

Stérilisation et re-stérilisation : quelle influence sur la surface des instruments ?

Une petite introduction à la science
des matériaux avec une attention
particulière pour le matériel médical

Stérilisation et re-stérilisation : quelle influence sur la surface des instruments ?

Vue d'ensemble: les différentes classes des matériaux

Corrosion – une petite répétition

Caractéristiques structurelles:

Structure (poly-)cristalline

Couche d'oxyde (protectrice)

Joints de grains et corrosion par piqûres

Classification des matériaux

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

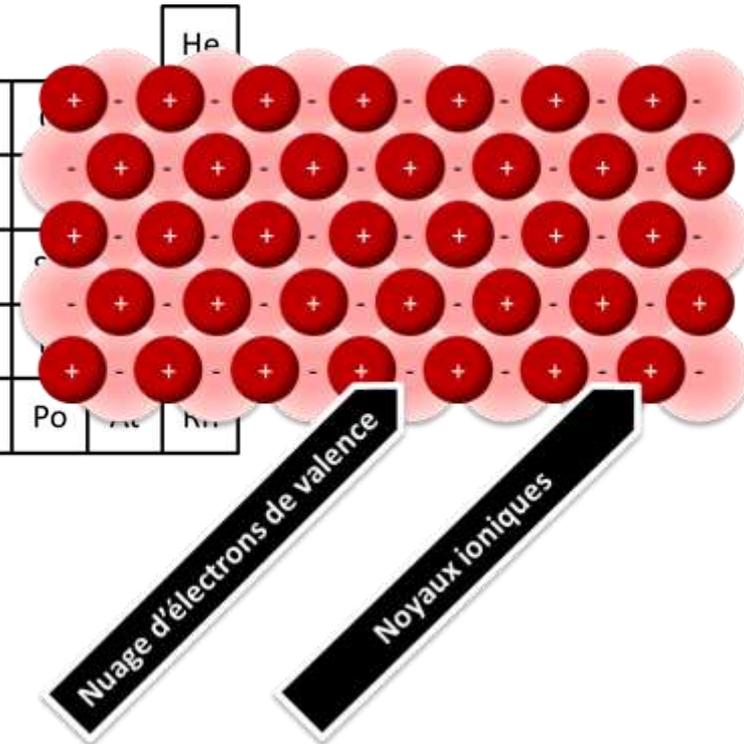
Les matériaux solides sont répartis en trois grands groupes : les métaux, les céramiques et les polymères. Une telle répartition repose essentiellement sur la structure atomique et la composition chimique de ces solides. La plupart des matériaux appartiennent à l'un de ces trois groupes, mais il existe aussi des matériaux dits intermédiaires.

Voici un bref aperçu du groupe de métaux et de leurs caractéristiques principales.

Les éléments verts sont les éléments typiques de chaque classe de matériaux et importants pour les instruments médicaux. Les éléments verts clairs sont moins fréquents que les éléments verts foncés.

Métaux

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Les matériaux métalliques résultent de l'association de divers métaux. Ils renferment un grand nombre d'électrons délocalisés, c'est-à-dire des électrons qui ne sont pas liés à un atome particulier. De nombreuses propriétés des métaux sont directement attribuables à la présence de ces électrons. Les métaux constituent d'excellents conducteurs d'électricité et de chaleur. Toutefois, ils ne transmettent pas la lumière visible. C'est pourquoi une surface métallique polie présente

une apparence brillante ou lustrée. Vous voyez dans le système périodique quels sont les éléments les plus importants pour nous. Les éléments métalliques sont tous alignés. Les éléments d'alliage, l'aluminium et le carbone sont les exceptions ici. Les métaux précieux, l'or, l'argent et le platine sont des voisins sur le tableau périodique, ce qui se reflète par leurs propriétés similaires.

Corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs:

- La composition chimique et la microstructure du métal
- La composition chimique de l'environnement
- Les paramètres physiques, par exemple la température, l'irradiation, etc
- Les sollicitations mécaniques, par exemples les contraintes

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus.

Cependant, on rencontre régulièrement certain types de corrosion. La classification la plus utilisée a huit catégories. Je vais montrer des exemples tirés de deux catégories :

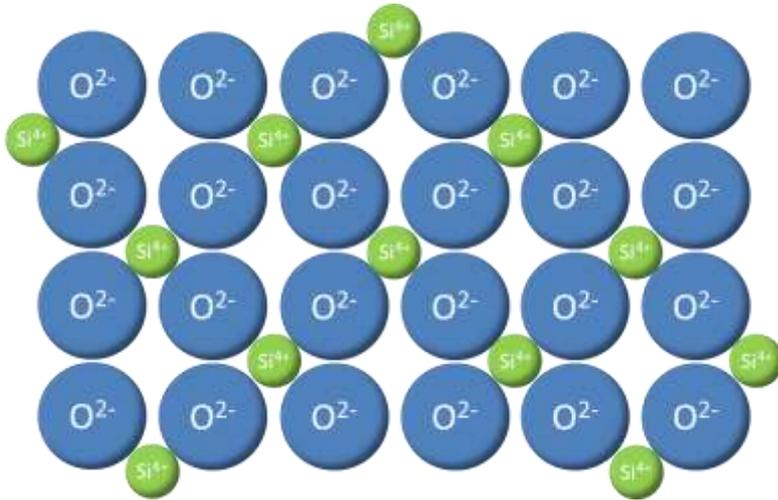
- La corrosion par piqûres qui est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un mince film d'oxyde
- La corrosion intergranulaire qui est une attaque sélective aux joints de grains

Finalement, pour l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.

La stérilisation est une dégradation d'un organisme vivant suite à sa mort par réaction chimique avec l'environnement. Les liaisons chimiques sont rompues dans les molécules vivantes et à travers cela la stérilité est atteinte.

Microstructure

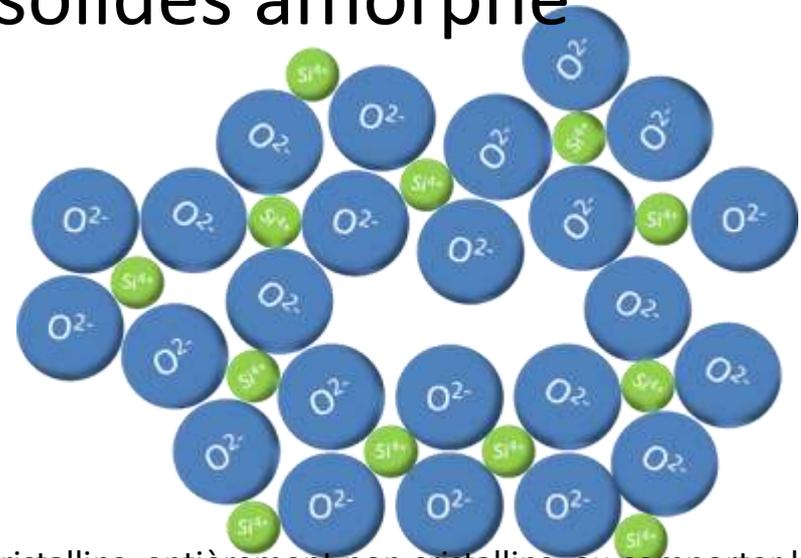
Solides cristallins – solides amorphe



Les éléments chimiques et les liaisons entre eux déterminent les propriétés de base telles que la conductivité électrique des métaux. Pour l'expression des propriétés individuelles, la microstructure est responsable.

Une caractéristique de la microstructure est la cristallinité.

Les métaux forment généralement des solides cristallins. Par contre, seuls certains matériaux céramiques sont cristallins, alors que d'autres, tels le verre inorganique sous toutes ses formes, sont amorphes. Les polymères peuvent être entièrement



cristallins, entièrement non cristallins, ou comporter les deux structures.

Pour un atome: quelle est la différence entre sa situation dans le réseau cristallin et dans le milieu d'un verre?

La structure cristalline est toujours plus dense, donc un atome à l'intérieur d'un cristal a une l'énergie minimum.

Un verre, par exemple utilisé pour les fenêtres, ne va pas cristalliser, parce que les atomes devront se réorganiser, et ces processus nécessaires à la température ambiante sont extrêmement lents.

Microstructure

Couche d'oxyde (protectrice)

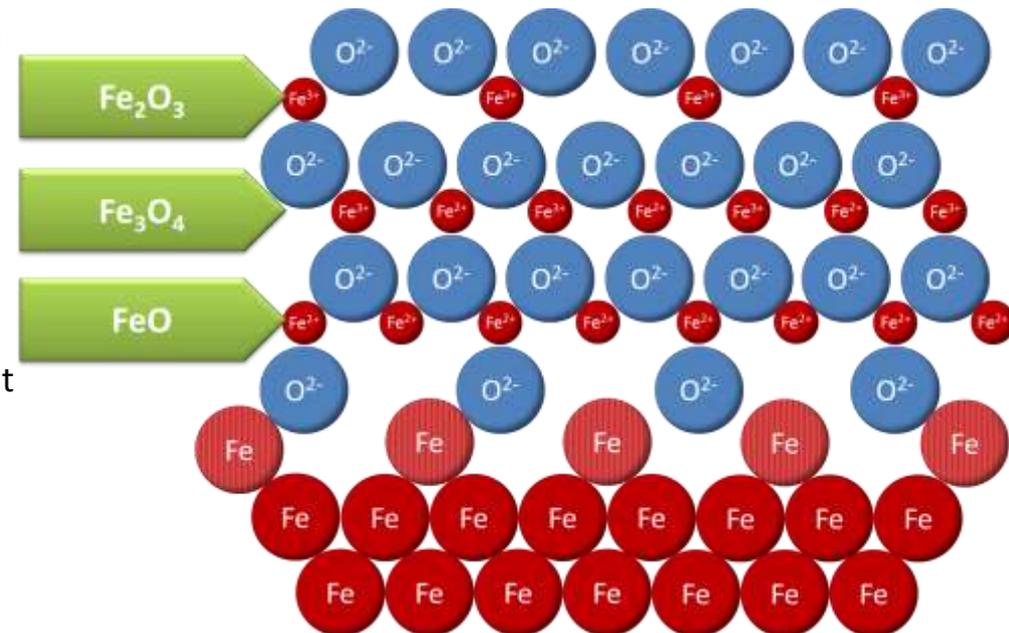
L'oxydation des alliages métalliques est également possible dans des atmosphères gazeuses telles que l'air, où se forme alors une croûte ou une couche d'oxyde à la surface du métal. On donne à ce phénomène le nom de corrosion sèche. Ce qui suit porte sur les mécanismes possibles de ce type de corrosion, les variétés de couches d'oxyde qui peuvent se former et la cinétique de la formation de l'oxyde.

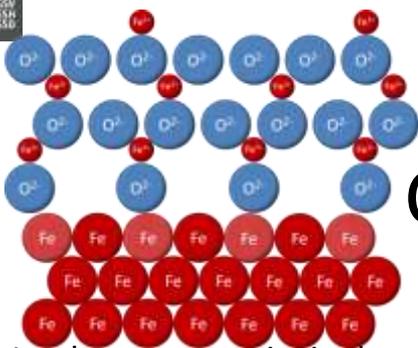
Un rapide coup d'œil au schéma montre que l'essentiel de l'étape d'oxydation est la diffusion des ions de fer chargés. L'ion d'oxygène est beaucoup trop large pour pénétrer dans le réseau cristallin du fer.

Quand un atome de fer diffuse à partir du métal vers la couche d'oxyde, il laisse un espace dans le réseau cristallin du métal. C'est la principale raison de la délamination des couches d'oxyde lorsque celles-ci sont de plus en plus épais ses.

L'épaisseur est toujours faible, lorsque les ions métalliques diffusent lentement dans la couche d'oxyde.

Ces couches d'oxyde ont souvent une structure complexe. Sur du fer chauffé à 500 °C, il s'en forme une à trois couches : directement sur la surface métallique une couche épaisse de FeO, au-dessus une couche de Fe₃O₄ et complètement à l'extérieur, du Fe₂O₃.





Microstructure

Couche d'oxyde (protectrice)

Le chrome est principalement situé dans la couche de FeO et à la frontière du métal. De tels oxydes avec deux cations dans leur structure cristalline au lieu d'un cation métallique sont très résistants chimiquement et thermiquement très stables. Leur réseau cristallin avec ses distances atomiques s'adapte beaucoup mieux à l'acier que celui de la rouille commune. C'est exactement ce qui fait une bonne couche d'oxyde protectrice.

En termes de chiffres, cela peut être exprimé par l'énergie de Gibbs. Elle est négative, parce que l'énergie des atomes non liés dans un gaz est définie comme nulle. Le schéma en droite montre quelques exemples des enthalpies de formation en fonction de la température.

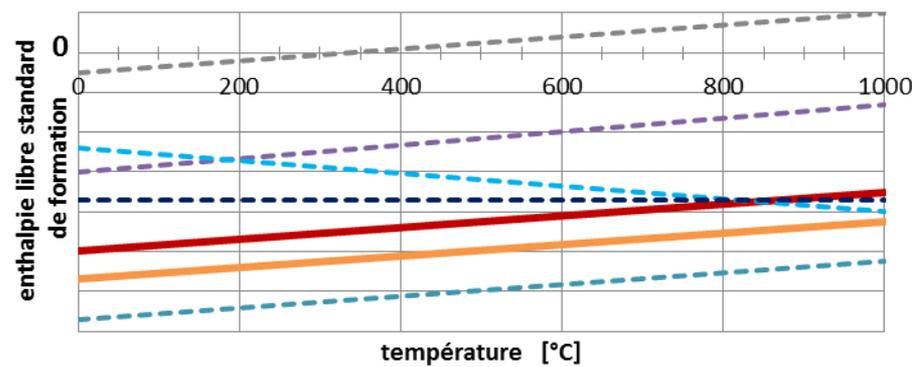
L'énergie de Gibbs pour la formation de Fe₂O₃ est de -742 kJ par mole, pour le Cr₂O₃ de -1058 kJ par mole, mais pour le Cr₂FeO₄ elle est de -1344 kJ par mole, donc la couche d'oxyde sur un alliage chrome-fer est plus résistante.

À propos : l'épaisseur de cette couche d'oxyde est

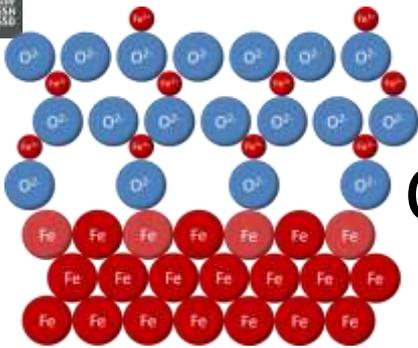
habituellement de 2 à 3 nm et généralement inférieure à 20 nm.

En bref, l'épaisseur ne fait pas plus de 100 rangées d'atome.

A titre de comparaison : sur la surface d'un aluminium anodisé pour une utilisation à l'extérieur, on crée une couche d'oxyde qui est épaisse de 25 microns. C'est seulement de cette manière qu'il est assuré que les ions, en particulier le chlorure, ne peuvent pas atteindre la surface du métal.



--- Ag₂O (s) --- CuO (s) — FeO (s)
— 1/3 Cr₂O₃ (s) - - - 1/3 Al₂O₃ (s) - - - CO (g)
- - - 1/2 CO₂ (g)



Microstructure

Couche d'oxyde (protectrice)

Pour augmenter la résistance mécanique, une certaine quantité de carbone doit être présente dans l'acier. Fondamentalement, plus il y a de carbone, plus l'acier peut être résistant.

Mais à environ 0,03% de carbone, la résistance contre la corrosion est déjà affectée négativement.

Le carbone forme avec le chrome un carbure de chrome. Un gramme de carbone peut lier 6 à 20 fois la quantité de chrome. Donc, on doit maintenir de façon très précise la teneur en carbone dans les acier inoxydable.

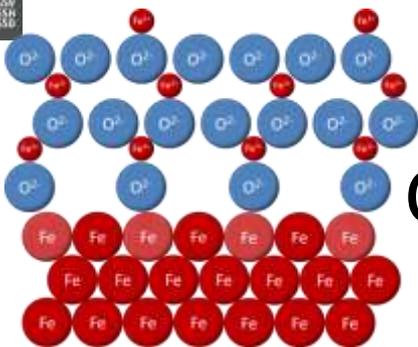
En l'absence de piqûres, même dans l'eau de mer ou dans la solution de Ringer la corrosion est très lente, entre 0,15 et 15 microns par an.

Alors, quelles sont les causes de la formation des piqûres?

Nous savons tous que dans un environnement qui ne contient pas d'ions ou de molécules agressives, il n'y a pas de corrosion. Par conséquent, il est trivial de

souligner que nos instruments devraient être aussi protégés que possible contre des milieux corrosifs. Le plus grand soin est nécessaire, en particulier dans le traitement après le nettoyage et avant la stérilisation.

Auparavant, j'ai dit qu'une couche d'oxyde contenant du chrome et du fer est particulièrement stable. En plus de la composition chimique et de l'épaisseur, il existe d'autres caractéristiques importantes.



Microstructure

Couche d'oxyde (protectrice)

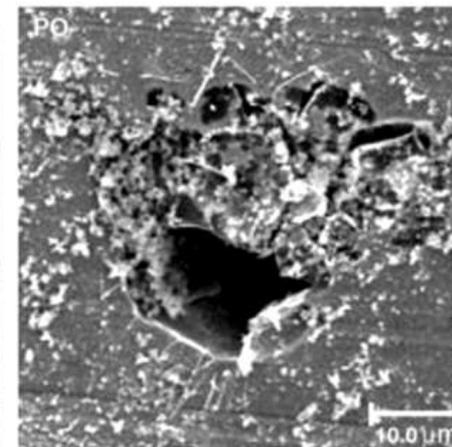
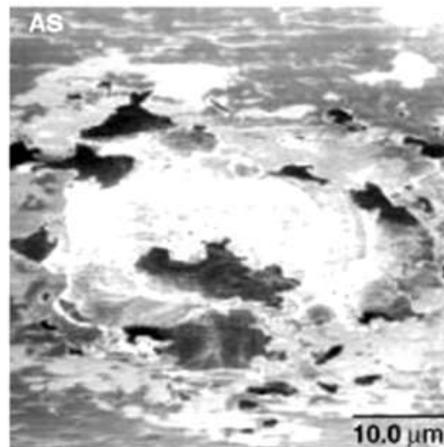
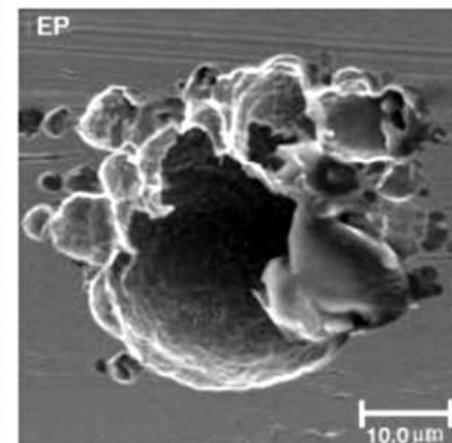
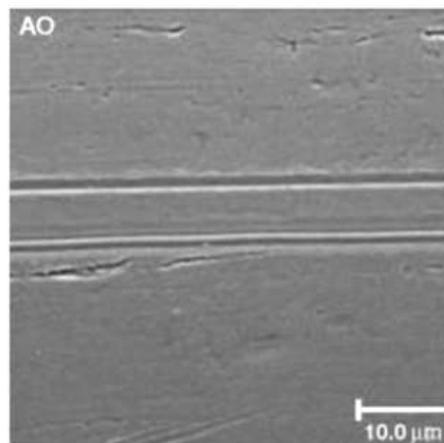
La structure, on parle aussi de la morphologie est particulièrement importante. Je vais vous montrer un exemple :

Les scientifiques ont produit sur des fils identiques différentes couches d'oxyde. D'une part, ils ont utilisé des méthodes éprouvées et d'autre part, une nouvelle méthode. Ce nouveau procédé conduit à une couche qui n'a pas de structure cristalline.

Alors que les scientifiques ont examiné sa résistance contre la corrosion, ils ont constaté que cette couche était beaucoup plus stable et qu'il n'y avait pas de formation de piqûres.

Sur l'image, vous voyez en haut à gauche une couche amorphe et à côté, d'autres couches qui montrent la formation de piqûres.

Les auteurs indiquent comment, avec leur procédé, la formation d'oxyde sur la surface est plus rapide, afin qu'aucun cristal d'oxyde ne se forme, mais à la place une couche d'oxyde désordonnée avec une teneur élevée en chrome.



Microstructure

Joints de grains

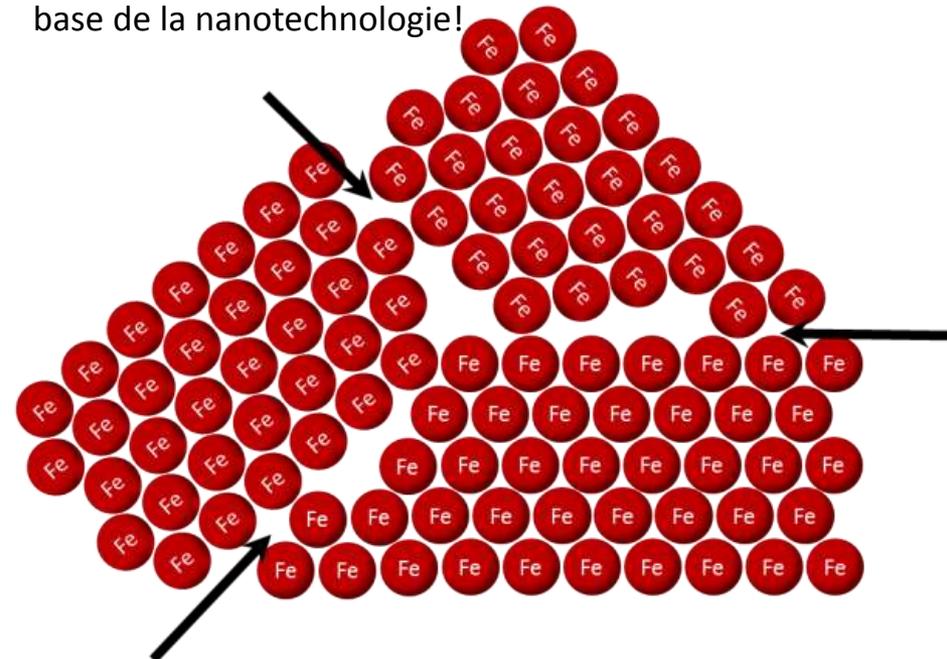
Dans les matériaux polycristallin, un joint de grains est une surface d'accolement entre deux petits cristaux (ou grains) ayant des orientations cristallographiques différentes. Un joint, dont l'épaisseur n'est que de quelques distances interatomiques, est une disparité entre l'orientation cristallographique d'un grain et celle d'un grain adjacent.

Durant la solidification de l'acier, les cristaux se forment et grandissent dans la masse fondue. Des éléments tels que le soufre, qui sont présent en tant que très petites impuretés, ne peuvent pas être intégrés au réseau cristallin de l'acier. Ainsi, nous trouvons le soufre, avec d'autres impuretés, où la masse fondue se solidifie en dernier. Ce sont, lorsque la solidification est terminée, les joints des grains.

Près d'un joint de grains, les liaisons entre les atomes sont moins régulières; les angles de liaison chimique, par exemple, sont plus grands. Par conséquent, une énergie interfaciale est associée à chaque joint de grains. La valeur de cette énergie dépend du degré de désorientation; elle est plus grande pour les joints à

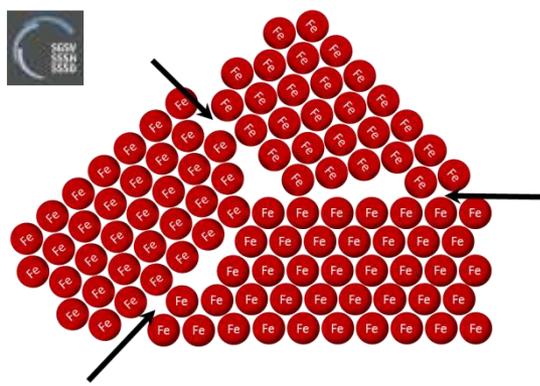
forte angularité. Il s'ensuit que, du point de vue chimique, les joints de grains sont plus réactifs que les grains. Toujours à cause de cette énergie, les atomes d'impureté se fixent de préférence dans les joints de grains.

On peut dire en simplifié, que les joints des grains dans un matériau polycristallin se comportent différemment que à l'intérieur des grains. Cette différence est à la base de la nanotechnologie!



Microstructure

Joints de grains



À droite, vous voyez une micrographie d'un acier inoxydable austénitique. Les grains sont environ 100 microns. Sur la micrographie, vous voyez une présentation schématique qui montre un problème: la concentration des éléments d'alliage dans les joints des grains est appauvrie. Dans ce cas, le carbone précipite le long des joints de grains.

Dans les aciers à haute teneur en chrome, les précipités de carbure de chrome se forment quand la température est trop haute. Le Chrome aux joints de grains devient «épuisé» et diminue la résistance à la corrosion des aciers.



Microstructure

Corrosion par piqûres

Même si la teneur en carbone est très faible dans l'acier après la fabrication, de la corrosion par piqûres peut se produire. La formation de piqûres, ou alors la dissolution localisée de la couche d'oxyde sur une surface d'un métal peut commencer dans certains environnements agressifs. C'est l'un des modes de défaillance les plus courants et catastrophiques des structures en acier inoxydable, et aussi des instruments chirurgicaux. Les piqûres sont décrites comme un processus aléatoire, sporadique et stochastique et la prévision du moment et du lieu d'une telle défaillance est toujours extrêmement difficile.

Les aciers contiennent toujours de faibles quantités de soufre qui forment des précipités de sulfures avec certains éléments d'alliage. Très probablement, la grande majorité des piqûres sont adjacentes à cette seconde phase. Les changements chimiques dans et autour des sulfures ont pour résultat la formation de puits ou de cratères. Les scientifiques utilisent pour détecter ces inclusions la spectroscopie de masse des ions secondaires avec une résolution nanométrique. On

a montré une réduction significative du taux de chrome par rapport au fer dans la matrice de l'acier autour de particules de sulfure (MnS). Ces zones appauvries en chrome sont sujettes à une corrosion rapide qui cause de la corrosion par piqûres.

Le schéma ci-dessous montre l'appauvrissement du chrome en fonction de la distance à partir de l'inclusion de sulfure. Les scientifiques ont pu le mesurer à plusieurs reprises de cette façon.

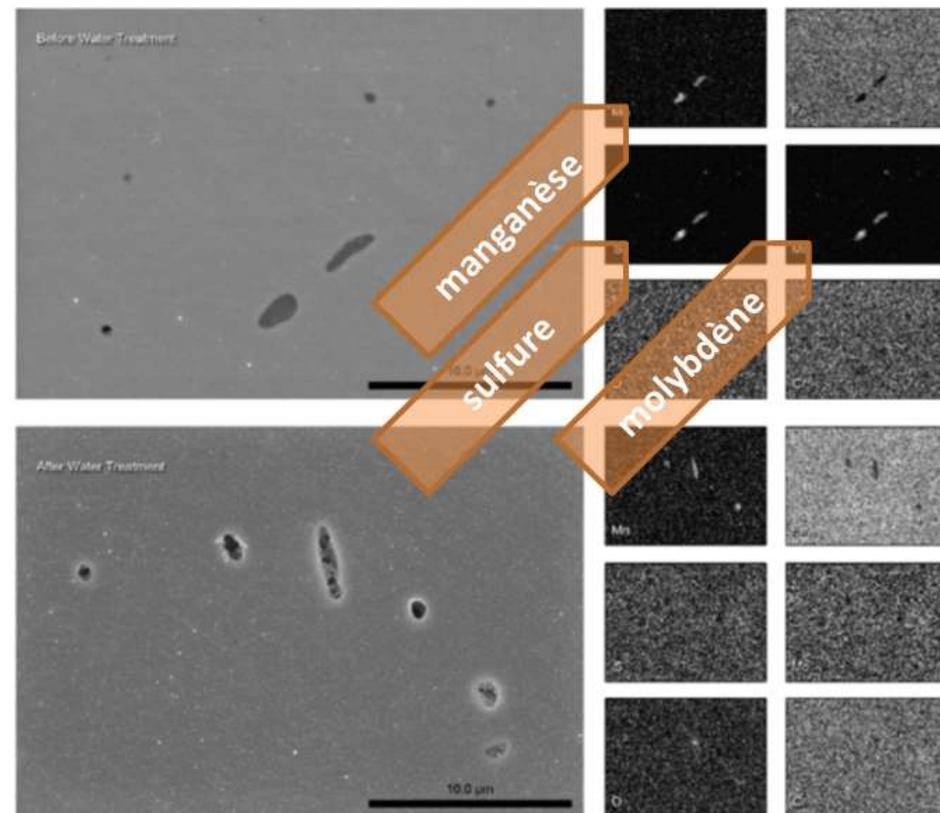


Microstructure

Corrosion par piqûres

C'est peut-être une solution: Après le polissage mécanique, certains scientifiques canadiens ont immergé un acier inoxydable à 90 °C dans l'eau extra pure. Sur les surfaces non traitées, ils ont trouvé du MnS. Après quelques heures dans l'eau, ces MnS avaient disparu. Et l'essai de corrosion dans une solution saline a montré une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres.

Vous voyez sur les photos en haut un échantillon non traité. L'analyse par éléments montre clairement le manganèse, le molybdène et le soufre. Sur les photos en bas vous pouvez voir à gauche les puits et à droite l'analyse par éléments. Ils ne montrent pas de signal. Cependant, vous pouvez voir immédiatement un inconvénient, : la surface n'est pas parfaitement lisse. A l'endroit où il y avait des précipités il y a maintenant des trous.



Conclusions

Il y a 100 ans un acier inoxydable a été fabriqué pour la première fois. Dans l'ensemble, nous savons maintenant très bien quels éléments d'alliage dans un environnement corrosif augmentent la résistance et quels éléments d'alliage dégradent la résistance à la corrosion.

L'interaction entre la composition chimique, le procédé de fabrication et les propriétés d'un acier, en particulier, la résistance à la corrosion, est complexé. Meilleurs sont les méthodes d'analyse, mieux nous comprenons la relation de cause à effet. J'ai montré deux exemples pour cela.

Il faut noter maintenant que personne ne détermine seul, dans la chaîne du processus de l'acier, ou à l'hôpital, si un instrument aura une corrosion accrue.

Dans les années à venir, nous allons certainement voir quelques changements: L'impression 3D va se répandre peu à peu. Il y a quelques semaines, les premiers aciers inoxydables sont venus sur le marché par cette procédure.

Quels précipités se produisent dans ces matériaux au niveau des joints de grains?

Je suppose que le comportement à la corrosion d'un matériau fritté par laser est très différent de celui d'un acier inoxydable traité d'une manière traditionnelle. Les études scientifiques sur ce point ne me sont pas connues, et une recherche de littérature et de brevet n'a conduit à aucun résultat.

Ainsi, ce nouveau procédé de fabrication va certainement donner un nouvel élan pour le développement des matériaux.

Conclusions et conseils pratiques

Est-il vraiment possible d'éliminer les précipités de façon fiable uniquement avec de l'eau extra pure? Peut-être allons nous bientôt voir une augmentation à la résistance des instruments en acier inoxydable contre les piqûres?

La même chose s'applique aussi aux conditions d'utilisation. De nombreux facteurs affectent le type et la vitesse de l'attaque corrosive. Une fois encore, il existe toujours de meilleures méthodes d'analyse qui conduisent de plus en plus à une meilleure compréhension.

Sans aucun doute, les règles suivantes s'appliquent:

- Un nettoyage approfondi sans résidus, des instruments et de l'équipement de nettoyage et de stérilisation, afin de minimiser la corrosion.
- Les bains de nettoyage ne doivent jamais être surdoses ou surchauffés.
- Il est mieux de changer le bain de nettoyage une fois de trop que pas assez souvent.



Dr. S. Köbel
HES-SO Valais-Wallis
Haute Ecole d'Ingénierie
1950 Sion
stefan.koebel@hevs.ch