

L'alliage Zn-0,5Al présente une surface assez lisse, avec quelques fissures assez minces et certaines structures pyramidales imposantes ce qui suggèrent une attaque localisée du métal, tel que vu à la Figure 31 e) et f).

## **4.2. Caractérisation de surface**

### **4.2.1. Microscopie électronique à balayage**

Après les tests de polarisation, les surfaces des échantillons de magnésium sont recouvertes par une couche d'oxyde uniforme, mais peu dense, ce qui est indiqué par la présence de plusieurs fissures comme il est possible de voir à la Figure 29 a) et b). La couche d'oxyde du zinc pur est uniforme et dense (Figure 29 c), car elle a tendance à passiver dans les solutions quasi neutres comme l'urine à un pH de 6 [56]. Les deux alliages de Zn-Mg ont une couche d'oxyde non uniforme recouverte de cristaux en forme de fleur. À la Figure 29 d), les cristaux à la surface de Zn-0,5Mg sont plus épais que ceux retrouvés à la Figure 29 e) pour Zn-1Mg. Cette différence peut expliquer la légère différence entre leur vitesse de dégradation respective. Ces cristaux floraux ne sont pas présents à la surface de Zn-0,5Mg, qui présente une couche d'oxyde uniforme et plutôt lisse que l'on voit à la Figure 29 f).

### **4.2.2. Analyse dispersive en énergie par spectrométrie à rayon X**

La composition élémentaire de la couche d'oxyde est d'une importance capitale. Les calculs rénaux et la calcification de l'endoprothèse sont deux problématiques sérieuses qui sont liées à l'implantation de ce genre d'implant. Les produits de dégradation des métaux ne doivent pas avoir d'affinité avec la composition chimique des pierres aux reins, car cela apporterait plus de complication que de soulagement pour le patient. Les pierres aux reins varient grandement dans leur composition chimique, mais quatre types de pierre représentent la majorité des cas de calculs. Il y a les pierres d'oxalate de calcium ( $\text{CaO}_x$ ), les pierres de struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), les pierres de phosphate de calcium (CaP) et les pierres d'acide urique ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ) [102,103]. De ce fait, il est donc important de limiter certains

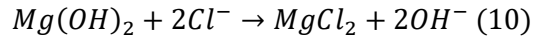
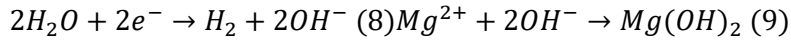
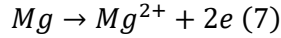
éléments comme l'oxygène, le magnésium, le phosphore et le calcium dans les produits de corrosion des métaux.

La différence notable dans la composition chimique entre les métaux du groupe du Mg et celui du Zn est certainement la présence de calcium sur le magnésium. Comme cela est indiqué au Tableau 11, le groupe du magnésium présente un pourcentage massique de calcium allant de 13 à 15 % à l'intérieur de la couche d'oxyde. La composition générale de la couche d'oxyde sur les échantillons de magnésium est semblable à ce qui a déjà été reporté par d'autres études lors de tests *in vitro* et *in vivo* dans différentes solutions biologiques. Ces produits sont généralement des hydroxydes, des phosphates et des carbonates [49,55,98,104–106].

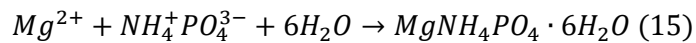
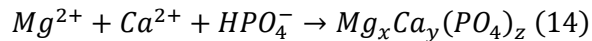
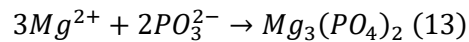
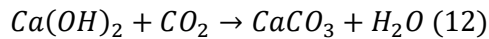
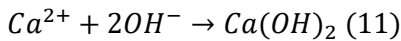
*Tableau 11 : Composition élémentaire des couches d'oxydes par EDS.*

Échantillons	Éléments							
	EDS (m %)	C	O	Mg	P	Ca	Zn	Al
<b>Mg</b>		4,9	50,6	11,9	19,7	13,0	-	-
<b>Mg-2Zn-1Mn</b>		2,3	47,2	13,3	22,1	15,3	-	-
<b>Zn</b>		16,4	17,5	-	8,8	-	57,3	-
<b>Zn-0,5Mg</b>		13,9	11,7	-	7,9	-	66,6	-
<b>Zn-1Mg</b>		22,3	14,2	-	5,6	-	57,9	-
<b>Zn-0,5Al</b>		9,2	6,7	-	4,0	-	65,5	14,6

Ces produits possèdent divers mécanismes de formation. D'abord, il y a la dissolution du magnésium (5) et l'évolution de l'hydrogène (6). S'en suit la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium (7). Cette couche d'hydroxyde est ensuite attaquée par les ions de chlore qui créeront du chlorure de magnésium soluble, ce qui aura comme effet d'augmenter le pH à l'interface de l'électrode en générant des ions d'hydroxydes (8).

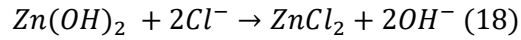
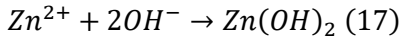
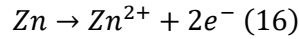


L'augmentation du pH va promouvoir la formation d'autres composés qui ne précipiteraient normalement pas dans l'environnement légèrement acide du système urinaire en utilisant les ions disponibles dans l'urine comme  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $HPO_4^-$  et le  $CO_2$  dissout dans l'urine. Ces composés incluent le carbonate de calcium (9) (10), le phosphate de magnésium (11), du phosphate de calcium contenant du magnésium (12) et même des struvite (16).

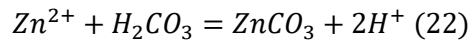
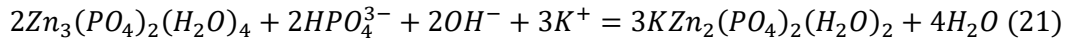
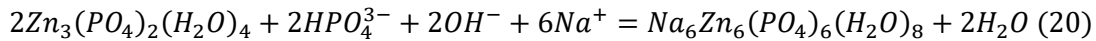
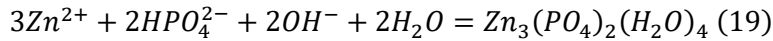


L'EDS montre aussi que le groupe du Zn possède une concentration plus faible d'oxygène et de phosphore, mais une concentration plus forte en carbone. À la différence du magnésium, les échantillons de zinc ne présentent pas de calcium et de magnésium à leur surface et l'échantillon Zn-0,5Al présent environ 15 % d'aluminium en surface. Le groupe du zinc présente donc potentiellement moins d'affinité vis-à-vis la calcification et la formation de pierres. En limitant l'analyse sur les produits en forme de fleur (Figure 29 c), d), e)), l'analyse révèle une concentration importante de zinc et d'oxygène. Encore une fois, la dégradation du zinc a déjà été étudiée dans diverses solutions biologiques à la fois *in vitro* et *in vivo* [57,59,61,107,108]. À notre connaissance, personne ne s'est attardé à la dégradation du zinc et de ses alliages en milieu urologique.

La formation des produits de dégradation du zinc commence de la même façon que le magnésium. C'est-à-dire par la formation d'hydroxyde de zinc, suivi d'une attaque des ions de chlore pour créer du chlorure de zinc soluble.



Par la suite, les ions de zinc réagiront avec les différents ions dans la solution d'urine artificielle pour former plusieurs composés.



En résumé, les produits fabriqués dans une solution d'urine artificielle de chaque échantillon montrent une similitude marquée avec les produits créés dans d'autres environnements biologiques ce qui inclut la formation de simple oxyde de magnésium (MgO) et d'oxyde de zinc (ZnO).

### 4.2.3. Spectroscopie des photoélectrons X

Avec les résultats qualitatifs de l'EDS en mains, une analyse quantitative a été faite avec la XPS. La XPS prend ses mesures dans les premiers nanomètres de la surface, alors que l'EDS va plus en profondeur, cela explique la différence entre les résultats des deux techniques. Ces différences sont plus marquées pour les éléments légers comme l'O et le C, car ces deux éléments sont difficilement détectables avec l'EDS. Les résultats du survol de l'analyse XPS sont présentés dans le Tableau 12.

Tous les métaux testés ont pratiquement les mêmes concentrations d'O et de C. De plus, les métaux du groupe du zinc ne présentent pas de calcium en surface, sauf une infime quantité pour l'alliage Zn-0,5Al. La composition de la couche d'oxyde des différents alliages de zinc varie dans leur concentration de phosphore de 5 % à 19 % et de 10 % à 12 % pour la concentration de Zn. Environ 5 % d'aluminium se trouve aussi à la surface de Zn-0,5Al.

Tableau 12 : Composition élémentaire des couches d'oxydes par XPS.

XPS (at %)	C1s	O1s	Mg2p	P2p	Ca2p	Zn3p2	Al2p
<b>Mg</b>	31 ± 10	40 ± 8	15 ± 2	5 ± 4	9 ± 1	-	-
<b>Mg-2Zn-1Mn</b>	23 ± 3	46 ± 3	14 ± 4	9 ± 12	8 ± 3	-	-
<b>Zn</b>	25 ± 3	45 ± 2	-	18 ± 2	-	12 ± 2	-
<b>Zn-0,5Mg</b>	28 ± 5	42 ± 5	-	19 ± 1	-	11 ± 1	-
<b>Zn-1Mg</b>	31 ± 6	42 ± 2	-	17 ± 3	-	10 ± 2	-
<b>Zn-0,5Al</b>	26 ± 2	44 ± 2	-	9 ± 7	1 ± 1	10 ± 2	5 ± 2

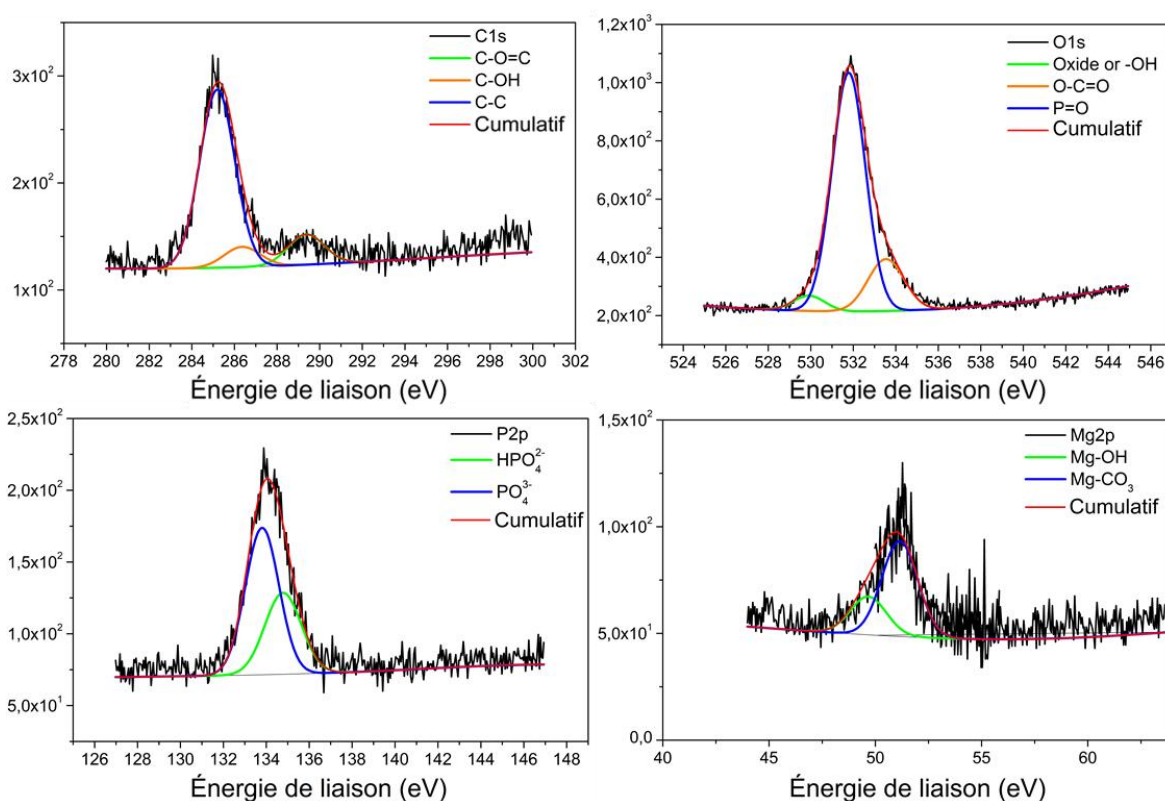


Figure 32 : Déconvolution des spectres XPS en haute résolution du magnésium pur.

Le spectre de haute résolution du magnésium pur, présenté à la Figure 32, montre la déconvolution des spectres C1s, O1s, P2p et Mg2p. Les deux pics du Mg2p sont trouvés à 51,15 eV et 49,66 eV pour le magnésium pur et 51,19 eV et 50,07 eV pour Mg-2Zn-1Mn. Ces pics sont caractéristiques de MgCO<sub>3</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub>, respectivement [109,110]. Pour C1s, trois pics sont détectés, un à 285 eV pour C-

C, 286,6 eV pour C-O(H) [111] et 289,7 eV pour le carbonate [110]. Le spectre O1s montre aussi trois pics à 530,15 eV, 531,70 eV et 533,30 eV. Le pic de ~530 eV est associé avec MgO ou Mg(OH)<sub>2</sub>, le pic de 531,70 eV, lui, est associé avec la double liaison de P=O [112] le pic de 533,30 eV associé avec la liaison O-C=O du CO<sub>3</sub> pour des espèces comme MgCO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub> [113].

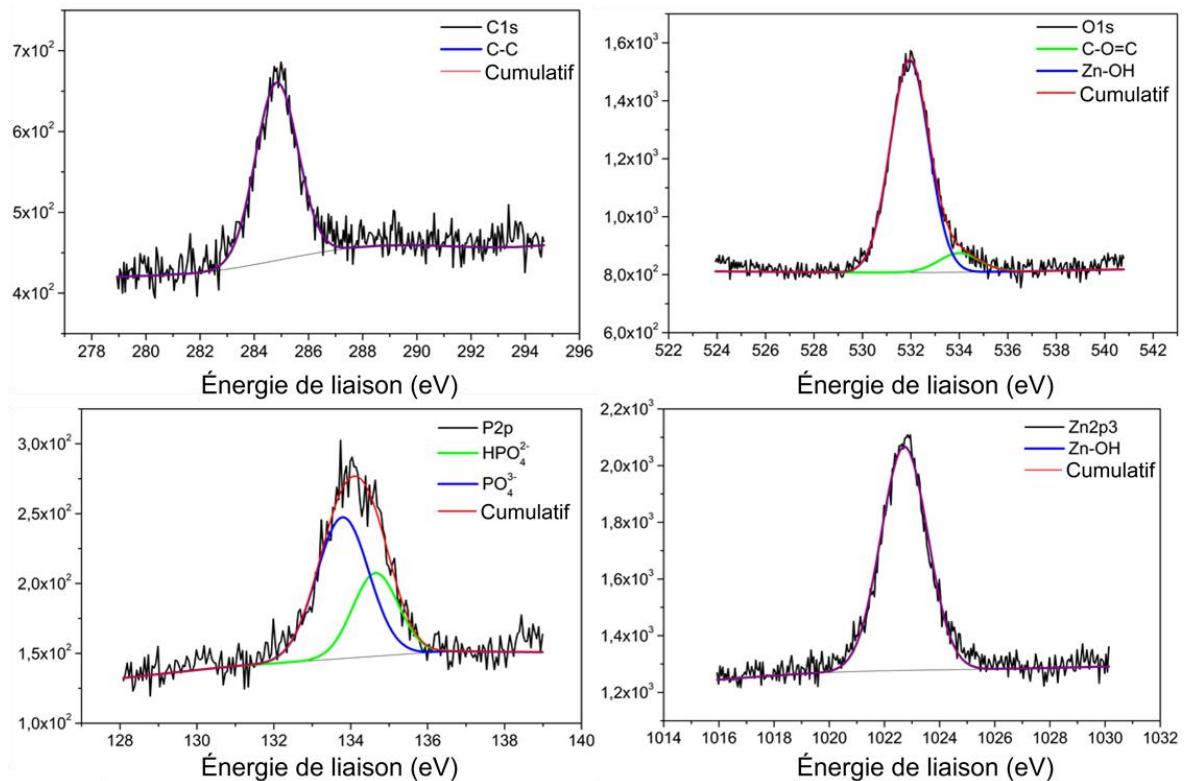


Figure 33 : Déconvolution des spectres XPS en haute résolution du zinc pur.

Pour les différents métaux à base de zinc le spectre d’XPS en haute résolution du zinc pur est montré à titre d’exemple à la Figure 33. C1s varie d’un échantillon à l’autre. Pour le Zn pur et Zn-1Mg, un seul pic est visible pour C-C à 285 eV. Des carbonates sont détectés sur Zn-0,5Mg à 288,60 eV et sur Zn-0,5Al à 289,15 eV. La liaison C-O(H) est présente pour Zn-0,5Al à 286,89 eV [111]. Pour O1s, tous les métaux du groupe de zinc ont un pic à environ 532 eV qui correspond à Zn(OH)<sub>2</sub> [114]. ZnO est présent chez Zn-0,5Al à 529,6 eV [114]. Comme pour Mg et Mg-2Zn-1Mn un pic pour le carbonate est présent dans les environs de 533 eV pour Zn et Zn-1Mg. Pour Zn3p2, Zn et Zn-0,5Al ont un pic unique à 1022,8 eV associé pour Zn(OH)<sub>2</sub> [114]. Celui-ci est aussi présent pour les deux alliages

binaires Zn-Mg. Ces deux alliages ont un autre pic près de 1021 eV, un signe de la formation de ZnO [109].

Al2p de l'alliage Zn-0,5Al montre un seul pic à une énergie de liaison de 74,76 eV pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [115]. La déconvolution du spectre de cet alliage est présentée à la Figure 34.

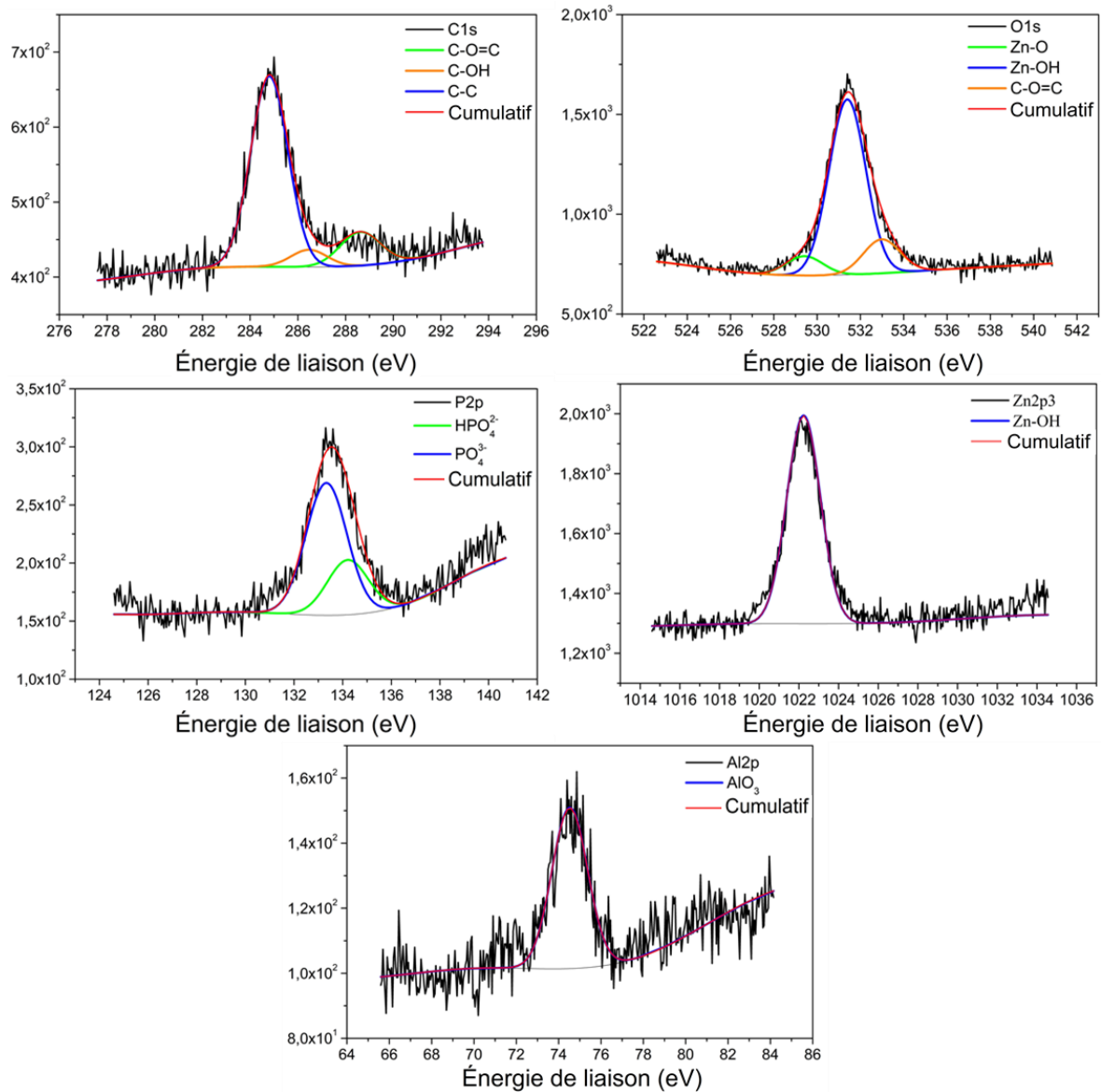


Figure 34 : Déconvolution des spectres XPS en haute résolution de Zn-0,5Al.

Tous les échantillons présentent les mêmes espèces liées au phosphore. Le spectre P2p montre deux pics distincts, le premier varie de 133,47 eV à 134 eV d'un échantillon à l'autre, et le deuxième varie de 134,31 eV à 134,84 eV. Ces deux pics sont associés respectivement à  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  [116].

En général, l'XPS confirme l'hypothèse à propos de la nature des espèces chimiques présentes à la surface des échantillons après corrosion. De plus, il est montré que les alliages de zinc ne montrent pas d'espèce provenant du calcium contrairement aux alliages du groupe du magnésium. Ils sont donc moins susceptibles à la calcification.



## CHAPITRE 5

### 5. Conclusion

#### 5.1. Conclusion

L'étude des mécanismes de dégradation par des méthodes électrochimiques de métaux biodégradables pour leur utilisation dans les voies urinaires a été faite. Les métaux étudiés furent le magnésium pur, le Mg-2Zn-1Mn, le zinc pur, le Zn-0,5Mg, le Zn-1Mg et le Zn-0,5Al. Les objectifs étaient d'une part, évaluer la vitesse de dégradation et son évolution. Pour ce faire, les métaux ont dû subir les tests de polarisation potentiodynamique et du bruit électrochimique. D'une autre part, l'analyse des mécanismes de corrosion et la formation des produits de dégradation ont été évaluées par méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique, par microscopie électronique à balayage, par analyse dispersive en énergie et en spectroscopie des photoélectrons X.

Tant avec le EIS que pour le PDP, les deux groupes de métaux, le Mg et le Zn, possèdent deux comportements bien distincts. Le magnésium et son alliage possèdent une vitesse de dégradation plus élevée et une couche d'oxyde plus épaisse que le groupe du zinc. Le magnésium pur ayant la vitesse la plus rapide, alors que le zinc pur possède la plus lente. Par contre, sur le long terme, en comparant les vitesses de dégradation du Mg, du Zn et du Zn-0,5Al par voie du EN, le Mg devient le métal le plus stable avec la vitesse la plus lente et le Zn-0,5Al devient plus rapide. L'épaisseur de la couche d'oxyde du Mg, sa réactivité importante avec les ions présents dans l'urine et la formation de carbonate et de phosphate semblent en être la cause.

En ce qui a trait au mécanisme de formation des produits de corrosion, tous les métaux présentent une certaine concentration de carbone, d'oxygène et de phosphore. Les échantillons du groupe du magnésium présentent en plus une concentration non négligeable de magnésium et de calcium à leur surface, ce qui