissolution active. La couche protectrice se brise et la région transpassive commence (F). La

valeur du potentiel à l'endroit où le courant augmente drastiquement se nomme le potentiel de pique. Cette région est caractérisée par une augmentation du courant (G) et parfois, une deuxième région passive apparaît. À un potentiel si élevé, ces couches passives ont tendance à être de courte durée. Ce comportement se reproduira aussi longtemps que le potentiel de l'évolution de l'oxygène n'est pas atteint. À ce moment, le balayage est arrêté. L'évolution de l'oxygène est le procédé d'oxydation de l'eau qui formera de l'hydrogène et de l'oxygène [72] suivant la formule suivante :

$$2H_2O \rightarrow 4e^- + 4H^+ + O_2.$$

Une polarisation potentiodynamique démarre normalement quelques millivolts sous le potentiel de corrosion, mais si l'extrapolation de Tafel est aussi désirée, il est possible de commencer plus bas dans la région cathodique sur le même balayage. Par contre, il faut se méfier, car s'aventurer trop profondément dans la zone cathodique peut modifier les résultats obtenus dans les zones subséquentes. La vitesse de balayage est aussi un facteur à considérer qui peut affecter la forme des courbes résultantes [73]. L'aspect qualitatif de la polarisation potentiodynamique est idéal pour visualiser les variations entre différents alliages et les effets des impuretés dans les métaux.

2.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Contrairement aux autres méthodes, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisant le courant alternatif. Pour réaliser cette technique, un signal d'excitation est envoyé à la surface de l'électrode de travail pour la perturber. Cette technique est décrite par Kirkland et al. : « *Cette excitation permet de mesurer l'impédance en appliquant à une fréquence précise un courant ou une tension sur l'interface et en mesurer le déphasage et l'amplitude, ou la partie réelle et imaginaire, du courant résultant à cette fréquence* [74]. »

Un potentiostat capable de superposer une modulation sinusoïdale de faible amplitude au potentiel de corrosion et de mesurer la réponse de l'électrode en fonction de la fréquence. Le courant résultant sera influencé par la fréquence du signal d'excitation. La gamme de fréquences doit être choisie minutieusement en

tenant compte du métal étudié et des limitations physiques du potentiostat. Le balayage commence à des fréquences de l'ordre du kilo ou mégahertz et termine à des fréquences de l'ordre du millihertz. Plus la fréquence est faible, plus il est difficile pour le potentiostat de faire des mesures précises.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, contrairement à la polarisation potentiodynamique, est une technique non destructive. Cela est un avantage permettant la prise de plusieurs mesures sur le même échantillon sans que celui-ci n'est besoin de préparation supplémentaire. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer les propriétés électriques d'un matériau et de son interface [75]. Cette technique permet d'en apprendre davantage sur plusieurs phénomènes microscopiques qui se produisent à la surface de l'électrode. Par exemple, le transport d'électrons à travers un conducteur électronique, le transport d'électron à l'interface de l'électrode et de l'électronique vers ou venant, d'espèces atomiques chargées ou non-chargées venant de la cellule du matériau et de son environnement atmosphérique (réactions d'oxydation ou de réduction), et l'écoulement d'atomes chargés ou d'agglomérat d'atomes via les défauts de l'électrolyte [76].

Les résultats sont interprétés sous la forme d'un graphique de Nyquist utilisant les parties réelles et imaginaires de l'impédance et sous la forme d'un graphique de Bode utilisant la fréquence d'excitation. Avec les résultats obtenus et un modèle mathématique adéquat, il est possible de représenter les résultats obtenus en utilisant un circuit équivalent. Dans ce circuit, chacune des différentes composantes représente un élément réel à l'intérieur de la cellule électrochimique. La Figure 21 permet de mieux visualiser ce qui se passe à l'interface de l'électrode. Cette correspondance avec un circuit électrique est une arme à double tranchant. D'un côté, ceci permet de bien visualiser les différentes couches à la surface de l'électrode en plus d'expliquer leur fonction individuelle. Par contre, il est possible de faire correspondre les courbes expérimentales à plus d'un circuit électrique. Il est de la responsabilité du chercheur de choisir le meilleur modèle correspondant à la situation [77-79].

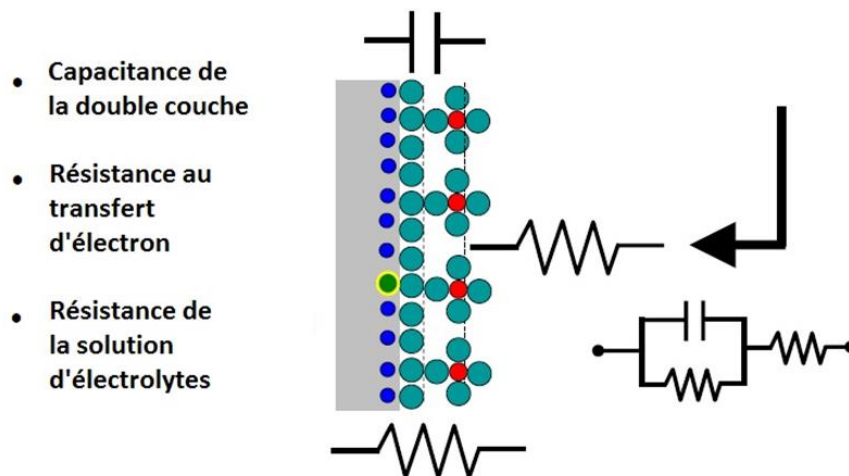


Figure 21 : Circuit équivalent simple de la surface d'une électrode [80].

2.6.4. Bruit électrochimique

La technique du bruit électrochimique est une autre technique permettant l'analyse du comportement de corrosion à l'interface de l'électrode et de l'électrolyte. Cette technique permet d'analyser tous les types de corrosion, mais elle est plus efficace pour étudier la corrosion localisée [81]. Pendant l'immersion dans une solution, les phénomènes de corrosion et les échanges ont lieu de façon un peu aléatoire à la surface du métal. Cela causera une variation spontanée du courant et de la tension mesurés [82]. L'analyse de ces fluctuations, aussi appelées bruit, est porteuse d'une immense quantité d'information à propos du type de corrosion et de son intensité [83]. La technique du EN est particulièrement adaptée pour l'étude de la corrosion localisée comme la corrosion par piqûre et la corrosion par crevasse [84,85]. Il y a deux principaux paramètres d'intérêt lors de la prise de mesure pour cette technique. Ils sont : le bruit de potentiel et le bruit de courant. Les mesures de ces deux paramètres se font à l'aide d'une cellule électrochimique à deux ou trois électrodes telle que présentée à la Figure 22. Cette dernière est souhaitable, car en utilisant trois électrodes, il est possible de mesurer à la fois le bruit de potentiel et le bruit de courant. Comme il est possible de le voir sur la Figure 22, la cellule électrochimique pour les tests de bruit électrochimique est composée de deux électrodes de travail et d'une électrode de référence. Les deux électrodes de travail sont deux échantillons identiques du métal qui doit être étudié. Le courant est mesuré entre les deux électrodes de travail en utilisant un

ampèremètre à résistance nulle afin de limiter les baisses de tension lors de la prise de mesure. La tension, elle, est mesurée entre une des électrodes de travail et l'électrode de référence. Le bruit de courant et le bruit de potentiel peuvent ensuite être utilisés pour faire une panoplie d'analyses mathématiques et statistiques [86].

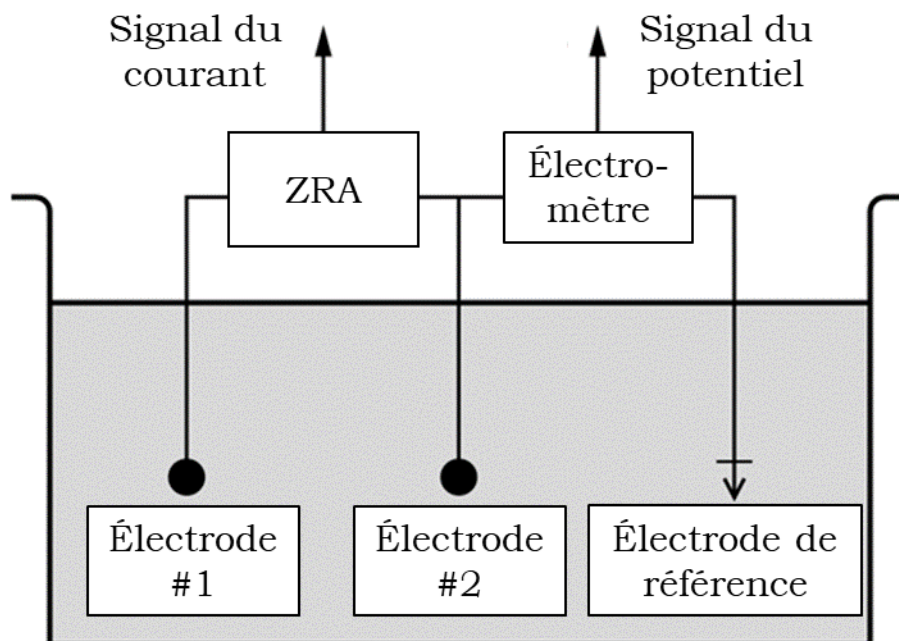


Figure 22 : Montage d'une cellule électrochimique pour le test du bruit électrochimique utilisant trois électrodes [82].

À la base, la technique du bruit électrochimique reste simple, car elle nécessite l'application d'aucun courant ni d'aucune tension. À ses débuts, l'efficacité de l'électronique était un facteur limitant très sérieux, surtout lorsque venait le temps de diminuer le bruit provenant de l'appareil, mais de nos jours, la technologie s'est grandement améliorée à cet égard. L'élégance de cette technique se trouve dans l'analyse des données brutes suite à la prise de donnée [86,87].

L'analyse des données du bruit électrochimique peut être réalisée par deux méthodes. Il est possible d'examiner les résultats en fonction de leur dépendance au temps, ce qui est la méthode la plus simple, ou il est possible de transformer les valeurs pour travailler dans le domaine fréquentiel en utilisant des outils mathématiques comme la transformée de Fourier [88]. Lorsque l'expérimentation

est faite à l'aide de deux électrodes de travail parfaitement identiques, les mesures du bruit de courant (I_n) et du bruit de potentiel (E_n) sont faites à un potentiel stable choisi au début de l'expérimentation. Lorsque l'analyse est faite dans le domaine temporel, ces deux valeurs sont les seuls nécessaires. I_n et E_n seuls donnent très peu d'information concernant les phénomènes qui se produisent à la surface des électrodes. Par contre, les analyses statistiques permettent d'obtenir des informations importantes sur le comportement en corrosion du système testé. Le premier paramètre d'importance est la résistance du bruit (R_n) [89].

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (3)$$

σ_E, σ_I : Écart-type du bruit de potentiel et du bruit de courant, respectivement.

La résistance du bruit peut être corrélée avec i_{corr} en utilisant le coefficient de Stearn-Geary [82].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n \text{ or } R_p} \quad (4); B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (5)$$

B : Coefficient de Stearn-Geary., b_a, b_c : Pente de la partie anodique et cathodique de la courbe de Tafel.

La deuxième valeur d'importance provenant du domaine temporel est l'indice de piqûre (PI). PI est un indicateur de la tendance d'un métal à subir de la corrosion par piqûre. Pour la presque totalité des utilisations, la corrosion par piqûre doit être évitée à tout prix, car elle est associée à la diminution soudaine des propriétés mécaniques et à l'augmentation de la rupture des métaux.

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{RMS}} \quad (6)$$

I_{RMS} : Moyenne quadratique du bruit de courant.

La valeur de PI est toujours plus faible qu'un et n'est jamais négative. Une valeur élevée est indicative d'une corrosion plus localisée et donc de piqûre. Perdomo et

Singh ont fait un sommaire de la relation entre PI et le type de corrosion. Cette relation est présentée à l'intérieur du Tableau 5.

Tableau 5 : Type de corrosion et indice de piquûre [90].

Type de corrosion	PI
Uniforme	$0,001 < PI < 0,01$
Mixte	$0,01 < PI < 0,1$
Localisée	$0,1 < PI < 1,0$

Comme mentionné plus haut, l'analyse des résultats peut aussi se faire dans le domaine des fréquences. Elle est divisée en deux méthodes distinctes : la transformation de Fourier rapide (FFT) et la méthode de l'entropie maximum (MEM) qui utilise la densité spectrale de puissance (PSD). La PSD est un outil qui permet de visualiser la distribution de la puissance d'un signal dans le domaine fréquentiel. Cette technique nous informe sur l'intensité des phénomènes qui ont lieu à la surface de l'électrode et à quelle fréquence ces phénomènes se produisent. La FFT est une technique plus ancienne qui nécessite l'acquisition de plusieurs valeurs sur plusieurs jours [84,88,91]. C'est cela qui est la plus grande limitation de cette méthode et qui poussa le développement de nouvelles méthodes comme la MEM. Parfois, il est impossible d'enregistrer un phénomène plus d'une fois. En effet, la MEM a été développée d'abord pour faire l'analyse des données recueillies lors de tremblements de terre. La MEM a trois principaux avantages : elle requiert seulement une seule prise de valeur, les spectres obtenus sont beaucoup plus lisses et elle mène à des valeurs de spectre à des fréquences plus faible que l'inverse du temps d'acquisition [88]. Dans la plupart des cas, la FFT et la MEM sont équivalentes. Par contre, comme la FFT utilise plus de données pour faire les analyses, elle permet une plus grande liberté dans le traitement des données, et ce sans augmenter l'incertitude. La Figure 23 montre différents spectres de puissance du bruit. Les figures (a), (b) et (c) montrent différentes façons de représenter les différentes fréquences du bruit et ce que chacune représente, par exemple, la déviation par rapport à la diffusion ou la vitesse constante par rapport à une accélération constante. En (d), c'est la comparaison entre les deux méthodes, FFT et MEM, afin de déterminer la PSD. Plus spécialement, l'importance de choisir le facteur adéquat pour obtenir les meilleurs résultats.

L'analyse des données pour la technique du bruit électrochimique peut devenir autant compliquée que l'on souhaite, mais elle doit être choisie par rapport au type d'information que l'on cherche à extirper du bruit. Pour le plaisir du lecteur, d'autres techniques d'analyse comme celle des ondelettes et du chaos pourront être étudiées [92–94].

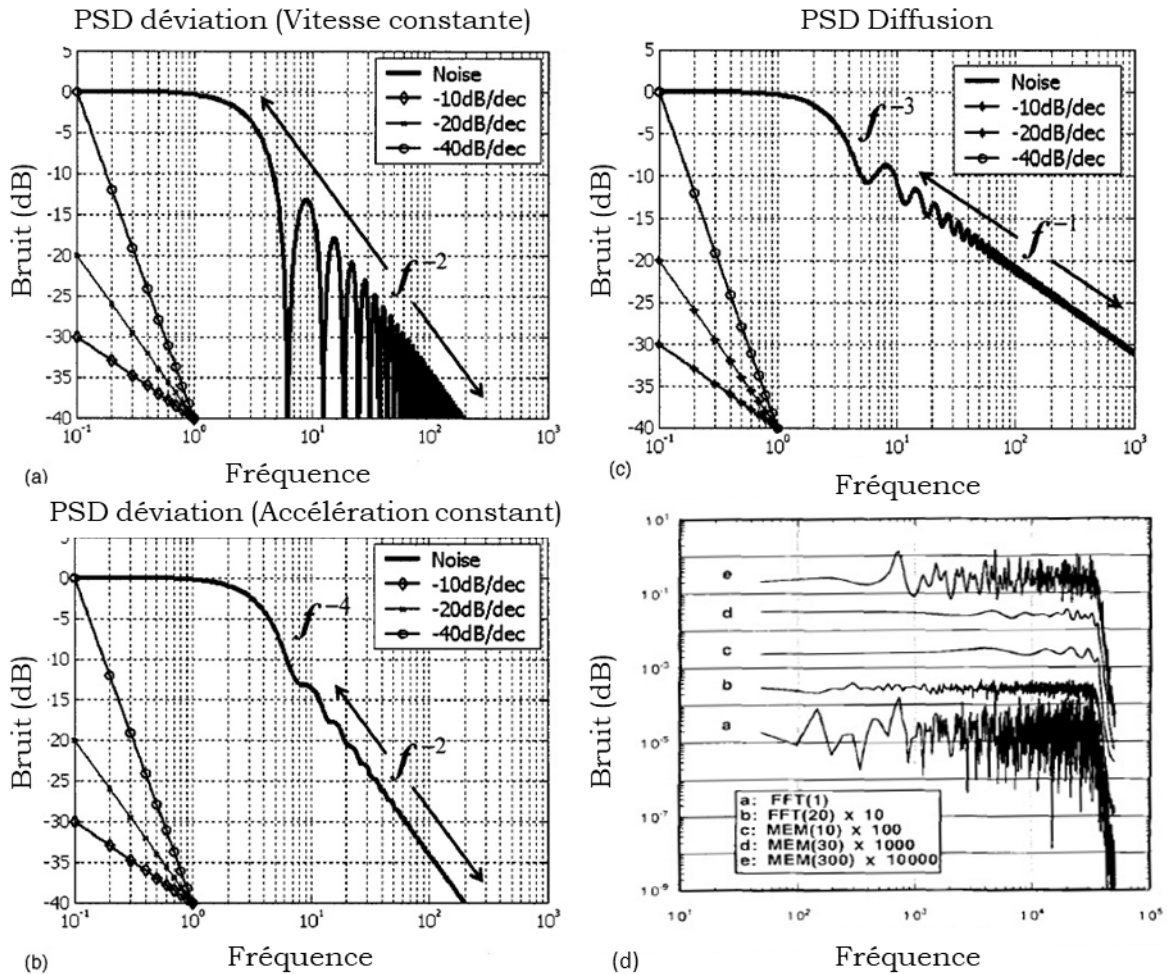


Figure 23 : Spectre de densité de puissance du bruit avec déviation dominé par le transfert de masse (a), (b), dominé par la diffusion du transfert de masse (c) et comparaison entre l'analyse FFT et MEM (d) [88,91].

CHAPITRE 3

3. Méthode expérimentale

3.1. Matériaux

Deux groupes de métaux (Mg et Zn) ainsi que leurs alliages ont été utilisés dans le cadre de cette recherche. Le premier groupe est composé du Mg pur (99,94 %) laminé à chaud et d'un alliage de magnésium, le ZM21 extrudé disponible actuellement sur le marché.

Le deuxième groupe est composé du Zn pur (99,995 %) et d'alliages binaires Zn-Mg et Zn-Al. Le Tableau 6 liste la composition des différents échantillons examinés dans cette étude. Les alliages de Zn ont été fondus à 500 °C dans un moule d'acier cylindrique à l'intérieur d'un four à résistance. Ils ont été fondus sous forme de tige d'une longueur de 80 mm et d'un diamètre de 15 mm. Les cylindres ont été ensuite recuits à une température de 350 °C pour une durée de 48 h afin d'homogénéiser leur structure. Le recuit a été terminé par une trempe dans l'eau. Suite au recuit, les échantillons ont été extrudés à une température de 250 °C avec un ratio de 6 : 1 [57].

Tableau 6 : Composition des échantillons étudiés (% m).

Échantillon	Mg	Zn	Al	Mn
Mg	100,0	-	-	-
ZM21	97,33	1,78	-	0,89
Zn	100,0	-	-	-
Zn-0,5Mg	0,5	99,5	-	-
Zn-1Mg	1,0	99,0	-	-
Zn-0,5Al	-	99,5	0,5	-

3.2. Tests électrochimiques

Chaque échantillon a été préparé avant de leur faire subir les tests d'électrochimies. Les cylindres de métaux reçus ont été coupés à une épaisseur de 4 mm en utilisant une scie à diamant rotative (Isomet 1000 Precision Saw, Buehler, Uzwil, Suisse). Ensuite, chaque échantillon a été poli de façon mécanique à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium de 600, 800 et 1200 (Carbimet 2 Abrasive Paper, Buehler, Uzwil, Suisse).

Les tests de corrosion électrochimique ont été divisés en deux groupes distincts. Le premier comprend le test de potentiel en circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le test de polarisation potentiodynamique. Ces trois tests ont été réalisés successivement avec la même cellule électrochimique à trois électrodes. Les trois électrodes sont les suivants : le métal étudié en tant qu'électrode de travail (WE), deux tiges de graphite comme contre électrode (CE) et une électrode au calomel saturée en KCl (SCE) ($E=+0,241V$ vs ENH) comme électrode de référence (RE). Ces électrodes ont ensuite été branchées à un potentiostat (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, PA, É-U). Chaque test a été fait en triplicata et fut contrôlé à l'aide du logiciel VersaStudio (Princeton Applied Research, PA, É-U). Tous les métaux ont subi les tests d'OCP, d'EIS et de PDP.

Le deuxième groupe comprend seulement le test du bruit électrochimique. Ce test a été fait sur les échantillons de Mg pur, de Zn pur et de Zn-0,5Al. Les électrodes utilisées pour ce test sont différentes de celles du premier groupe. Cette fois, il n'y a pas de CE. La CE est remplacée par une deuxième WE identique à la première. L'électrode de référence ici est une électrode de chlorure d'argent saturée ($E=+0,197V$ vs ENH). Le potentiostat/galvanostat est un modèle PC4/750 (PC4/750, Gamry Instruments, PA, É-U). L'analyse des données a été faite à l'aide d'un analyseur de signal électrochimique (ESA400 Gamry Instruments, PA, É-U). Tous les tests ont été répétés trois fois.

Tous les tests ont été faits dans une solution d'urine artificielle afin de répliquer l'environnement du système urinaire. La totalité des produits utilisés pour la

fabrication de l'urine artificielle a été achetée chez Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, MO, USA). Ces produits sont présentés dans le Tableau 7 [45]. La solution a été ensuite ajustée à 1 L à l'aide d'eau distillée. Le pH de la solution a été ajusté à 6,0 en utilisant une solution de 1 N de NH_4OH et mesuré en utilisant un pH-mètre (Accumet pH meter 25, Fisjer Scientific, NH, É-U).

Tableau 7 : Composition chimique de l'urine artificielle utilisée pour les tests de corrosion électrochimique.

Produit	NaCl	NaH₂PO₄	C₆H₆Na₂O₇	MgSO₄	Na₂SO₄	KCl	CaCl₂	Na₂C₂O₄
Masse (g)	6,17	4,59	0,944	0,463	2,408	4,75	0,638	0,043

Pendant les tests, la solution d'urine a été maintenue à une température de 37 ± 1 °C et elle a été agitée à l'aide d'un bâton magnétique à une vitesse de 70 ± 5 RPM. L'urine artificielle a été choisie au lieu de l'urine naturelle pour permettre l'obtention de résultats reproductibles [46].

3.2.1. Potentiel en circuit ouvert

Les tests OCP ont été faits au début de chacun des tests du premier groupe. Les échantillons ont été installés sur un support vertical scellé à l'aide de joint de caoutchouc pour garder l'échantillon au sec, laissant ainsi une surface de $0,096 \text{ cm}^2$ ($0,35 \text{ cm}$ de diamètre) exposée à la solution d'urine artificielle. La tension entre la WE et la RE a été mesurée sans appliquer de courant externe pendant 3600 s jusqu'à ce que l'équilibre électrochimique soit atteint. Le potentiel qui en résulte se nomme potentiel de corrosion (E_{corr}).

3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Une fois l'équilibre atteint après le premier test, l'EIS est ensuite lancée. Comme elle est considérée comme non destructive [74], ce test est fait avant celui de la PDP. Les paramètres du test d'impédance sont présentés dans le Tableau 8. L'analyse des données est faite en utilisant le logiciel ZSimpWin (Ametek, PA, É-U).

Tableau 8 : Paramètres pour le test de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Fréquence de départ	Fréquence de fin	Amplitude de l'excitation	Potentiel
100 kHz	10 Hz (Mg), 1 Hz (Zn)	10 mV RMS	0 V vs OCP

3.2.3. Polarisation potentiodynamique

Pour ce qui est du test de PDP, la procédure utilisée provient de l'ASTM [58]. Le balayage de potentiel commence à une tension de -0,25 V par rapport à la valeur de E_{corr} et se termine à une tension de +0,6 V encore par rapport à la valeur de E_{corr} obtenue pendant l'OCP. La vitesse de balayage est réglée à 0,6 V/h.

3.2.4. Bruit électrochimique

Comme mentionnés plus haut, les tests de bruit électrochimique ont été faits de façon indépendante sur un autre appareil. La durée des tests du EN était de 48 h et la fréquence d'acquisition des données réglée à 10 Hz. Les deux électrodes de travail furent branchées à un ampèremètre de résistance zéro, en mode ZRA, afin de maintenir la tension de polarisation à 0 V. Le filtre de précision était de 0,1 % et le délai de la précharge de ce filtre fut fixé à 3,7 s. Des valeurs de 1024 pts/block et de 102,4 s/block ont aussi été fixées.

3.3. Analyse de surface

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

Les images prises en microscopie électronique à balayage ont été faites à un grossissement de 50 et 500 à une tension d'accélération de 15 kV. Toutes les images ont été prises à l'aide d'un microscope (Quanta 250 FEI, Hillsboro, OR, USA) après les tests de PDP afin d'observer la morphologie de la surface des échantillons oxydés.

3.3.2. Analyse dispersive en énergie par spectrométrie à rayons X

L'analyse en EDS a été faite sur les échantillons dégradés faisant suite aux tests de PDP. L'appareil utilisé à ces fins (EDAX, Ametek, PA, É-U.) est couplé au SEM. La composition en élément chimique des produits de corrosion a été déterminée à l'aide d'un faisceau d'électrons de 15 kV. Les résultats de ces tests sont ensuite utilisés afin de préciser l'analyse des produits de dégradation lors de l'analyse en XPS.

3.3.3. Spectroscopie de photoélectron X

Afin de peaufiner l'analyse des produits de corrosion, des analyses en XPS ont été faites pour faire suite aux résultats obtenus lors de l'EDS. Ces analyses ont été conduites sur un spectromètre PHI 5600-ci (Physical Electronics, Chanhassen, MN, É-U.). Un neutraliseur a été utilisé pendant la prise de donnée afin de réduire les effets de charge à la surface des métaux. Au départ, un balayage a été fait dans le but de confirmer la présence des éléments chimiques détectés à l'aide de l'EDS. Ce balayage permet aussi de calculer la quantité atomique relative de la présence de chaque élément en surface. Une anode d'aluminium standard (1486,6 eV) a été utilisée à 300 W pour ce test. De plus, le spectre d'émission a été enregistré de 0 à 1400 eV. Chaque test a été répété trois fois.

Suite au balayage réalisé, une analyse en haute résolution a été entamée pour déterminer quels types de liaison chacun des éléments ont formée entre eux. Cela permet d'en apprendre davantage sur la nature des produits de dégradation. Cette fois, l'anode en est une de magnésium (1253,6 eV) utilisé à 300 W. Les éléments suivants ont été étudiés : le carbone (300-280 eV), l'oxygène (545-525 eV), le zinc (1037-1017 eV), le phosphore (147-127 eV), le magnésium (64-44 eV) et l'aluminium (88-68 eV). Le pic d'intensité du carbone 1s a été choisi comme référence à une valeur de 285,0 eV. Encore une fois, chacun des tests a été répété trois fois.