



Avis d'expert



Comité de rédaction : Bonjour Jean, peux-tu en quelques mots te présenter ?

Jean Gerlinger : Tout d'abord, je remercie le comité de rédaction de me donner la possibilité de m'exprimer sur la corrosion. J'ai 50 ans, je suis Professeur à l'Institut Mines Télécom, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Après un diplôme d'ingénieur en Chimie (Toulouse) et une expérience en lycée comme vacataire (Paris), j'obtiens l'agrégation de Sciences-Physiques option Chimie en 2001 (ainsi que le CAPES). Je débute une thèse que je conclus en 2005. Enfin, je voudrais évoquer mes expériences internationales qui sont de grandes richesses autant professionnelles que personnelles utiles tous les jours (USA, Afrique du Sud, Russie,...).

Comité de rédaction : Pour toi, qu'est-ce que la corrosion ?

Jean Gerlinger : Je travaille pour l'École des Mines, également pour l'industrie entre autres. J'ai travaillé pour une compagnie qui historiquement, au sein de l'École des Mines, est fabricant d'implants orthopédiques. J'ai rencontré de nombreux cas de corrosion d'implants qui ne m'ont pas été décrits durant les cours. Mais au final, la corrosion est la rouille. Le travail du chercheur en corrosion est de comprendre le rôle de tous les facteurs, c'est-à-dire le chemin complet, qui a amené un métal à la rouille voire rien... Le fait de travailler dans les implants rajoute tous les aspects de biocompatibilité.

Comité de rédaction : Peux-tu nous expliquer brièvement les principes fondamentaux de la corrosion ?

Jean Gerlinger : Lors du développement de la corrosion, deux grands principes coexistent. Il s'agit des principes thermodynamique et cinétique.

Tout d'abord (principe thermodynamique), la stabilité d'une réaction chimique entre deux espèces chimiques est donnée par son potentiel d'oxydoréduction qui découle de la constante de réaction chimique, exprimé en volt. Par convention, le potentiel E° d'une espèce chimique est mesuré par rapport à une électrode dite de référence de potentiel nul. Pour les intéressés, Marcel Pourbaix a proposé, dans les années 60, une échelle de potentiels standards des métaux. Grossièrement, plus E° est positif, plus l'élément chimique sera considéré comme passif (ou noble). L'or en est le parfait exemple et il faut savoir que les égyptiens l'utilisaient déjà comme matériaux d'ornement des pharaons. Par opposition, plus E° sera négatif, plus l'élément chimique sera réactif et sujet à développer de la corrosion. Au plus négatif des potentiels d'oxydo-réduction, le lithium occupe la dernière place de cette échelle et est très utilisé pour la fabrication des batteries de voiture. Pour vous, en tant que pharmaciens, gardez en tête que les éléments métalliques suivants sont considérés comme nobles – Or, Platine, Argent – et que les éléments métalliques suivants seront plus susceptibles de se corroder – Nickel, Fer, Chrome, Zinc et Aluminium. Ensuite (principe cinétique), comme dans tous les processus chimiques, la cinétique (ou vitesse) d'une réaction chimique est associée à cette composante thermodynamique. La cinétique d'une réaction



chimique correspond au taux de production ou de disparition d'une espèce chimique (tout dépend bien évidemment de ce qu'on choisit de suivre ou de mesurer, de doser ou de quantifier). Il convient de considérer l'arrachement d'un électron, dans un solvant (l'eau), pour donner un ion positif et un électron qui sera ensuite dans le métal. Les électrons arrachés dépendent de l'élément chimique considéré. Ces principes, je sais, complexes découlent de l'atomistique, une science difficile à enseigner mais qui donne des principes d'évolution des structures atomiques à toute épreuve. L'énergie, ΔG^* , représente l'énergie qu'il faut dépenser pour arracher un électron. Une fois que cette énergie est dépensée pour arracher un électron, le long du chemin réactionnel, l'ion correspondant est alors formé. La cinétique de formation de cet ion correspond à la vitesse d'arrachement de l'électron dans le métal. Les processus ne sont pas réversibles car ils sont élémentaires. La difficulté de ces processus cinétiques est de déterminer les processus élémentaires qui mettent en jeu le plus souvent des électrons. À chaque étape, il est donc possible de calculer le travail dépensé, l'énergie, en utilisant l'équation de Nernst.

Ainsi, l'association de ces principes conduira à la mise en place du processus de corrosion propre aux métaux, différent selon le type d'élément métallique et variable selon la nature du produit fini associé à ces éléments métalliques et selon l'environnement dans lequel il se trouve.

Comité de rédaction : Quels sont les moyens utilisés par les industriels pour faire face au développement de la corrosion ?

Jean Geringer : Avant de penser aux moyens utilisés pour limiter le développement de la corrosion, il convient avant tout d'appréhender l'état de surface d'un métal. D'après Kapsa, un de mes mentors, la surface d'un métal est divisée en partie d'une couche de contamination de l'ordre du nanomètre, d'une couche d'oxydes également de quelques nanomètres, d'une couche de Beilby de quelques micromètres, d'une couche matériau écroui et du matériau brut. Un matériau brut, tel qu'un acier inoxydable, a une composition classique composée de Chrome, de Nickel, de Molybdène, etc... Lors d'une étape de traitement de surface, une modification du matériau brut a lieu. Cette transformation a lieu néanmoins si des contraintes de relaxation, à l'origine d'un écrouissage, se produisent. C'est l'image qui est donnée avec Cétautomatix, le maréchal ferrant du village dans les aventures de Astérix et Obélix, qui frappe à l'aide d'un marteau les éléments métalliques à chaud pour écrouir cet alliage et le renforcer par les contraintes internes qui existeront alors dans l'alliage. Ce procédé ancestral, de martelage régulier, est toujours utilisé dans les forges actuelles. La couche de Beilby quant à elle assure la liaison entre la couche d'oxydes (plus importantes propriétés mécaniques par rapport au métal même écroui) et ce matériau écroui qui est renforcé. Enfin, la couche d'oxydes est importante car elle permet de protéger le métal de toute réaction d'oxydation, de toute réaction de corrosion. Il est alors facile de comprendre que tout événement qui conduirait à endommager cette couche d'oxydes est néfaste pour les propriétés mécaniques du métal. Il s'agit notamment des frottements et/ou des chocs. Dans votre communauté, l'exemple des ancillaires qui présentent une durée de vie très courte est maintenant bien expliqué. Cette diminution de la durée de vie est expliquée simplement par des conditions de transport inadaptées, dans des camionnettes, sur une route de montagne et à vive allure. Les chocs engendrés entre les ancillaires et les containers en métal entraînent alors à de nombreux endroits la dégradation de la couche d'oxydes qui protégeait nativement les ancillaires. Cette dégradation involontaire de la couche d'oxyde des métaux a permis de comprendre le phénomène et a permis de prolonger la durée de vie des ancillaires de quelques jours à quelques mois.

Comité de rédaction : Quels sont les principaux alliages utilisés en santé ?

Jean Geringer : Les trois principaux alliages utilisés en santé sont : (i) l'acier inoxydable 316L ; (ii) l'alliage de cobalt chrome molybdène (Co-Cr-Mo) et (iii) les alliages de titane.

L'acier inoxydable couramment cité et utilisé pour la réalisation de dispositifs médicaux implantables est de type 316 L. Cette terminologie ne devrait pas être utilisée car elle fait référence à une norme applicable



aux États Unis. En Europe, l'alliage le plus proche renvoie à la référence X2CrNiMo 17-22 répondant à la composition suivante : Carbone 0,02 %, Fer 62 %, Nickel 10,5-13 %, Molybdène 2-3 %, Chrome 16-18 %. La présence de moins de 2 % de Carbone et plus de 12 % (10,5 % parfois) de Chrome caractérise un acier inoxydable. Ces aciers inoxydables sont, selon leurs compositions et indications, coulés, forgés et usinés. Il faut bien savoir que le choix de ces matériaux est conditionné par leurs propriétés mécaniques attendues qui dépendent des contraintes subies. D'après Milman, chaque métal est caractérisé par une courbe contrainte/déformation. Pour faire simple, pour les faibles allongements (faibles contraintes), la courbe est une droite qui correspond à la déformation élastique du matériau. Toute l'énergie emmagasinée par le matériau est redonnée à l'extérieur (pour une compression par exemple). Le matériau ne subit ainsi aucune déformation rémanente défini sous le terme d'élasticité pour les matériaux. On cherchera alors à utiliser tout matériau métallique dans ce domaine pour permettre la plus grande durée de vie. Néanmoins, par la suite, cette courbe rentre dans une zone qui est communément appelé le domaine plastique. Au-delà de cette zone de déformation plastique, lorsque le matériau est sollicité en traction par exemple, il subit des transformations irréversibles qui se manifestent par des glissements de dislocations à l'origine de la corrosion. Par exemple, la limite d'élasticité d'un acier inoxydable 316L est d'environ 500 MPa, ce qui est faible pour un métal. Les traitements mécaniques tels que l'écroutissage vont pouvoir augmenter cette valeur. Un acier de très bonne qualité peut atteindre jusqu'à 1 GPa.

Concernant les alliages de cobalt chrome molybdène, ceux-ci sont composés en majorité de chrome et de cobalt avec des pourcentages variables d'autres composés minoritaires tels que le molybdène, le nickel, le tungstène. Ils sont tous inoxydables par définition et les proportions de chacun des constituants dépendent des produits disponibles dans l'industrie et de leurs propriétés mécaniques. Il est extrêmement difficile de comparer les alliages entre eux et le terme générique alliage Chrome-Cobalt utilisé très couramment par les cliniciens doit être proscrit (Cobalt Chrome Molybdène). Ces matériaux présentent des avantages par rapport aux aciers inoxydables. Ainsi, ils présentent une radio-opacité supérieure et des propriétés mécaniques supérieures à masse identique.

Le titane, quant à lui est un matériau non ferreux particulièrement utilisé en orthopédie mais également en cardiologie. Les alliages de Titane possèdent eux des propriétés mécaniques beaucoup plus intéressantes que le titane pur. L'alliage Ti-6Al-4V est le seul à être utilisé pour la réalisation d'implants orthopédiques. Sa composition fait appel au Titane à hauteur de 90 %, à l'Aluminium 6 % et au Vanadium 4 %. Ses propriétés mécaniques sont particulièrement intéressantes (limite d'élasticité supérieure à celle du titane pur associé à une meilleure résistance à la traction). Les alliages nickel/titane (nitinol) sont des matériaux qui présentent des propriétés dites super-élastiques, mises à profit pour réaliser des dispositifs médicaux à mémoire de forme. En dessous d'une température critique, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles d'élasticité qui sont mises à profit pour réaliser par exemple des endoprothèses auto-expansibles.

Comité de rédaction : Comment se traduit le développement de ces phénomènes de corrosion chez des patients pris en charge en chirurgie orthopédique ?

Jean Geringer : Si nous prenons l'exemple d'une prothèse totale de hanche (PTH), le col fémoral peut être « fixé » sur la tige fémorale. Il est ainsi probable que des zones occluses métalliques vont contenir du sang. Cette situation peut être propice au développement de corrosion localisée, notamment un alliage de titane est particulièrement concerné car son film passif est considéré comme plus « fragile » que celui d'un acier inoxydable. Il est néanmoins entendu qu'une tige en titane ou en alliage de titane est mieux tolérée par le corps humain au regard de sa meilleure biocompatibilité.

Les alliages constitutifs d'une PTH évoluent au cours du temps au sein de la prothèse. En effet, les matériaux comme le col fémoral et la tête d'une prothèse sont soumis à des micro-frottements dans un environnement liquide (ex : mouvements de fretting-corrosion). Ces derniers produisent des débris d'usure qui sont principalement des oxydes, non physiologiquement présents au sein d'un organisme humain. Leur présence peut entraîner des réactions d'inflammation au niveau local. Le niveau d'inflammation



est dépendant du patient. Ces réactions d'inflammation peuvent être à l'origine de descellements voire de rupture prothétique dans certains cas, souvent sous-évalués.

Comité de rédaction : Quels sont les processus physiologiques qui peuvent favoriser l'apparition de la corrosion chez nos patients ?

Jean Geringer : La réponse à cette question est complexe et présente une variation en fonction des tissus concernés mais également en fonction des patients. Nous pouvons citer deux éléments physiologiques qui peuvent influencer les phénomènes de corrosion des dispositifs médicaux implantables : l'impédance des tissus c'est-à-dire leur capacité à démontrer une résistance face au passage du courant, et la concentration en électrolytes des fluides présents dans le tissu en question. L'impédance des tissus dépend entre autres de leur taille mais également de l'état de santé du patient qui devra être pris en compte dans sa globalité. Ainsi, en fonction des médicaments ou de son régime alimentaire, l'impédance d'un tissu (comme le foie par exemple) pourra varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction du patient.

En ce qui concerne la concentration en électrolytes, il faut retenir que plus le fluide environnant du tissu en contiendra plus l'implant métallique présent sera sujet potentiellement à la corrosion.

Les processus physiologiques entrant en jeu sont éminemment complexes et il est donc très difficile de prédire la durée de vie d'un implant métallique et notamment une PTH. Tout se passe bien, dans la plupart des cas, durant une quinzaine d'années. Cette échéance a été atteinte grâce à l'amélioration des matériaux et des traitements de surface. Vous avez compris néanmoins qu'il reste de très nombreuses conditions favorisant ce processus de corrosion, que celles-ci sont particulièrement difficiles à appréhender, conduisant à une sous-estimation de ce phénomène de corrosion dans la « vraie vie » du corps humain.

Comité de rédaction : Merci Jean d'avoir pris le temps de répondre à nos questions.