UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

AMÉLIORATION DE LA BIOCOMPATIBILITÉ DES AGRAFES D'OSTÉOSYNTHÈSE EN NiTi

FRANCELINE VILLERMAUX

INSTITUT DE GÉNIE BIOMÉDICAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A)

(GÉNIE BIOMÉDICAL)

AVRIL 1997

©Franceline Villermaux, 1997.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26528-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé

AMÉLIORATION DE LA BIOCOMPATIBILITÉ

DES AGRAFES D'OSTÉOSYNTHÈSE EN NiTi

présenté par : VILLERMAUX Franceline

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. WERTHEIMER Michael R., D. Sc.A., président

M. YAHIA L'Hocine, PhD., membre et directeur de recheche

M. MEUNIER Michel, PhD, membre et codirecteur de recherche

M. PIRON L. Dominique, PhD, membre et co-irecteur de recherche,

M. MARCHAND Richard, PhD, MD, membre extérieur.

A mon père, à ma famille

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier mon directeur de recherche Pr. Yahia qui m'a donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire et a toujours manifesté à mon égard une entière confiance dans ce projet. Je lui suis reconnaissante également de m'avoir encouragée à participer à de nombreux congrès scientifiques internationaux qui m'ont beaucoup aidée dans mon travail et ont complété ma formation.

Je remercie également mes deux codirecteurs Pr. Meunier et Pr. Piron qui m'ont ouvert leurs laboratoires, ont supervisé avec attention mon travail et m'ont constamment encouragée en m'offrant aussi la possibilité de participer à des conférences.

Je tiens, par ailleurs, à exprimer ma très vive reconnaissance à Dr. Maryam Tabrizian pour sa participation intensive à l'élaboration des protocoles et à l'interprétation des résultats, sa patience, sa disponibilité, sa confiance en moi et la complicité qu'elle a su développer au cours de nos nombreuses conversations.

Je remercie également Pr. Wertheimer pour m'avoir permis d'accéder à son laboratoire Plasma, avoir manifesté un constant intérêt dans ma recherche et avoir accepté la présidence de mon jury.

Je remercie aussi en particulier Ricardo Izquierdo et Dr. Gregory Czeremuskin ainsi que Gérard Guérin et Suzie Poulain pour leur disponibilité, leur aide technique et leur expertise.

Je suis par ailleurs reconnaissante de Dr. Rivard qui a mis à ma disponibilité son laboratoire de culture cellulaire, et surtout de Souad Rhalmi qui m'a sensibilisée à l'approche médicale du projet et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je tiens aussi à remercier Dr. Marchand avec qui je n'ai malheureusement pas pu travaillé mais qui a manifesté un interêt prononcé à mon travail et a accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie, par ailleurs, AMP développement (France) avec qui le projet à été initié pour mon stage de fin d'étude d'ingénieur, et qui nous a fourni les échantillons pour réaliser l'étude.

J'adresse finalement un grand merci à tous les étudiants du GRBB et en particulier à Christine Trépanier qui m'a beaucoup apporté tant d'un point de vue professionnel que personnel. Son amitié a été une grande stimulation à mon travail, m'a permis de mieux connaître le Québec et a participé fortement à mon attachement à ce pays francophone.

Résumé

L'utilisation de fixations internes est une pratique courante pour la guérison de fractures fermées non infectées et instables, situées au niveau de petits os ou d'articulations. Les propriétés de superélasticité et de mémoire de forme du Nickel-Titane (NiTi) confèrent aux agrafes d'ostéosynthèse une efficacité particulière pour ce genre d'applications. En effet, ces propriétés permettent une insertion facile de l'agrafe. Le resserrement des pattes induit un bon ancrage de l'agrafe dans l'os, une force de compression efficace des fragments osseux et une rapide capacité de mouvement du membre ou de l'articulation. Cela conduit à une guérison solide et rapide.

Cependant, les différentes études réalisées sur les alliages de NiTi jusqu'à ce jour soulèvent la question de leur biocompatibilité. Elle serait directement reliée à la possibilité de libération de nickel dans l'organisme par un processus de corrosion.

L'objectif de notre étude est de développer un traitement pour empêcher la libération de nickel provenant des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi, afin de rendre ces implants plus biocompatibles.

La déposition d'un revêtement de tétrafluoroéthylène polymérisé (PPTFE) par plasma et la fusion superficielle par laser excimère sont apparues comme deux traitements prometteurs à travers notre revue de littérature. En effet, ces traitements ont déjà amélioré la résistance à la corrosion d'autres alliages, et leurs effets se sont limités à la surface. Ces traitements ne modifient pas les propiétés uniques du NiTi (mémoire de forme, superélasticité...), et pourraient être réalisés en étape finale de la chaîne de fabrication.

Ainsi, l'efficacité de ces deux traitements sur le NiTi a été évaluée en corrosion (tests potentiodynamiques, potentiostatiques et impédance AC). Les échantillons ont été analysés par caractérisation microscopique (microscope optique, microscope électronique à balayage, spectroscopie Auger, spectroscopie des photoélectrons aux rayons X). Leur biocompatibilité a été évaluée par des essais de cytocompatibilité *in vitro*.

Nous avons d'abord réalisé une étude de faisabilité de chacun de ces traitements sur des plaques polies de NiTi. Celles-ci étaient recouvertes d'une couche d'environ 7,5 nm d'oxydes de titane et de nickel, contenant des inclusions. Elles présentaient une résistance à la corrosion non reproductible et une cytocompatibilité intermédiaire à celle de plaques en Ti et en CrCoMo. Les traitements plasma et laser ont permis de stabiliser la surface des plaques et d'augmenter leur tension de piqûration au-delà de 1 V (SCE). Ils ont aussi permis de diminuer les taux de corrosion d'un facteur 10 et d'un facteur 100 respectivement. Le traitement laser a par ailleurs divisé par 10 la réponse en intensité du

NiTi à une augmentation des conditions d'agressivité (+200mV), et par 100 le temps de repassivation de l'alliage, ce qui constitue une amélioration de la protection du NiTi.

Ces améliorations sont attribuées, pour le traitement plasma, aux propriétés d'hydrophobicité et d'homogénéité du film de PPTFE d'environ 0,4 µm d'épaisseur, même s'il s'est révélé très fragile mécaniquement. Pour le traitement laser, elles sont attribuées à la croissance d'une couche d'environ 20 nm d'oxydes de titane appauvrie en Ni, enrichie en N et exempte d'inclusions. Par ailleurs, ces traitements ont aussi augmenté la cytocompatibilité du NiTi, désormais comparable à celle du Ti. Ce résultat a été relié à l'amélioration de la résistance à la corrosion.

Après le transfert de ces techniques sur les agrafes d'ostéosynthèse, nous avons effectivement constaté une amélioration de la résistance à la corrosion des implants, mais de façon moins spectaculaire. Le revêtement de PPTFE a bien été déposé sur toute la surface complexe de l'agrafe, et a su résister aux grandes déformations. Cependant, la rugosité préexistante de la surface de l'ordre de 10 µm a pu engendrer des lacunes et différences d'épaisseur du revêtement, diminuant alors son efficacité. Le traitement laser n'a pu être réalisé que sur les faces externes des pattes des agrafes en raison des limitations de notre montage laser. Il a induit la croissance d'une couche d'environ 60 nm d'oxydes de titane appauvrie en Ni et enrichie en N. Cependant, la rugosité a pu entraîner des problèmes de focalisation ou de multiréflexion du faisceau laser, menant à la formation de craquelures néfastes à l'amélioration de la résistance à la corrosion.

La résolution de ces problèmes techniques permettra de poursuivre l'étude jusqu'à l'implantation animale des agrafes. Les résultats obtenus jusqu'à présent étant prometteurs, ces traitements pourraient aussi être étendus à d'autres applications médicales.

Abstract

Internal fixations are common devices used to heal closed, non-infected and unstable fractures involving small bones or joints. The properties of superelasticity and shape memory of Nickel Titanium (NiTi) alloys render osteosynthesis staples very efficient for such applications. Indeed, these properties enable an easy insertion of the staple in the bone. In addition, the tightening of the prong induced by the shape memory produces a good anchoring in the bone, an efficient compression across the bone ends and a rapid movement recovery. This leads to a solid and fast healing.

However, severals studies on NiTi, relating to the potential leaching of Ni into the human body by the corrosion processes, put into question the biocompatibility of such alloys.

The goal of our study was to develop a surface treatment in order to improve the biocompatibility of NiTi osteosynthesis staples, and thereby to enhance their reliability as human implants.

Plasma polymerized tetrafluoroethylene (PPTFE) coatings and laser surface melting appeared in previous studies to be very promising treatments. Indeed, they had been shown to improve the corrosion behavior of other alloys. Their effects were moreover restricted to the surface, and they should not modify the bulk shape memory behavior of the staples.

We have evaluated these surface treatments using corrosion tests (potentiodynamic and potentiostatic tests, and AC impedance). The samples were also subjected to microscopic characterization (optical microscope, SEM, Auger electron, and X-ray photoelectron spectroscopies). Finally, biocompatibility was evaluated by performing cytocompatibility tests (fibroblast proliferation tests).

First, we performed a feasibility study of each treatment on polished NiTi plates. Such samples were covered with a roughly 7,5 nm layer of titanium and nickel oxides, containing some inclusions. They presented a non-reproducible pitting resistance and a cytocompatibility between that of Ti and CrCoMo plates. Plasma and laser treatments stabilized the surfaces and increased the pitting potential up to 1 V (SCE). They also decreased the corrosion rates 10 times and 100 times respectively. In addition, the laser treatment decreased by an order of magnitude the NiTi reaction toward increasingly aggressive conditions of the medium (+200 mV), and by 100 their repassivation rate, which constitue an improvement of the NiTi protection.

These improvements have been attributed, for the plasma treatment, to the hydrophobicity and homogeneity of the roughly 0,4 μm thick PPTFE coating, even though it was mechanically fragile. For the laser treatment, they have been attributed to the growth of a 20 nm titanium oxide layer which is depleted of Ni, enriched with N, and free from inclusions. These treatments also improved the cytocompatibility of NiTi to the level of Ti. This result has been attributed in part to the increase in corrosion resistance.

Applying the same treatments to the osteosynthesis staples, we obtained a slightly lower improvement in the corrosion resistance of these implants. The PPTFE film coated the complex surface of the staples rather well, and did not fail under large deformations. However, the roughness of the metal surface on the order of 10 μm induced differences in film thickness leading to the observed decrease in its efficiency. The laser treatment was performed only on the prongs of the staples, because of the geometrical limitations of the laser apparatus. The treatment induced the growth of a roughly 60 nm oxide layer of titanium, depleted of Ni and enriched with nitrogen. However, the roughness may have induced problems of focusing or multiple reflexions of the laser beam, leading to the formation of cracks which degrade the corrosion resistance.

Animal tests of the staples can only be performed after solving these technical problems. Since the present, results are thus far promising and these treatments may also have other medical applications.

Table des matières

DÉDICACE.....iv

REMERCIEMENTS.....v

RÉSUMÉ.....viii

ABSTRACT.....xii

TABLE DES MATIÈRES.....xvi

LISTE DES TABLEAUX.....xxiii

LISTE DES FIGURES.....xxiv

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS.....xxvii

LISTE DES ANNEXES.....xxx

CHAPITRE 1 . INTRODUCTION.....1

CHAPITRE 2 . ETAT DES CONNAISSANCES 6

2.1 DISPOSITIFS D'OSTÉOSYNTHÈSE 6

2.1.1 Plaques, vis et clous 6

2.1.2 Problèmes des agrafes conventionnelles 8

2.1.3 Développement des agrafeuses 9

2.1.4 Développement des agrafes compressives et avantages du NiTi 11

2.2 BIOCOMPATIBILITÉ DU NITI 14

2.2.1 Implantations in vivo 14

2.2.2 Cytocompatibilité in vitro 20

2.3 RÉSISTANCE À LA CORROSION DU NITI 23

2.3.1 Aspects particuliers de la corrosion du NiTi 23

2.3.2 Variabilité des résultats suivant les tests de corrosion utilisés 28

2.3.3 Variabilité des résultats suivant le milieu corrosif utilisé 29

2.3.4 Variabilité des résultats suivant la structure des échantillons NiTi 31

2.4 TRAITEMENTS POUR AUGMENTER LA RÉSISTANCE À LA CORROSION 32

2.4.1 Traitements du NiTi 33

2.4.2 Choix des traitements de notre étude 37

CHAPITRE 3 . MATÉRIAUX ET TRAITEMENTS.....46

3.1 ÉCHANTILLONS 46

3.2 TRAITEMENTS.....48

3.2.1 Traitement au plasma 48

3.2.2 Traitement au laser.....52

CHAPITRE 4 . TECHNIQUES D'ÉVALUATION DES TRAITEMENTS 57

4.1 TESTS DE CORROSION 57

4.1.1 Principe de corrosion.....58

4.1.2 Cellule de corrosion 59

4.1.3 Essais potentiodynamiques 60

4.1.4 Tests d'impédance AC 63

4.1.5 Tests potentiostatiques 66

4.2 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE 68

4.3 TESTS D'ADHÉRENCE 69

4.4 TESTS DE CYTOTOXICITÉ 71

CHAPITRE 5 . RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 75

5.1 ORGANISATION DES RÉSULTATS 75

5.2 ÉVALUATION DE LA BIOCOMPATIBILITÉ EN MILIEU ÉLECTROLYTIQUE 79

5.2.1 Améliorations induites par le traitement plasma 79

ARTICLE 1: "Corrosion resistance improvement of NiTi osteosynthesis staples by plasma polymerized tetrafluoroethylene coating" 79

5.2.1.1 Abstract 81

5.2.1.2 Introduction 82

5.2.1.3 Materials and Methods 84

5.2.1.4 Results 89

5.2.1.5 Discussion 98

5.2.1.6 Conclusions 104

5.2.1.7 Acknowledgements 105

5.2.1.8 References 105

5.2.2 Améliorations induites par le traitement laser 111

5.2.2.1 Étude de faisabilité sur des plaques polies 111

ARTICLE 2 : "Excimer laser treatment of NiTi shape memory alloy biomaterials" 111

5.2.2.1.1 Abstract 113

5.2.2.1.2 Introduction 113

5.2.2.1.3 Experimentals....116

5.2.2.1.4 Corrosion tests....117

5.2.2.1.5 Materials microstructure and composition....119

5.2.2.1.6 Conclusions....123

5.2.2.1.7 Acknowledgment....123

5.2.2.1.8 References....123

5.2.2.2 Confirmation des résultats....127

ARTICLE 3: "Corrosion kinetics of laser treated NiTi shape memory alloy biomaterials"....127

5.2.2.2.1 Abstract....129

5.2.2.2.2 Introduction....129

5.2.2.2.3 Experimentals....131

5.2.2.2.4 Results....132

5.2.2.2.5 Conclusion....135

5.2.2.2.6 Acknowledgments....136

5.2.2.2.7 References....136

5.2.2.3 Application sur les agrafes....139

ARTICLE 4: "Improvement of corrosion resistance of NiTi osteosynthesis staples by laser treatment"....139

5.2.2.3.1 Abstract....140

5.2.2.3.2 Introduction....141

5.2.2.3.3 Materials....144

5.2.2.3.4 Methods....145

5.2.2.3.5 Results....148

5.2.2.3.6 Discussion....152

5.2.2.3.7 Conclusions....155

5.2.2.3.8 Acknowledgments....156

5.2.2.3.9 References....157

5.3 EVALUATION DE LA BIOCOMPATIBILITÉ EN MILIEU VIVANT....160

ARTICLE 5: "Cytocompatibility of NiTi shape memory alloy biomaterials"....160

5.3.1 Abstract....162

5.3.2 Introduction....162

5.3.3 Experimental....165

5.3.4 Results....167

5.3.5 Discussion....170

5.3.6 Conclusions....171

5.3.7 Acknowledgments.....172

5.3.8 References.....172

CHAPITRE 6 . DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS.....175

6.1 ÉTUDE DE LA FAISABILITÉ SUR DES PLAQUES POLIES.....178

6.2 APPLICATION DES TECHNIQUES SUR LES AGRAFES D'OSTÉOSYNTHÈSE.....183

6.3 PERSPECTIVES.....188

RÉFÉRENCES.....191

ANNEXES.....207

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Composition en Ni des alliages médicaux.....15

Tableau 2.2: Variabilité des valeurs de tensions de piqûration.....27

Tableau 3.1: Paramètres des différents traitements.....54

Table 6.1: Presentation of corrosion parameters as a function of sample specifications.....91

Table 6.2: Sample corrosion parameters.....119

Table 6.3: Relative concentration of surface element as measured by XPS.....122

Table 6.4: Corrosion parameters of each kind of sample.....149

Table 6.5: Relative concentration of surface element measured by XPS survey scans.....152

Table 6.6: Cell counts for each tested group after 3, 6, 8 and 9 culture days (cell count x10^3 standard deviation x 10^3).....167

Liste des figures

Figure 2.1: Modification de surface par laser....42

Figure 3.1: Schéma des agrafes....46

Figure 3.2: Système de dépôt par plasma....49

Figure 3.3: Réacteur plasma....50

Figure 3.4: Dispositif laser....52

Figure 4.1: Cellule de corrosion....59

Figure 4.2: Voltampérogramme typique....61

Figure 4.3: Circuit équivalent de Randle....64

Figure 4.4: Diagramme de Bode typique....65

Figure 4.5: Courbe potentiostatique typique....67

Figure 4.6: Dispositif schématique du test d'adhérence....69

Figure 4.7: Graphe typique pour un scratch-test....70

Figure 4.8: Courbe de prolifération cellulaire typique....71

Figure 5.1: Schematic representation of a staple....86

Figure 5.2: Voltamperograms of (a) a the polished plates, (b) the staples. The polished treated plates seem to adopt typically two different behaviors....90

Figure 5.3: Optical microscopy observation (x 50) of the stylus trail on the PPTFE film coating a polished plate.....93

Figure 5.4: Optical microscopy observation of (a) an internal angle of an untreated staple (x 50), (b) a pit on a treated polished plate (x 100), (c) an internal angle of a treated staple (x 100). The angle of the untreated staple presents large part of corrosion products colored by the polarized light. The angle of the treated staple does not show such a colored corroded zone. The corroded treated polished plate exhibits some little black spots on the red part of the coating corresponding to the polishing inclusions under the PPTFE film. The gray hollows represents the substrate without any coating. The green zone of the coating, round the gray hollows, consist in the thinner parts of the PPTFE film. And the big black hole is a corrosion pit.....95

Figure 5.5: SEM micrographs of a pit initiated (a) by desquamation of the coating, and (b) by a hole in the substrate.....97

Figure 5.6: Voltamperograms of the two treated and the three untreated plates. The x-axis corresponds the the log of the absolute value of the current density.....118

Figure 5.7: SEM micrograph of a corroded untreated plate (a) and of a corroded treated plate (b).....121

Figure 5.8 : Bode diagram of the laser treated and untreated plates after 24 hours of immersion. Variation of Z modulus (a) and Z phase (b) as a function of the frequency 133

Figure 5.9: Potentiostatic measurements at E=0.1 V (SCE) 135

Figure 5.10: Schematic representation of the osteosynthesis staple 145

Figure 5.11: Voltamperograms of the laser treated and untreated staples 148

Figure 5.12: SEM observation of an untreated staple (a), and of a laser treated staple (b) 150

Figure 5.13: Depth profile of an untreated surface (a), and of a laser treated surface (b) 151

Figure 5.14: Proliferation curves of each tested group 168

Figure 6.1: Schématisation du phénomène de multiréflection du faisceau dans un trou 187

Figure 6.2: Problèmes de focalisation du faisceau laser 187

Figure B.1: Spectres Auger des plaques non traitées (a) et traitées au laser (b) 218

Liste des sigles et abréviations

A	Surface du spot laser sur le matériau
A_f	Température de transition austénitique finissante
AMF	Alliage à mémoire de forme
A_s	Température de transition austénitique débutante
C	Capacité du circuit équivalent de Randle
CP	Converging Prong
D	Dimension du spot laser dans l'axe de balayage du laser
DMEM	Dubbleco Minimal Essentiel Medium
E	Tension
EDAX	Energy Dispersive X-ray Analysis
E_{cor}	Potentiel de corrosion
E_p	Potentiel de piqûration
ESC	Electrode Saturée au Calomel
EtO	Oxyde d'éthylène
FBS	Fetal Bovine Serum
I	Fluence du laser
I_{acc}	Intensité accumulée

I_{cor}	Densité de courant de corrosion
I_{max}	Densité de courant maximale
I_{pass}	Densité de courant de passivation
LMS	Laser Surface Melting
M	Métal
MEB	Microscope Electronique à Balayage
M_f	Température de transition martensitique finissante
M^{n+}	Ion métallique
$[M^{n+}]$	Concentration de l'ion métallique
MO	Microscopie Optique
M_s	Température de transition martensitique débutante
n	Nombre d'électrons
N	Nombre de pulses reçue
OM	Optical Microscopy
ϕ	Décalage de phase
PFE	Projet de fin d'étude
PP	Parallel Prong
PPTFE	Plasma Polymerized Tetrafluoroethylene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
R	Taux de répétition du laser
R_s	Résistance à la solution

R_{cor}	Résistance à la corrosion
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMA	Shape Memory Alloy
TFE	Tetrafluoroethylene
V	Vitesse de balayage du laser
ω	Fréquence d'oscillation de la tension
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Impédance du circuit équivalent de Randle
$\lvert Z \rvert$	Module de l'impédance Z
Z_{im}	Partie imaginaire de l'impédance Z
Z_{re}	Partie réelle de l'impédance Z

Liste des annexes

ANNEXE A. BIOMÉCANIQUE DE LA GUÉRISON DES FRACTURES OSSEUSES.....207

ANNEXE B. DONNÉES NON PUBLIÉES.....218

Chapitre 1 . Introduction

Lors d'une fracture osseuse, si les fragments sont instables et qu'une simple attelle externe (plâtre) n'est pas suffisante, les chirurgiens ont alors recourt à un soutien mécanique des fragments osseux avec des dispositifs d'ostéosynthèse. Si la fracture est ouverte ou infectée, il est préférable d'utiliser des fixations externes. Quelques tiges métalliques traversent les fragments osseux loin du site fracturé et sont reliées à une structure externe qui stabilisent l'ensemble. Lorsque la fracture est fermée et non infectée, la mise en place de fixations internes est une pratique courante car ces implants orthopédiques sont moins contraignants pour le patient. Les chirurgiens utilisent alors des plaques, des vis ou des clous pour maintenir les fragments osseux, réduire la fracture et faciliter le processus d'ostéosynthèse.

Cependant, les fractures ou ostéotomies de petits os comme ceux de la main, du poignet, du pied ou de la cheville, ou les fractures intra-articulaires comme celles de l'épaule ou du genou, sont plus délicates à traiter. En effet, elles présentent une accéssibilité réduite et les appareillages classiques sont mal adaptés en raison de la présence d'articulations adjacentes et de la fragilité des structures osseuses. Des mini-plaques ou des vis d'ostéosynthèse sont alors utilisées, mais la technique opératoire reste délicate. A la lecture du chapitre 2, il ressort que les agrafes d'ostéosynthèse sont plus faciles à

implanter mais qu'elles produisent en général un maintien mécanique moins fort. De plus, elles sont parfois sujet au désancrage et mènent alors à l'échec de la guérison de la fracture.

Les propriétés de mémoire de forme et de surperélasticité du NiTi apportent aux agrafes d'ostéosynthèse un avantage du point de vue biomécanique qui conduit à une guérison plus sure et plus rapide. Ces implants présentent une insertion facile dans l'os grâce à leur propriété de superélasticité. La mémoire de forme induit un resserrement des pattes qui renforce l'ancrage de l'agrafe et induit une compression efficace des fragments osseux. Ainsi, le patient retrouve rapidement une mobilité du membre ou de l'articulation, ce qui mène aussi à la guérison plus rapide et plus solide de la fracture. Cependant, la problématique de la biocompatibilité de cet alliage a été soulevée en raison des résultats obtenus jusqu'ici dans les différentes études *in vivo* et *in vitro*. En effet, la dissolution de Ni dans les tissus pourrait induire des réactions toxiques ou gêner l'ostéogénèse. Aussi, même si ces agrafes sont implantées chez l'homme depuis les années 90 en France, elles ne sont pas encore utilisées en Amérique du Nord.

L'objectif de notre étude est donc d'améliorer la biocompatibilité de ces agrafes d'ostéosynthèse en NiTi, pour augmenter l'innocuité de ces implants orthopédiques performants sur le plan de la biomécanique.

La biocompatibilité des implants en NiTi est fortement reliée à leur performance en corrosion. Celle-ci dépend en particulier de l'état de surface de l'implant. La méthodologie suivie a donc été de développer un traitement de surface pour améliorer la résistance à la corrosion des agrafes dans un premier temps, puis d'évaluer l'impact de ce traitement sur leur biocompatibilité dans un deuxième temps.

Nous avons choisi de développer et d'évaluer deux traitements de surface décrits dans le chapitre 3: un dépôt de polytétrafluoroéthylène par plasma (PPTFE) et un traitement de fusion de surface par laser. Ceux-ci entrainent des modifications sur la surface uniquement et sont alors adaptés aux agrafes en NiTi dont les propriétés de mémoire de forme et de superélasticité sont gouvernées par le corps de l'alliage. De plus, le revêtement de PPTFE est relativement isolant, flexible et biocompatible. En outre, le traitement laser opéré dans l'air ambiant devrait induire l'oxydation superficielle du NiTi et former une couche d'oxydes protectrice, flexible et biocompatible.

La première étape du projet a consisté à améliorer la résistance à la corrosion de nos échantillons. La mise au point des traitements a été effectuée lors d'une étude de faisabilité sur des plaques polies de NiTi. Un traitement par plasma, qui avait augmenté la résistance à la corrosion de plaques de NiTi, avait déjà été réalisé lors de travaux antérieurs, mais les échantillons provenaient d'une autre source. Nous nous sommes d'abord attaché à vérifier l'augmentation de la résistance à la corrosion de nos plaques

de NiTi par ce traitement, puis nous avons testé l'adhérence du revêtement sur le substrat en NiTi. Le traitement laser du NiTi n'ayant pas encore fait l'objet d'études publiées, nous nous sommes donc inspiré d'une étude réalisée sur de l'aluminium dans notre groupe pour développer et mettre au point le traitement sur des plaques polies de NiTi.

Puis nous avons transféré ces deux techniques sur les agrafes pour vérifier leur comportement en corrosion. Ce transfert a comporté trois difficultés: les agrafes présentaient une rugosité plus importante, une géométrie plus complexe et des propriétés de superélasticité et de mémoire de forme. Le traitement par plasma a pu être réalisé sur toute l'agrafe, ce qui nous a permi d'étudier les trois difficultés. Cependant, le montage laser à notre disposition ne permettait pas de traiter l'agrafe complètement en raison de sa géométrie complexe. Nous n'avons donc effectué que la première partie du transfert, à savoir l'évaluation de l'impact de la rugosité de la surface lors de l'étude du traitement sur les pattes de l'agrafe.

Afin de réaliser une étude systématique, nous avons analysé par des techniques de caractérisation microscopiques et spectroscopiques la surface des échantillons avant et après les traitements. Ceci nous a permi de comprendre les améliorations observées durant nos tests de corrosion.

Pour la seconde étape du projet, nous avons effectué une étude de cytocompatibilité qui a permi d'étudier l'effet des deux traitements dans un milieu vivant. Une étude de

cytotoxicité sur des plaques en NiTi traitées au plasma a déjà été publiée. Nous avons donc réalisé les essais de cytocompatibilité sur les plaques polies pour comparer nos résultats avec ces derniers.

Les techniques que nous avons utilisées pour évaluer des ces deux traitements sont décrites dans le chapitre 4. Au vu des résultats expérimentaux rassemblés dans le chapitre 5 et discutés dans le chapitre 6, les deux traitements de surface semblent prometteurs pour améliorer la biocompatibilité des agrafes d'ostéosynthèse. A ce stade de l'étude, nous avons dégagés les prochaines étapes pour finaliser le projet jusqu'à l'implantation animale.

Chapitre 2 . Etat des connaissances

Le processus de guérison des fractures osseuse nécessite une immobilité des fragments osseux (annexe A). Dans le cas de fractures instables, la guérison peut être mise en échec. Les chirurgiens ont alors recourt à des dispositifs d'ostéosynthèse pour maintenir mécaniquement les fragments osseux.

2.1 Dispositifs d'ostéosynthèse

2.1.1 Plaques, vis et clous

Les dispositifs d'ostéosynthèse sont de deux sortes. Les fixations externes sont employées en particuliers lorsque la facture est ouverte ou infectée. Sinon, le chirurgien a la possibilité d'utiliser des fixations internes. Elles sont en général moins encombrantes pour le patient, permettent une certaine liberté de mouvement et limitent les infections percutanées (Schuind et al., 1993). En général, le chirurgien utilise alors des plaques, des vis ou des clous intramédullaires pour des fractures ou des ostéotomies des os longs.

Cependant, ces dispositifs sont moins bien adaptés pour les fractures ou les ostéotomies de petits os ou proches d'une articulation. En effet, leur encombrement et leur mise en place réduisent alors la mobilité des articulations adjacentes et fragilisent la structure osseuse (Shapiro et al., 1987; Wildner et al., 1992).

Des efforts ont donc été réalisés pour diminuer la taille des plaques, ou améliorer le design des vis.

Ainsi, Gelberman et al. (1989) ont remarqué que les vis Herbert, présentant un filetage différenciel entre ses deux extrémités, maintenaient correctement la réduction et la compression interfragmentaire d'une fracture de scaphoid carpal (os de la main) durant l'insertion. Cependant, l'amélioration de la stabilité, ainsi que l'accélération de l'union des fragments osseux et du retour à la mobilité du poignet n'ont pas été clairement exposées. De plus, la technique d'insertion requiert une habileté chirurgicale particulière. Cette difficulté pourrait expliquer les problèmes de mauvais positionnement de la vis et de mauvais alignement des fragments osseux parfois observés.

De même, Barouk et al. (1992) ont utilisé des vis de compression en titane pour la guérison d'ostéotomie avec raccourcissement du metatarse. Étant donné la nécessité d'une mobilité immédiate, seule ces vis étaient capables de produire une fixation suffisament solide pour éviter le mouvement d'un fragment osseux par rapport à l'autre.

Cependant technique opératoire est relativement délicate et nécessite l'intervention d'un intensificateur d'image rayon X pour guider le positionnement de la vis.

2.1.2 Problèmes des agrafes conventionnelles

Les agrafes d'ostéosynthèse n'ont été employées que rarement, et seulement dans le cas d'applications limitées, jusque dans les années 80 (Shapiro et al., 1992). Elles étaient insérées avec un maillet dans des trous pré-percés et les tailles disponibles n'étaient que limitées. De plus, elles ne produisaient qu'une faible force de maintien et étaient sujet au désancrage (l'agrafe resortait hors de l'os ou bougeait de place) ce qui menait à la perte de la fixation. Elles étaient donc considérées comme un mauvais moyen de fixation (Fraser et al., 1994; O'Driscoll et al., 1993).

Dans les années 80, a été émise l'hypothèse suivant laquelle la plupart des problèmes des agrafes étaient causés par l'insertion manuelle peu précise et peu reproductible (Shapiro et al., 1992). En effet, lorsque l'agrafe était maintenue par le chirurgien, le tremblement de sa main menait bien souvent à l'insertion d'une patte avant l'autre. L'agrafe ne rentrait donc pas correctement dans les trous pré-percés et dimensionnés pour un positionnement optimal, mais elle élargissait plutôt ceux-ci pour prendre une configuration qui ne permettait pas une force de fixation optimale.

2.1.3 Développement des agrafeuses

En réponse à cette hypothèse, le développement d'une agrafeuse a permi l'insertion des agrafes de façon plus précise, plus rapide et surtout reproductible (Thomann et al., 1994).

Jusqu'ici, le système a pu être utilisé (sans pré-perçage de trous) seulement dans l'os métaphysaire ou dans toute autre région osseuse présentant un fort ratio os spongieux / os cortical. C'est en particulier le cas des régions osseuses adjacentes aux articulations. De plus, les expériences ont montré que la technique était aussi applicable pour des petits fragments osseux ou des fragments de surface articulaire (Weltmer et al., 1990).

Dans le cas d'arthrodèse (fusion) de petites articulations ou de fracture de petits os de la main et du poignet, l'absence de matériel (clou...) sortant près des tendons ou à travers la peau est un avantage. Dans le cas d'arthrodèse ou fracture des os du pied ou de la cheville, le système a apporté une bonne stabilité et a diminué les temps d'intervention chirurgicale (Shapiro et al., 1987; Thomann et al., 1994; Weltmer et al., 1990).

Shapiro et al. (1992) ont évalué la force de maintien des agrafes insérées avec une agrafeuse. Leur base de comparaison a été la force nécessaire à l'extraction d'une agrafe hors d'un substitut osseux métaphysaire ou d'un os métaphysaire animal. Les agrafes

insérées manuellement ont été extraites avec une force de 125N ± 15N hors du substitut osseux. Celles qui ont été insérées avec l'agrafeuse ont nécessité une force de 155N ± 10N. Cela représente une augmentation significative de la fermeté de la fixation. Cette amélioration a aussi été constatée sur le modèle animale.

Le succès de cette technique a été attribué non seulement à la précision de l'insertion mais aussi à la réduction des dommages de l'os cortical lors de l'insertion. En effet, Shapiro et al. (1987) ont supposé dans leur étude que, lors d'une insertion manuelle, le chirurgien frappait parfois trop longtemps sur l'agrafe pour s'assurer qu'elle était bien ancrée. Cependant, l'entrejambe de l'agrafe pénétrait alors un peu dans l'os cortical, pouvant entrainer son endommagement. En revanche, l'agrafeuse n'avait causé aucun dommage sur l'os cortical.

De même, Briggs et al. (1992) ont expérimenté l'utilisation d'une agrafeuse pour la guérison d'ostéotomies distales en traitement d'hallux valgus avec la procédure opératoire de Mitchell. Les corrections anatomiques ont été satisfaisantes, et les douleurs éliminées. De plus, cette technique opérée avec l'agrafeuse a permi aux patients de retourner à des occupations légères après 3,3 semaines (23,1 jours) et au travail complet après 8,3 semaines (58,1 jours) en moyenne. C'est un progrès considérable en comparaison avec la technique opérée traditionnellement (souture et plâtre) qui ne permettait de retrouver une marche normale qu'après 3 à 4 mois minimum (93 à 124

jours) d'immobilisation. Cependant, les auteurs ont souligné que la technique opératoire avec une agrafeuse ne pouvait souffrir aucun mauvais positionnement de l'agrafe car il n'y avait pas de possibilité de correction post-opératoire.

Par ailleurs, Ostgaard et al. (1988, 1990) ont constaté que l'utilisation d'une agrafeuse réduisait de 33% le temps nécéssaire à l'intervention chirurgicale pour des fractures de la cheville. Cependant, ils n'ont observé après trois ans de suivi aucune différence d'efficacité entre cette technique (4 ou 5 agrafes Wiberg en titane insérées avec l'agrafeuse) et la technique classique (une agrafe Wiberg insérée manuellement combinée avec un cerclage et éventuellement 2 clous Palmer). Les auteurs mettent aussi en avant les problèmes éventuels pour retirer les agrafes insérées avec l'agrafeuse en cas de mauvais positionnement.

2.1.4 Développement des agrafes compressives et avantages du NiTi

Pour éviter d'avoir recourt à l'agrafeuse, Korkala et al. (1992) ont expérimenté des agrafes de compression crantées pour des fractures du scaphoid carpal (os de la main). L'insertion était effectuée de façon manuelle dans des trous pré-percés. Le crantage des pattes a été conçu pour prévenir le désancrage de l'agrafe. Les résultats ont été aussi bons que ceux obtenus avec des agrafes non compressives insérées avec une agrafeuse et

meilleurs que ceux obtenus avec les autres méthodes d'ostéosynthèse, y compris les vis Herbert.

Barouk et al. (1992) ont aussi utilisé des agrafes de compression pour des ostéotomies avec raccourcissement de l'orteil. Ces agrafes étaient en NiTi et produisaient une force de compression suffisante pour obtenir une fixation solide et une mobilité du pied immédiate. Les résultats ont été aussi concluants qu'avec une vis de compression en titane habiltuelle. Cependant, la technique chirurgicale était plus simple. En effet, l'insertion des agrafes ne nécessitait pas de recourt à un intensificateur d'image, contrairement au vis.

De même, Tang et al. (1995) ont utilisé des agrafes de compression en NiTi lors d'ostéotomies distales en traitement au hallux valgus et pour raccourcir le 1er métatarse. Les agrafes à mémoire de forme insérées manuellement se sont révélées très efficaces pour corriger les anomalies anatomiques et supprimer les douleurs des patients, comme l'ont fait les agrafes classiques insérées avec une agrafeuse. De plus, elles ont permi une diminution importante du temps de convalescence des patients. Ceux-ci ont pu retrouver une activité partielle après seulement 18,2 jours et une marche normale après 40,3 jours en moyenne. Les agrafes en NiTi insérées manuellement semblent alors plus efficaces que les agrafes insérées avec une agrafeuse dans l'étude de Briggs.

Par ailleurs, Dai et al. (1993) ont utilisé des agrafes en NiTi pour traiter des fractures intra-articulaires. Les agrafes à mémoire de forme ont répondu de façon très satisfaisante aux critères pour un traitement approprié:

- maintenir l'apposition anatomique en laissant les surfaces articulaires lisses jusqu'à la guérison de la fracture,
- contrebalancer les forces de tension induites par les muscles, les ligaments et les mouvements articulaires,
- permettre rapidement un mouvement articulaire sans déplacement de la fracture,
- maintenir une compression sur la fracture pour mener à la guérison osseuse,
- ne pas être encombrant mais plutôt adapté à l'utilisation près d'une articulation.

Haasters et al. (1990) ont aussi étudié l'efficacité des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi pour des arthrodèses au niveau du pied ou des ostéotomies du genou. Ils ont reporté que l'agrafe produisait une apposition ferme des deux fragments osseux et permettait une guérison par première intension rapide et solide.

A travers leurs études, ces auteurs ont souligné les avantages des propriétés de superélasticité et de mémoire de forme que présentent les agrafes en NiTi. Ces propriétés facilitent l'insertion. La mémoire de forme permet un bon ancrage de l'agrafe dans l'os en ressérant les pattes l'une vers l'autre. Cela induit aussi une bonne réduction

grâce à une compression efficace des fragments osseux. Enfin, ces propriétés uniques permettent une mobilité rapide de l'os qui dynamise alors la fracture ou l'ostéotomie et produit une guérison plus rapide.

Cependant, si les agrafes d'ostéosynthèse en NiTi présentent des avantages certains du point de vue de la biomécanique, elles pourraient poser des problèmes de biocompatibilité.

2.2 Biocompatibilité du NiTi

Le NiTi n'est utilisé pour des applications médicales que depuis une 15^{aine} d'années. Cependant, au vu des performances biomécaniques potentielles qu'il peut engendrer, un regain d'énergie a été développé pour évaluer sa biocompatibilité. Les études réalisées jusqu'alors donnent pourtant des résultats peu cohérents.

2.2.1 Implantations *in vivo*

Parmi les alliages classiquement utilisés dans le milieu médical, le NiTi est un des alliages les plus riches en Ni (Tableau 2.1)

Tableau 2.1: Composition en Ni des alliages médicaux

Alliages médicaux		Composition en Ni (% en poids)
Alliages de titane		0
Aciers inoxydables	316 - 316L	12 à 14
Alliages de cobalt	CrCoMo (F 75)	0 à 2,5
	CrCoWNi (F 90)	9 à 11
	CrCoNiMo (F 562)	33 à 37
Alliages de NiTi		48 à 55,5

Le NiTi est composé d'environ 50%at Ti et 50%at Ni. Le titane est considéré comme un élément physiologiquement stable dans le corps humain. Il est donc moins préoccupant que le nickel qui suscite beaucoup d'interrogations en matière de biocompatibilité.

2.2.1.1 Etudes sur le nickel

Le nickel est reconnu pour induire des effets d'hypersensibilité, de toxicité voire de cancérogènese (Williams et al., 1981; Takamura et al., 1994).

L'hypersensibilité au nickel se manifeste par des allergies, des dermatoses ou même de l'asthme. Elle est provoquée par des expositions répétées au nickel telles que le port de bijoux fantaisie ou de bracelets montres.

Les effet toxiques se déclenchent lorsque la concentration de nickel dans les tissus excède un certain niveau. Comme le Ni est peu absorbé par les cellules et vite excrété par le corps humain, il est généralement considéré comme relativement peu toxique chez l'homme. Cependant, il peut former des complexes qui interfèrent dans des réactions biochimiques vitales. Le composant $Ni(CO)_4$ est particulièrement nefaste. Par ailleurs, la toxicité de l'ion Ni^{2+} est due au fait qu'il peut agir comme antagoniste des ions métalliques essentiels comme le Mg^{2+}, le Ca^{2+} et le Zn^{2+}(Shabalowskaya et al., 1996).

Quant aux effets carcinogéniques, Takamura et al. (1994) ont constaté que le Ni entrainait la formation de tumeurs primaires, contrairement au Ti6Al4V et à l'acier inoxydable 316L. Ces tumeurs s'étaient développées autour de l'implant en Ni et consistaient majoritairement en des fibrosarcomes ou des histiocytomes fibreux malins. Shabalovskaya et al. (1996) ont aussi émis l'hypothèse selon laquelle les ions Ni^{3+} et les atomes de Ni pouvaient éventuellement induire une certaine carcinogénicité.

La proportion normale de nickel dans le sang se situe entre 2,4 ± 0,5 ppb et 30 ± 19 ppb suivant les sources littéraires (Bishara et al., 1993). Randin et al. (1988) considèrent

qu'une concentration supérieure à 0,06 ppm d'ions Ni^{2+} ou qu'une libération de 0,5 $\mu g/cm^2$/semaine pourrait induire des effets d'hypersensibilté chez l'homme. Bass et al. (1993) indiquent qu'environ 10% de la population générale présente ce problème.

2.3.1.2 Etudes sur le NiTi

Etant donnée sa grande proportion de Ni, le NiTi pourrait être sujet à la libération de nickel dans le corps humain. Pourtant, Bass et al. (1993) ont constaté que les appareils orthodontiques en NiTi n'avaient entrainé aucun effet sur la santé gingivale ou orale de leurs patients. Aucune réaction inflammatoire ou inconfort lié aux à la composition des appareils n'avait été enregistrée. Cependant, 8,7% des patients qui n'avaient pas de sensibilité particulière au nickel avant le traitement orthodontique en ont présentée après 4 mois de traitement.

Pour évaluer les effets potentiellement néfastes de dispositifs médicaux sur la santé, trois parmètres peuvent être étudiés:

- la vitesse à laquelle les dispositifs libèrent les composantes métalliques potentiellement néfastes dans le corps humain,
- le degré d'absorption de ces composantes par le corps humain,
- la durée de retention de ces composantes dans le corps humain.

Bishara et al. (1993) n'ont constaté, après 5 mois d'études, aucune augmentation significative de concentration de nickel dans le sang de patients qui portaient un appareil orthodontique en NiTi. Les concentrations de nickel après le traitement étaient même en dessous des niveaux normaux trouvés dans la littérature.

Pourtant, Barret et al. (1993) ont observé un pic d'augmentation de la concentration de Ni jusqu'à 8408 ppb dans la salive des patients appareillés avec du NiTi après 7 jours de traitement orthodontique. Cependant, la concentration atteinte était du même ordre de grandeur que celle chez les patients appareillés avec de l'acier inoxydable 316L. De plus, la concentration a vite diminué pour se situer en dessous de 1000 ppb au 28ème jour.

Toutefois, ces études n'ont été réalisées que pour des appareils orthodontiques. Ce genre de dispositif ne subit pas les même aggressions qu'un implant orthopédique ou osseux dans le corps humain. Oshida et al. (1991) ont reporté la controverse sur la biocompatibilité du NiTi utilisé pour des applications othopédiques. Ils ont mis en évidence 2 conclusions contradictoires tirées des études réalisées sur le NiTi *in vivo*. Un groupe d'auteurs associaient aux implants en NiTi un danger potentiel en raison de la dissolution du Ni. L'autre groupe d'auteurs affirmait plutôt que la dissolution du nickel était négligeable pour des implants en NiTi, et que ce matériau devrait être considéré comme biocompatible.

En effet, quelques études ont montré une guérison plus rapide d'osteotomie de petits os de pieds ou de fractures intra-articulaires avec des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi (Barouk et al. 1992; Dai et al., 1993; Haasters et al., 1990; Tang et al., 1995). Les auteurs n'ont remarqué, lors de leurs analyses histologiques, aucune manifestation évidente de corrosion, de toxicité dans les tissus environnants ou de rejet.

Cependant, Berger-Gorbet et al. (1996) ont noté que si aucune différence d'inflammation tissulaire entre des vis de NiTi, de Ti ou de CrCo n'avait pu être constatée histologicalement, l'activité biologique des ostéoblastes et l'ostéogénèse était plus lente pour les vis de NiTi. De plus, le remodellage osseux s'était effectué en laissant un espace entre l'os nouveau et l'implant, et un procédé de minéralisation désorganisée semblait avoir eu lieu, dans le cas du NiTi seulement.

De même, Oonishi et al. (1994) ont montré que même si une bonne ostéointégration avait eu lieu et si aucune inflammation pathologique ne pouvait être observée par une étude histologique, du Ni metallique avait pu être détecté dans les membranes des tissus conjonctifs ou dans l'os en contact avec des plaques de NiTi. En revanche, aucune trace de Ti n'avait été décelée.

Ces réactions pourraient être liées à la dissolution du Ni dans les tissus adjacents ou environnants de l'implant en NiTi.

2.2.2 Cytocompatibilité *in vitro*

Des tests *in vitro* ont été réalisés pour identifier la toxicité de l'alliage NiTi face à la prolifération cellulaire. Dépendamment du type de test choisi et du protocole expérimental, différents résultats ont été observés.

2.2.2.1 Variabilité des résultats suivant le test choisi

Assad et al. (1994) et al. ont noté qu'avec des fibroblastes L929, lors de tests de diffusion en agar (ASTM F 895-84), les plaques de NiTi présentaient une cytotoxicité semblable à celle de plaques en CrCo mais plus importante que celle de plaques en Ti commercialement pur, en alliage Ti6Al4V ou en acier inoxydable 316L. Cependant, lors de tests en contact direct (ASTM F 813-83), les plaques de NiTi étaient plus cytotoxiques que tous les autres types de plaque.

D'autres études de prolifération cellulaire ont montré que la vitesse de prolifération avec du NiTi était similaire ou plus lente qu'avec du Ti mais bien plus rapide qu'avec du Ni seul. Putters et al. (1992) ont constaté que le Ni avait induit une inhibition significative de la mitose de fibroblastes. En revanche, le compte cellulaire était semblable pour le

NiTi et le Ti après 5 jour d'incubation. D'un autre côté, Oshida et al. (1990) ont observé une cytotoxicité de NiTi intermédiaire à celle du Ti et du Ni. Mais une étude au microscope électronique à balayage n'a montré aucune différence morphologique des fibroblastes L181 cultivés sur du NiTi ou du Ti. Les fibroblastes cultivés sur le Ni présentaient par contre un aspect dégénératif.

Ainsi, la plupart des auteurs reconnaissent que le NiTi présente une cytocompatibilité similaire à celle du Ti. Cependant, la variation des tests et des protocoles peuvent mener à des résultats différents. La préparation des échantillons peut aussi intervenir.

2.2.2.2 Variabilité des résultats suivant la préparation des échantillons

Shabalovskaya et al. (1996) ont enregistré différents taux de prolifération cellulaire dépendamment de la technique de stérilisation de l'implant en NiTi. Ces techniques modifient la surface, menant à la formation de différents types d'oxydes et donc à l'exposition d'une quantité plus ou moins importante de Ni avec les cellules et le milieu environnant. La meilleure cytocompatibilité a été enregistrée pour les échantillons stérilisés à l'autoclave. Ils présentaient la plus petite concentration de Ni en surface avant les essais *in vitro* durant lesquels ils ont libérés la plus petite quantité d'ions Ni dans le milieu. En revanche, la moins bonne cytocompatibilité a été observée pour les échantillons stérilisés à H_2O_2. Ils présentaient la plus grande quantité de Ni en surface

(environ 30%) et ont libéré la plus grande quantité de Ni en solution. Bien sûr, les effets biologiques peuvent être différents dépendamment de l'état du nickel (Ni(0), Ni^{2+}, Ni^{3+}) dans la solution. Cependant, toutes les techniques de stérilisation ont induit du nickel sous forme métallique ou oxydée en Ni^{3+}, sauf l'H_2O_2 qui a induit du nickel sous forme oxydée en Ni^{2+} seulement.

De même, la structure cristallographique de l'implant en NiTi peut influencer la morphologie des fibroblastes. Le NiTi existe sous 3 formes différentes: le NiTinol, le NiTi poreux et le NiTi en couche minces. Abiko et al. (1995) ont constaté que la vitesse de prolifération cellulaire de fibroblastes MC3T3-E1 était similaire pour le NiTi poli ou en couche mince (amorphe). Les fibroblastes s'étalaient correctement sur le substrat et présentaient de nombreuses rides dorsales et filopodes. En revanche, la prolifération cellulaire n'a pas pu être évaluée sur les implants en NiTi poreux mais les fibroblastes observés présentaient moins de filopodes, indiquant de moins bonnes conditions environnementales.

Ainsi, la préparation du NiTi (stérilisation et état de surface) qui induit le moins de Ni en surface et la plus lisse topographie semble être la plus favorable à la croissance de fibroblastes.

Au travers de ces études, le NiTi semble présenter en général une cytocompatibilité similaire à celle du Ti. Toutefois, il ne faut pas oublier que les conditions *in vitro* sont moins complexes que *in vivo* où d'autres paramètres (interaction avec les cellules immunitaires, variation de pH lors de l'opération...) peuvent intervenir. Ceux-ci peuvent aussi jouer sur le processus de libération de Ni et Ti.

2.3 Résistance à la corrosion du NiTi

2.3.1 Aspects particuliers de la corrosion du NiTi

Le NiTi est un alliage de Ti et de Ni. Les liaisons entre ces deux types d'atomes peuvent être de deux natures: covalente (liaison très forte) ou ionique. En général les deux natures coexistent. La proportion de chaque type de liaison est en relation directe avec les électronégativités des deux atomes. La différence d'électronégativité entre le Ni et le Ti est (1,91-1,54)= 0,35. D'après les règles de Pauling résumées dans une extension du tableau de Mendeleiev, cette différence d'électronégativité implique que les liaisons des atomes de Ni et Ti dans l'alliage NiTi sont à 97% covalentes. Les atomes de Ni et de Ti sont donc très liés entre eux et peu susceptibles de s'ioniser.

Cependant, le NiTi est recouvert spontanément d'une couche d'oxydes. Chan et al. (1990) ont analysé cette couche formée à température ambiante et pression

atmosphérique comme étant composée de TiO_2, TiO_x et NiO et une partie de Ni à l'état métallique.

En effet, le processus de formation des ces oxydes est:

$$Ni_{(0)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \Leftrightarrow NiO$$

$$Ti_{(0)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \Leftrightarrow TiO$$

$$Ti_{(0)} + O_{2(g)} \Leftrightarrow TiO_2$$

Ces réactions ne sont pas complètes mais résultent en un équilibre entre les différentes espèces. Les oxydes de titane et de nickel peuvent donc coexister avec le Ni et le Ti métallique.

Étant données les enthalpies libres de ces réactions, seulement une petite quantité de Ni métallique et une quantité plus faible encore de Ti métallique auraient tendance à rester en équilibre. La proportion de Ni(0) et Ti(0) dépend du type de fabrication du NiTi et de la préparation des échantillons. Ainsi, Shabalovskaya et al. (1996) ont détecté des quantités de l'ordre de 0,2 à 5 %at suivant le procédé de stérilisation qu'ont subi les échantillons.

Le Ni métallique et le Ni oxydé en surface semblent susceptibles de passer en solution. En effet, Shabalovskaya et al. (1996)ont enregistré dans le milieu de culture cellulaire des quantités de Ni proportionnelles aux quantités de Ni détectées sur l'échantillon avant

les essais. Ils ont aussi trouvé de traces de Ti mais dans des proportions dix fois moins importantes que le Ni.

La libération d'ions Ni et Ti peut avoir lieu par un procédé de corrosion de la surface du NiTi dans le milieu.

Plusieurs auteurs ont mis en avant une possibilité de dissolution sélective de Ni aussi bien lors de la corrosion uniforme que lors de la corrosion localisée du NiTi. Sarkar et al. (1983) et Oshida et al. (1992) ont mis en évidence cet aspect par une analyse chimique à l'XPS de la surface avant et après les tests de corrosion. Le ratio Ti/Ni avait augmenté après les tests de corrosion. Par ailleurs, Li et al. (1995) et Okuyama et al. (1995) ont mesuré par absorption atomique la concentration des ions Ni et Ti dans la solution pendant des tests d'immersion. La quantité de nickel augmentait au cours de l'essais, alors que le Ti restait indétectable.

De plus, d'autres auteurs (Kimura et al., 1987; Nakayama et al., 1989; Randin et al., 1988; Rondelli et al., 1996) ont constaté que le NiTi présentait une résistance à la piqûration non reproductible et une faible vitesse de repassivation. Ces deux caractéristiques rendent le NiTi moins sécuritaire pour des applications biomédicales que les autres alliages. En effet, une rupture du film passif et l'importante libération consécutive d'ions Ni pourraient avoir lieu durant l'intervention chirurgicale ou même durant la durée de vie en service de l'implant.

Cependant, les résultats trouvés dans la littérature sont contradictoires dépendamment des tests de corrosion, du type de NiTi et des protocoles suivis par les auteurs. La disparité des données est surtout marquée pour la résistance à la piqûration du NiTi (Tableau 2.2)

Tableau 2.2: Variabilité des valeurs de tensions de piqûration

Auteurs	Tension de piqûration	Solution	Autres précisons
Abiko, 1995	1300 mV (SCE)	0,9% NaCl	NiTi poli
	1400 mV (SCE)		NiTi en couche mince
	150 mV (SCE)		NiTi poreux
Dutta, 1993	200 mV (SCE)	Hank's	NiTi martensitique
	700 mV (SCE)		NiTi austénitique
	650 mV (SCE)		NiTi écrouis à 30%
	450 mV (SCE)	salive artificielle	NiTi écrouis à 30%
Endo, 1995	1400 mV (SCE)	0,9% NaCl	
	1000 mV (SCE)	0,9% NaCl+18% sérum	
	600 mV (SCE)	α-MEM	
	600 mV (SCE)	α-MEM+18% sérum	
Karen, 1980	1140 mV (SCE)	Hank's	
	430 mV (SCE)	Hank's+cystéine (0,1M)	
Kimura, 1987	600-1200 mV (SCE)	1 % NaCl	non reproductible
Nakayama, 1989	250-1500 mV (Ag)	Ringer	non reproductible
Randin, 1988	600-1050 mV (SHE)	sueur artificielle	non reproductible
Rondelli, 1996	800 mV (SCE)	solution physiologique	potentiodynamique
	300 mV (SCE)		scratch test potentidyn.
	-50 mV (SCE)	salive artificielle	ASTM F746 modifé
Sarkar, 1983	140 mV (SCE)	salive artificielle	

2.3.2 Variabilité des résultats suivant les tests de corrosion utilisés

Rondelli et al. (1996) ont considéré le courant de passivité dans les tests potentiostatiques comme index de libération ionique et donc de resistance à la corrosion uniforme. Ils ont trouvé des valeurs trois fois plus élevées pour le NiTi que pour le Ti6Al4V et les aciers inoxydables AISI 302, AISI 316L et ASTM F 138 dans une solution physiologique artificielle à 40°C. Ceci impliquerait que le NiTi est moins résistant à la corrosion uniforme que les autres alliages.

Concernant la corrosion localisée, les essais potentiodynamiques dans une solution physiologique artificielle désarérée à 40°C ont indiqué une bonne résistance à la piqûration pour le NiTi, similaire à celle du Ti6Al4V. Cependant, des tests où le film passif était brutalement endommagé (scratch tests potentiostatiques dans une solution physiologique artificielle à 40°C et tests ASTM F 746 modifiés dans une salive artificielle à 37°C) ont mis en évidence la faiblesse du film passif formé sur le NiTi en comparaison avec celui formé sur le Ti6Al4V ou sur les aciers inoxydables.

De même, Sarkar et al. (1983) ont évalué la résistance à la corrosion du NiTi par des tests potentiodynamiques dans une solution de NaCl (1%). Le NiTi présentait une résistance à la piqûration plus faible que le permachrome (acier inoxydable), l'elgiloy (CoCr) ou le Ti.

Étant donnée la dispersion des résultats suivant le type de test utilisé, il est difficile de situer la résistance à la corrosion par rapport à celle des alliages médicaux classiques. Cependant, une tendance semble montrer que le NiTi serait moins résistant en corrosion uniforme et localisée dans des conditions physiologiques que les alliages de titane, l'acier inoxydable 316L et le CrCo.

2.3.3 Variabilité des résultats suivant le milieu corrosif utilisé

L'établissement d'un test *in vitro* comprend plusieurs difficultés dont le choix de la solution corrosive. Celle-ci doit se rapprocher le plus possible des conditions complexes *in vivo* pour que le test donne des résultats représentatifs. Cependant les milieux moins complexes tels qu'une solution saline de NaCl permettent aussi de comprendre le rôle de chaque élément constitutif du milieu réel.

Dans les travaux de Rondelli et al. (1996) et de Sarkar et al. (1983) mentionnés ci-dessus, des résultats contradictoires ont été obtenus avec des essais potentiodynamiques suivant que les essais aient été réalisés dans une solution physiologique artificielle ou dans une solution de NaCl (1%). Le NiTi présentait une meilleure résistance à la

piqûration dans la solution physiologique artificielle que dans la solution de NaCl. La teneur en ions Cl^- semblerait donc influencer la piqûration du NiTi.

Endo et al. (1995) ont aussi testé le NiTi avec des essais potentiodynamiques dans différentes solutions: une solution de NaCl (0,9%), la même solution avec 18% de serum, un milieu de culture cellulaire α-MEM, et le même milieu avec 18% de sérum. Les résultats ont suggéré que la passivation du NiTi était inhibée par des amino-acides du milieu α-MEM. La présence de sérum a diminué considérablement la résistance à la piqûration du NiTi et a augmenté sa vitesse de corrosion. Les analyses XPS ont montré que les molécules protéiniques avaient été rapidement adsorbées à la surface, ce qui aurait pu interférer dans le procédé de passivation du NiTi et les réactions de corrosion.

Au vu de ces études, il apparaît que la dispersion des résultats observés dans la littérature pourrait donc venir en partie des différents types de solution utilisée. Les solutions les plus proches des conditions réelles semblent diminuer la résistance à la corrosion du NiTi. En outre, les variations obtenues peuvent aussi provenir des différences d'échantillon.

2.3.4 Variabilité des résultats suivant la structure des échantillons NiTi

Abiko et al. (1995) ont constaté que le NiTi poli ou en couche mince résistait bien mieux à la corrosion que le NiTi poreux. Cela peut s'expliquer par le fait que les deux premières structures sont homogènes et lisses alors que l'échantillon poreux présente plus d'infractuosités et donc de sites préférenciels d'initiation de piqûre.

D'autre part, Dutta et al. (1993) ont analysé le comportement de plusieurs types de NiTi (martensitique, austénitique, écrouis à 30% (martensitique)) en comparaison avec l'acier inoxydable 316L, dans deux milieux différents (solution de Hank's et salive artificielle). Le NiTi austénitique offrait la meilleure résistance à la corrosion dans les deux milieux. Cependant, seul le NiTi martensitique présentait un domaine de passivation stable dans la solution de Hank's, et seul le NiTi écrouis à 30% en présentait un dans la salive artificielle. Ce résultat doit être tenu en compte dans le choix du NiTi selon les applications de l'appareillage (orthopédiques ou orthodontiques).

De plus, ces auteurs mettent en évidence la présence intrinsèque de phase intermetallique $NiTi_2$ à la surface des échantillons de NiTi. Chuprina et al. (1989) ont aussi détecté des inclusions de $NiTi_2$ et Ni_3Ti avec des clichés de diffraction au rayons X du NiTi. Kimura et al. (1987) et Haasters et al. (1990) ont par ailleurs observé des précipités de carbure de titane. Ces précipités pourraient trouver une origine dans le

procédé de fabrication du NiTi puisque l'alliage est généralement fondu dans des creusets en graphite. Oshida et al. (1992) ont aussi mis en cause les procédés de fabrication quant à la présence de structures hétérogènes observées sur des fils orthodontiques non utilisés. Ils ont reporté, après utilisation de ces fils, des dommages aux endroits où ils avaient précédemment identifié les structures hétérogènes.

Toutes ces hétérogénéités pourraient jouer le rôle de sites préférenciels d'initiation de piqûres. Leur quantité plus ou moins importante d'une coulée à l'autre et dépendamment du procédé de fabrication pourrait aussi expliquer la non reproductibilité de la résistance à la piqûration observée par certains auteurs ou la dispersion des résultats répertoriés dans la littérature.

Ces études mettent en évidence l'importance de la nature et de l'état de surface du NiTi face à la résistance à la corrosion.

2.4 Traitements pour augmenter la résistance à la corrosion

Les ions libérés par corrosion étant potentiellement néfastes pour la biocompatibilité, une réduction des taux de corrosion et une augmentation de la résistance à la piqûration sont recommandées pour l'alliage NiTi.

Ainsi, plusieurs traitements de surface ont été développés pour améliorer la résistance à la corrosion du NiTi en milieu physiologique ou biologique simulé.

2.4.1 Traitements du NiTi

2.4.1.1 Recouvrement du substrat

Des revêtements de biocéramique TiN ou CTiN ont été fabriqués par des procédés de déposition physique ou de déposition chimique (Kimura et al., 1987). Ils ont protégé effectivement le substrat de NiTi contre la corrosion uniforme et ont stabilisé la surface. En effet, une bonne résistance à la piqûration a été observée de façon reproductible pour les échantillons traités, contrairement aux échantillons non traités. Cependant les tests de flexion n'ont pas été concluants puisque le revêtement a craqué sous les grandes déformations que l'alliage NiTi pouvait endurer.

Endo et al. (1995) ont aussi essayé de créer un revêtement de TiN par placage ionique. Ils ont enregistré une diminution des taux de corrosion mais au détriment de la résistance à la piqûration.

Lombardi et al. (1995) ont expérimenté un dépôt, par technique plasma, d'une couche mince de polytétrafluoroéthylène (PPTFE) sur des plaques de NiTi. Des tests potentiodynamiques dans une solution physiologique de Hank's ont montré que ce traitement réduisait les taux de corrosion et augmentait la résistance à la piqûration des échantillons. De plus, des tests *in vitro* ont montré que le revêtement de PPTFE déposé par plasma améliorait la cytocompatibilité du NiTi. Ce revetêment n'a pas été testé sous les grandes déformations, mais l'idée d'un polymère mou semble prometteuse pour cet aspect.

2.4.1.2 Oxydation du NiTi

Un film d'oxyde obtenu par chauffage à 900°C pendant 10 minutes a satisfait lui aussi aux critères d'amélioration de la résistance à la corrosion et de tenue sous les grandes déformations (Kimura et al., 1987).

Par ailleurs, Trépanier et al. (1996) ont testé des appareillages médicaux en NiTi électropolis ayant subi un traitement thermique dans un four à 450°C, ou un traitement thermique dans un bain salé à 500°C ou une passivation dans une solution d'acide nitrique à température ambiante. La couche d'oxyde reformée variait entre 30 Å et 900 Å. Aucun test mécanique n'a vérifié la tenue du film d'oxyde sous les grandes

déformations. Cependant, tous ces traitements ont diminué les taux de corrosion et augmenté la résistance à la piqûration des échantillons en NiTi.

Ainsi, tout traitement induisant une oxydation du NiTi semble prometteur pour améliorer la résistance à la corrosion de cet alliage. Dépendamment de l'atmosphère, de la température et de la durée auxquelles est effectué le traitement thermique, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxydes sur le NiTi varient.

Nous avons vu dans le paragraphe 2.4.1 que les oxydes spontannés formés à température ambiante et pression atmosphérique étaient principalement du TiO_2, TiO_x et NiO, et que du Ni restait présent sous forme métallique. Cette oxydation réalisée à faible pression d'oxygène induit la formation des mêmes oxydes de titane mais le nickel reste entièrement sous sa forme métallique (Chan et al., 1990). A haute température (400°C ou 450°C), deux couches d'oxydes apparaissent: à basse pression d'oxygène, la ségrégation du Ti induite par l'oxygène s'opère avec l'oxydation sélective du Ti, résultant en une surface complètement recouverte de TiO_2; à pression atmosphérique, la couche superficielle d'oxydes est compartimentée en régions composées d'un mélange de NiO et TiO_2 et en régions de TiO_2 seulement. Sous cette couche se trouve une couche entière de TiO_2. En dessous de ces deux couches d'oxydes est présente une couche riche en Ni.

Chuprina et al. (1989) ont aussi étudié l'oxydation du NiTi à l'air ambiant à des températures variant entre 600°C et 1000°C. A ces températures, ils ont observé la formation d'une couche superficielle continue et dense de NiO et NiO-TiO_2 sous laquelle se trouvait une barrière unique de diffusion en Ni_3Ti.

Espinos et al. (1993) ont expliqué la présence de cette couche riche en nickel par la formation d'une couche d'oxyde TiO_2 superficielle qui serait une force motrice pour induire la migration du nickel dans les couches plus profondes ou dans les couches partiellement reoxydées de l'échantillon.

Ainsi l'amélioration de la résistance à la corrosion pourrait s'expliquer par la formation d'une couche d'oxydes dépourvue de Ni ou de Ti métallique et limitant la diffusion du nickel à la surface.

2.4.1.3 Autres techniques

L'implantation de N^+ a satisfait les aspects de résistance à la corrosion et tenue sous les grandes déformations (Grant et al., 1995; Green et al., 1993). Ce traitement a accéléré le processus de formation d'un film passif très résistant à la corrosion, biocompatible et suffisamment flexible pour supporter les grandes déformations induites par la mémoire de forme. L'amélioration de la résistance à la piqûration a été causé par le gonflement de

la zone bombardée par les ions N^+. Ceci a entrainé des contraintes compressives intenses et le durcissement de la zone implantée (présence de précipité TiN). Ce traitement n'a pas affecté le corps de l'alliage ni le comportement de transformation de phase de l'appareillage en NiTi.

2.4.2 Choix des traitements de notre étude

Au vu des travaux réalisés sur la déposition de revêtements protecteurs, les films de biocéramiques semblent efficaces pour améliorer la résistance à la corrosion du NiTi, mais trop rigides pour supporter les grandes déformations que peut subir cet alliage. En revanche, les revêtements de polymères tels que le PPTFE ont donné de bons résultats sous tous les aspects: corrosion et élasticité. Nous allons donc étudier ce traitement plus en détail dans le chapitre 2.5.2.1.

Par ailleurs, les traitements thermiques provoquant une oxydation semblent aussi efficaces pour améliorer la résistance à la corrosion. Ils induisent une couche d'oxydes de titane et nickel dépourvue de nickel ou de titane métallique. De plus, la formation d'oxydes de titane provoque aussi la migration du nickel en profondeur pour former une couche riche en nickel qui joue le role de barrière de diffusion au nickel.

De telles modifications pourraient aussi être favorables pour l'amélioration de la biocompatibilité du NiTi. En effet, la réduction de la diffusion du Ni à la surface et donc

au contact avec les cellules ou avec le milieu cellulaire devrait réduire les réactions *in vivo* reportées en chapitre 2.3. De plus, les oxydes de Ti induits à la surface du NiTi sont généralement très biocompatibles.

Par contre, les traitements thermiques étudiées jusqu'à présent affectent non seulement la surface mais peuvent aussi induire un chauffage du corps entier de l'échantillon. En effet, ces traitements sont généralement réalisés dans un four et peuvent induire des modifications jusqu'à quelques fractions de millimètres de profondeur (à 1000°C on atteint environ 0,3 mm) (Chuprina et al., 1990). Ceci pourrait modifier les températures de transition et les propriétés de mémoire de forme et de superélasticité de l'appareillage.

Une façon d'obtenir une élévation de température très localisée à la surface avec une oxydation de la surface serait de réaliser un traitement laser dans une atmosphère contenant de l'oxygène. Nous allons étudier les travaux déjà réalisés sur l'amélioration de la résistance à la corrosion par traitement laser en chapitre 2.5.2.2.

2.4.2.1 Traitement au plasma basse pression

Le plasma froid est un gaz partiellement ionisé composé d'électrons, d'ions, de radicaux libres et d'autres espèces neutres, et de rayonnements (ultra-violet jusqu'à infra-rouge).

Cet état de la matière peut être créé par diverses techniques mais surtout par excitation électrique. Lorsqu'un ou un mélange de plusieurs gaz à faible pression et à température ambiante sont exposés à un champ électriquesuffisamment intense, il se produit une décharge lumineuse. Les électrons libres acquièrent facilement de l'énergie (typiquement 1 à 10 eV) par accélération dans le champ électrique imposé, et subissent des collisions inélastiques avec les molécules neutres du gaz. Ces collisions vont générer d'autres pairs électron-ion, des radicaux libres et des molécules à l'état excité dont certains peuvent émettre de photons: toutes ces espèces constituent le plasma. La modification de surfaces en contact avec le plasma est causée par des espèces chimiques activées ou suffisamment énergétiques pour initier des réactions chimiques à la surface. Suivant la sélection des paramètres du procédé, il existe différents types de traitement par plasma froid (Coburn et al., 1991): modification de surface (altération des caractéristiques physiques et/ou chimiques d'une surface solide pré-existante), gravure ou dépôt de couches minces.

La technique des plasmas semble donc avantageuse pour des applications sur des surface en NiTi car elle limite leur échauffement et ne devrait pas affecter les propriétés de mémoire de forme et de superélasticité que leur confère le corps de l'alliage.

De plus, la déposition se réalise dans un réacteur si bien que cette technique ne devrait pas poser de problème pour l'obtention d'un film uniforme sur une géométrie complexe telle que nos agrafes d'ostéosynthèse.

En outre, un film de polytétrafluoroéthylène (PPTFE) présente les avantages suivants (Bolton et al., 1985; Cho et al., 1988; Ratner et al., 1987; Shallauer et al., 1990; Yeh et al., 1988):

- polymère mou donc flexible
- très bonne adhérence avec une diversité de substrats organiques et non organiques,
- présence de faibles forces intermoléculaires permettant l'obtention de surfaces relativement inertes,
- degré de réticulation élevé permettant une bonne protection du substrat lors d'exposition à des milieux agressifs,
- capacité polymérisantes de TFE plus élevée que celle d'autres fluoropolymères,
- couche homogène et uniforme,
- promotion de l'ostéointégration.

Enfin, l'équipement et le matériel nécessaire à un tel traitement est disponible à l'École Polytechnique dans les laboratoires du Pr. Wertheimer (Département de Génie

Physique). C'est dans ce laboratoire qu'ont été réalisés les travaux de Lombardi et al. (1995). Les membres de l'équipe Plasma du Pr. Wertheimer ont par ailleurs l'expertise nécessaire pour encadrer notre projet.

2.4.2.2 Traitement au laser

Les lasers apparaissent depuis quelques temps comme un moyen de modifier la surface des matériaux métalliques et d'améliorer leur résistance à l'usure, à la corrosion, et à la fatigue.

Actuellement deux méthodes sont proposées (Steen et al., 1985; Molian et al., 1988):

- modifier la composition de la surface par carburation, nitruration, déposition chimique et physique, formation d'alliage en surface (surface alloying)
- durcir ou modifier la surface par transformation de phase ou élévation thermique.

Les processus de modification de surface par laser (figure 2.1) sont conçus pour altérer la composition et la microstructure des couches superficielles et ainsi en améliorer les propriétés par rapport à celle du corps du matériau.

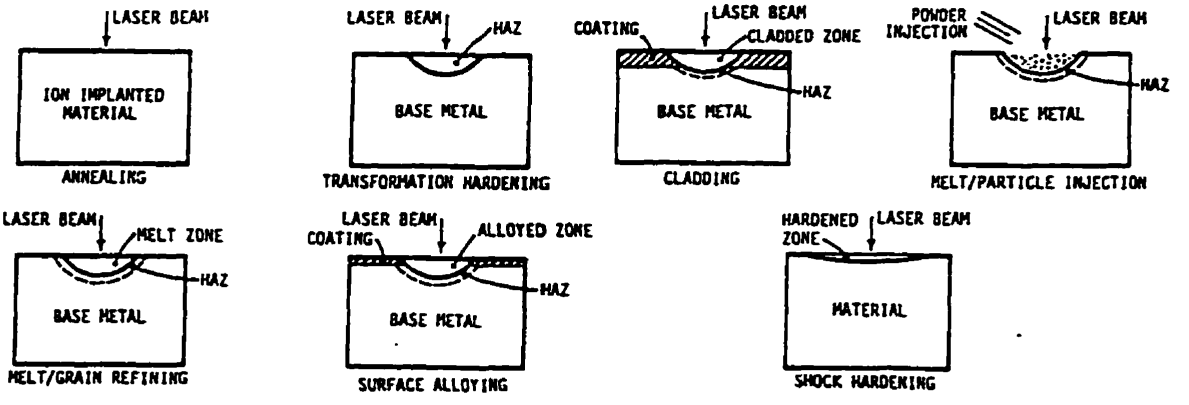


Figure 2.1: Modification de surface par laser

(Source: MOLIAN P.A., Principles and applications of lasers for wear resistant coating, in Surface modification Technologies, T.S. Sudarshan and D.G. Bhat, The metallurgical Society, 1988)

En général, les avantages du laser comme traitement de surface sont: propreté chimique, pénétration thermique contrôlée, durcissement localisé et sélectif, peu de correction après traitement, processus sans contact, propriétés mécaniques, physiques, chimiques, et électroniques améliorées, processus rapide, travail de précision...

Les effets du traitement de surface par laser peuvent être expliqués sur le modèle d'un chauffage rapide suivi d'un refroidissement rapide similaire à une trempe. Pendant le

chauffage par laser, de grands gradients de température apparaissent entre la couche superficielle et le substrat sousjacent. Cela provoque des taux de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 100°C/s. Le substrat métallique étant un très bon conducteur de chaleur, il peut donc la disperser rapidement. Le traitement est ainsi limité en surface et n'affecte pas le corps du matériau. Ce chauffage rapide suivi d'un refroidissement rapide provoquent de considérables changements chimiques et/ou microstructuraux qui améliorent les propriétés de surface.

Les avantages de chacun des types de traitement au laser est reporté par Steen et al. (1985). Le traitement le plus approprié à l'amélioration de la tenue en corrosion semble être la fusion superficielle de surface (surface melting). Elle induit en effet un affinement des microstructures, une amélioration de l'homogénéité et un durcissement de la surface sans fragilisation.

La littérature ne présente aucune étude du traitement par laser du NiTi. Toutefois, Igharo et al. (1987) ont étudié la solidification rapide du NiTi. Ils ont observé une homogénéisation chimique et un affinement des microstructures de l'alliage.

De plus, Parvathavarthini et al. (1992) ont expérimenté l'amélioration de la résistance à la piqûration de l'acier inoxydable 304 par laser au CO_2. Ils ont obtenu de bons résultats par fusion superficielle de surface et d'encore meilleurs par formation d'alliage (surface

alloying) en présence d'azote. L'azote incorporé de l'atmosphère se dissolvait durant la propagation des piqûres pour former des ions ammonium qui repassivaient la surface.

La fusion superficielle par laser CO_2 dans l'air ambiant a aussi augmenté la résistance à la piqûration de l'acier inoxydable 304L (Akgün et al., 1995). Cette amélioration a été attribuée à la modification de structure et de composition chimique de la surface ainsi qu'à l'élimination et/ou la redistribution des inclusions de surface.

De même, Silva et al. (1991) ont expliqué l'amélioration de la résistance à la piqûration de l'acier inoxydable 316L dans une solution physiologique par l'élimination de certaines inclusions de surface. Cette élimination a pu être obtenue par la fusion puis le refroidissement rapide de la surface.

Bergmann et al. (1989) sont arrivés aux mêmes conclusions que ces derniers auteurs pour le traitement de l'alliage CuCr par laser excimère. Une autre étude menée par Bergeron et al. (1994) a permis de faire la comparaison entre différents degrés de chauffage (blanchiement, fusion, évaporation) de la surface de l'Al 2024-T6 par laser excimère. La fusion de la surface a procuré au matériau une meilleure tenue en corrosion et diminué le nombre de piqûres. Le traitement effectué dans l'air ambiant a modifié la couche d'oxyde et a amélioré la résistance à la corrosion.

Ainsi, un traitement de surface par laser résultant en une fusion et opéré à l'air ambiant pourrait produire une oxydation limitée à la surface et apporter consécutivement les modifications permettant d'augmenter la résistance à la corrosion du NiTi, comme les traitements thermiques que nous avons vu. De plus, la fusion du matériau permettrait d'éliminer les inclusions de surface et donc d'augmenter la résistance à la piqûration. Par ailleurs, l'utilisation d'un laser excimère pulsé réduit encore la profondeur du traitement à quelques nanomètres et conviendrait alors d'autant plus pour notre application.

En outre, l'étude de Bergeron et al. (1994) a été réalisée est à l'École Polytechnique dans le laboratoire de Procédé Laser sous la direction du Pr. Meunier (Département de Génie Physique). L'équipement nécessaire à un traitement par laser sur un appareillage NiTi est donc disponible. De plus les membres du Laboratoire de Procédé Laser du Pr. Meunier possèdent l'expertise nécessaire pour encadrer un tel projet.

Chapitre 3 . Matériaux et traitements

3.1 Échantillons

Les échantillons de NiTi proviennent de AMP Développement (France) sous forme de plaques de 2x2x0,1 cm^3 et d'agrafes d'ostéosynthèse (Fig. 3.1).

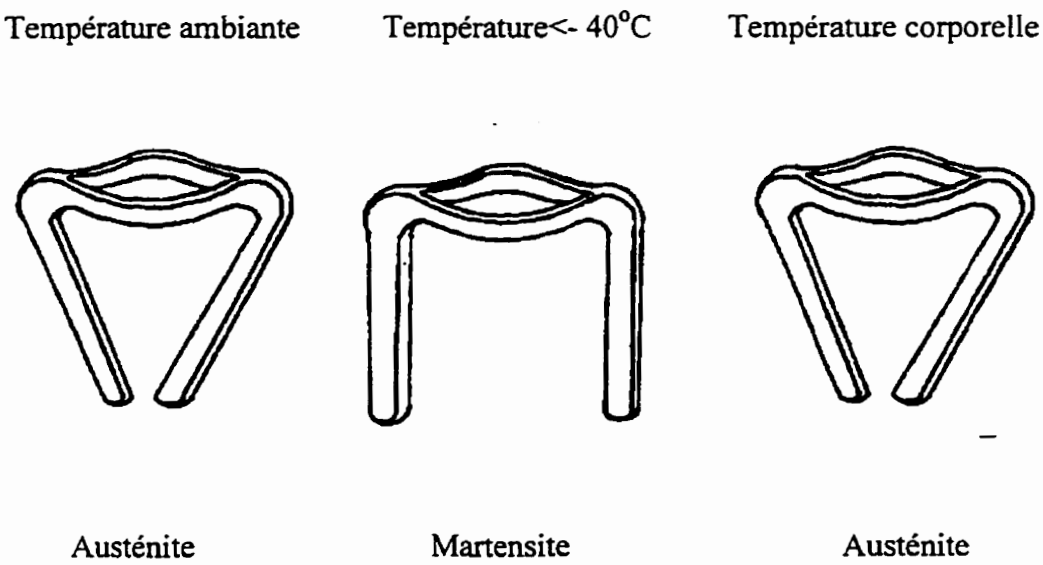


Figure 3.1: Schéma des agrafes

Les échantillons en Ti (ASTM B-265 grade 2) ont été fournis par Titanium Limitee (Canada) sous forme de barre de 25x1.5x0,1 cm^3 et les échantillons de Cr-Co-Mo (ASTM F-75) par Howmedica (USA) sous forme de plaques de 2x2x0,2 cm^3.

Les plaques de NiTi ont été découpées avec une scie en diamant en plus petites plaques de 1x1x0,1 cm^3, les barres de Ti en plaques de 0,67x1,5x0,1 cm^3 et les plaques de Cr-Co-Mo en plaques de 1x1x0,2 cm^3.

Les températures de transition des échantillons en NiTi sont:

- plaques:	M_s= -8°C	M_f=-23°C
	A_s=-2°C	A_f= 23°C
- agrafes:	M_s= -15°C	M_f=-35°C
	A_s=-10°C	A_f=15°C

A 37°C, tous les échantillons en NiTi sont en phase austénitique à contrainte imposée nulle.

Toutes les plaques de Ti et de Cr-Co-Mo, ainsi qu'une partie des plaques de NiTi, ont été polies sur une face jusqu'au micron à la poudre de diamant. Une autre partie des plaques de NiTi a été testées telles que reçues pour voir l'effet de la rugosité. Les agrafes

ont aussi été testées telles que reçues pour voir l'impact de la rugosité évaluée à 10µm par le profilomètre (Dektak, Sloan 2020), et celle de leur géométrie complexe.

Tous les échantillons ont été nettoyés dans un bain ultra-sons pendant 5 minutes dans l'acétone puis dans l'eau distillée.

3.2 Traitements

3.2.1 Traitement au plasma

3.2.1.1 Description du dispositif

Le système plasma (Fig. 3.2) est composé de quatre sous systèmes:

- un système d'alimentation et de contrôle du gaz plasmogène,
- un générateur de radiofréquence à 13,56 Hz et son contrôleur d'impédance,
- le réacteur où l'on dispose l'échantillon à traiter et son système de vide (pompes, contrôle de la pression...).

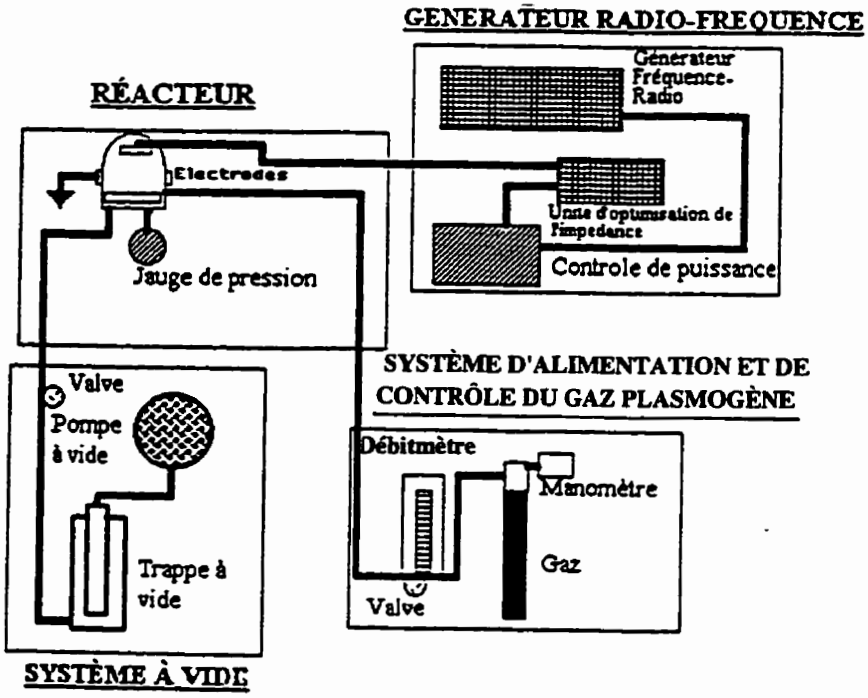


Figure 3.2: Système de dépôt par plasma

L'appareil utilisé pour le dépôt par plasma comporte une chambre en acier inoxydable dont l'évacuation est assurée par une pompe turbomoléculaire. Le réacteur plasma radiofréquenciel utilisé dans cette étude est schématisé figure 3.3. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les échantillons NiTi sont disposés sur l'électrode reliée à la terre (site B) (Lombardi et al., 1995).

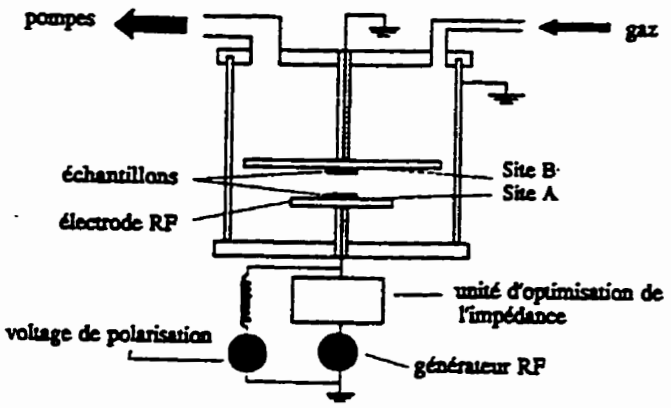


Figure 3.3: Réacteur plasma

Les principaux paramètres de dépôt par plasma sont: le type de gaz utilisé, le taux d'écoulement du gaz, la pression, la géométrie du réacteur, la fréquence et la puissance de la décharge, le temps d'exposition de l'échantillon, l'état de surface de l'échantillon (rugosité, propreté).

Les décharges électriques sont utilisées à des fréquences particulières: 13,56 MHz pour les décharges radiofréquences et 2,54 GHz (micro-ondes) correspondant aux normes imposées par l'Union Internationale des Télécommunications.

Toute une gamme de propriétés physiques et chimiques peut être obtenue en faisant varier ces paramètres de dépôt.

3.2.1.2 Protocole de dépôt par plasma

L'étude réalisée par Lombardi et al. (1995) et al. a servi de base à l'établissement de notre protocole.

Avant toute déposition par plasma de tétrafluoroéthylène (TFE), les échantillons ont été nettoyés par plasma argon radiofréquenciel (13,56 MHz) pendant 10 minutes pour enlever toute contamination à la surface. Les conditions étaient:

- puissance d'excitation de 200W
- taux d'écoulement du gaz de 20 sccm (cm^3/min, à pression atmosphérique et température ambiante)
- pression de 0,4 Torr
- voltage de polarisation maintenu à -400 V tout au long du nettoyage

La croissance du film s'est effectuée à:

- une puissance de 20 W,
- un débit de 10 sccm, (cm^3/min, à pression atmosphérique et température ambiante)
- une pression de 40 mTorr,
- un voltage de polarisation de -30 V,

Une croissance durant 20 minutes a produit une couche mince d'une épaisseur de 0,4 µm telle que mesurée par le profilomètre Dektak (Sloan 2020).

3.2.2 Traitement au laser

3.2.2.1 Dispositif

Le laser utilisé est de type EXCIMER (MPB Technologies Inc., modèle AQX 150) avec un temps de pulse de 30ns à une longueur d'onde de 248nm (mélange de gaz Krypton/Fluor). A cette longueur d'onde, l'énergie n'est absorbée que très superficiellement (fraction de µm) et n'altére donc théoriquement pas les propriétés du corps de l'alliage.

Le dispositif utilisé est présenté à la figure 3.4:

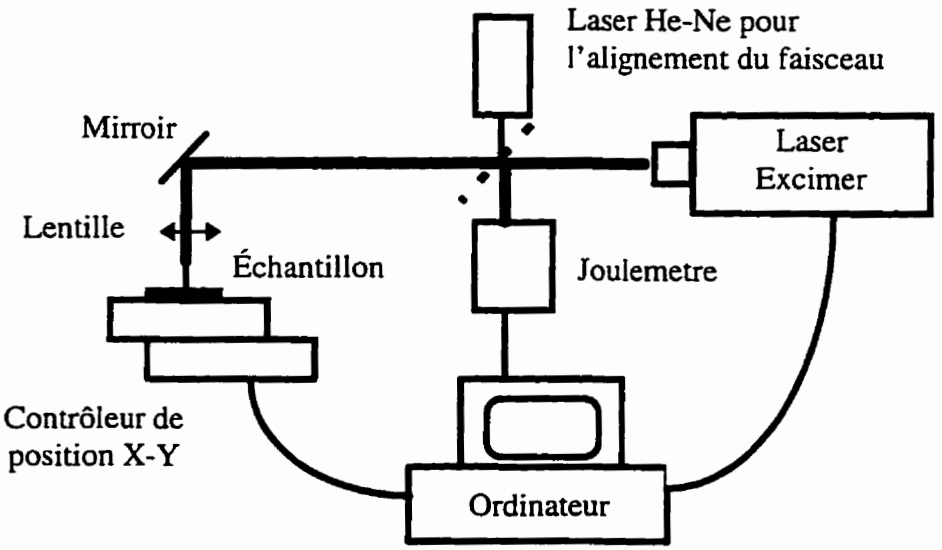


Figure 3.4: Dispositif laser

Dépendamment de la disponibilité du matériel, la lentille était sphérique ou cylindrique.

Les paramètres fixes du traitement au laser sont le type de milieu (mélange KrF), le temps de pulse (30ns), les caractéristiques du matériau (coefficient d'absorption, coefficient de reflexion, capacité thermique), l'atmosphère (air ambiant).

Les paramètres variables du laser sont la puissance du laser, la taille du spot, taux de répétition, le balayage de l'échantillon (vitesse, intervalle entre 2 lignes de balayage, nombre de balayages).

3.2.2.2 Réglage du laser

Le réglage du laser pour un traitement idéal est à déterminer selon les caractéristiques du matériau. En supposant qu'il n'y a aucune perte de chaleur durant le temps du pulse, l'énergie absorbée est utilisée pour augmenter la température à la surface à T_{max} donnée par: $C_p l_0 T_{max}=F(1-R)$

avec C_p = capacité thermique = 6,318 J/cm^3K pour NiTi

$l_0= 1/\alpha$ avec α =coefficient d'absorption à 248nm

F=fluence (J/cm^2)

R=coefficient de reflexion

permet de calculer la fluence désirée pour notre traitement.

Le NiTi n'est pas un matériau conventionnel pour les traitements au laser. Les caractéristiques nécessaires (α et R) spécifique de l'alliage ne se trouvent pas dans les tables classiques de physique ou d'optique. La fluence F du laser pour obtenir une température de surface donnée n'est donc pas possible par ce moyen. Nous avons donc utilisé une approche empirique et une évaluation au microscope optique pour évaluer le type de traitement (surface fondue ou non). Nous nous sommes aussi basés sur les travaux préliminaires de Bergeron et al. (1994) et de mon PFE (Villermaux et al., 1995).

3.2.2.3 Protocole de traitement laser

Suivant le type de lentille utilisé (sphérique ou cylindrique), les paramètres de traitement étaient différents (Tableau 3.1)

Tableau 3.1: Paramètres des différents traitements

Lentille	Sphérique	Cylindrique
Puissance (mJ/pulse)	36	32
Spot (mm^2)	disque 3	ligne 15x0,2
Fluence (mJ/cm^2/pulse)	1200	1066
Vitesse de balayage ($\mu m/s$)	2000	200
Taux de répétition (Hz)	12	12

3.2.2.4 Calcul de l'intensité accumulée

$I_{acc} = N.I = \frac{R.D}{V}.I$ avec N= nombre de pulses reçues

I= fluence du faisceau laser

R= taux de répétition du laser

D= dimension du spot dans l'axe de balayage

V= vitesse de balayage

La dimension du spot dans l'axe de balayage dépend du type de la lentille:

- pour la lentille sphérique: D= 2 rayons = $2\sqrt{\frac{surface}{\pi}}$ = 1.95 mm donc I_{acc}=14 J/cm^2

- pour le lentille cylindrique: D= 0.2mm donc I_{acc}= 12,8 J/cm^2

Ainsi, pour les deux types de lentille, les paramètres sont ajustés de façon à ce que l'intensité accumulée I_{acc} soit semblable, et que consécutivement les états de surface obtenus soient similaires.

3.2.2.5 Adaptation du traitement aux différents échantillons

Avec une lentille sphérique, le traitement sur les plaques s'effectue selon un balayage carré de la surface sur environ 1 cm^2. Le balayage carré est obtenu par des passages successifs du laser dans la direction Y décalés à chaque fois de la distance équivalente à

un diamètre de spot laser dans la direction X. Avec une lentille cylindrique, le traitement s'effectue sur la totalité de la surface de l'échantillon (1 cm^2) et le balayage est obtenu par simple translation du contrôleur en X.

La fusion de la surface est obtenue proche du point de focalisation du faisceau laser. Or la distance focale de la lentille est relativement faible (5 et 7,5 cm). Ainsi le traitement est très sensible à un changement de distance lentille-échantillon. Le contrôleur ne permet de déplacer l'échantillon sous le faisceau laser que dans un plan (X,Y). La géométrie complexe de l'agrafe nécessiterait un déplacement dans une troisième direction Z. Ce système ne permet donc pas de traiter l'entrejambe ni les faces internes de l'agrafe. Seules les faces externes des jambages ont donc été traitées avec la lentille sphérique. La dimension du spot est suffisante pour traiter la surface par un seul passage. Tous les traitements ont été réalisés à l'air ambiant.

Chapitre 4 . Techniques d'évaluation des traitements

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la biocompatibilité d'un échantillon métallique est étroitement reliée à sa résistance en corrosion. La méthodologie suivie pour évaluer l'amélioration de la biocompatibilité de nos échantillons suite aux traitements consiste d'abord à évaluer:

- l'amélioration de la résistance à la corrosion et les modifications physico-chimiques induites par ces traitements
- l'impact sur la cytocompatibilité

4.1 Tests de corrosion

Ces tests ont été réalisés uniquement sur les échantillons de NiTi traités et non traités.

4.1.1 Principe de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est plongé dans une solution électrolytique, il se produit des échanges électrochimiques ou ioniques entre le matériau et la solution. Ces échanges sont gouvernés par les réactions d'oxydo-réduction suivantes:

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$	oxydation (anode)	(eq. 4.1)
$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$	réduction (cathode)	(eq. 4.2)
$2H^++2e^- \rightarrow H_2$		(eq. 4.3)

Ces réactions produisent un courant d'intensité I, proportionnelle à la vitesse de corrosion du matériau. Le métal se dégrade et se dissout sous forme ionique dans la solution. Entre le métal et la solution, il se produit deux réactions: l'oxydation du métal (eq. 4.1) et la réduction simultannée de l'accepteur d'électron, l'oxygène et l'hydrogène étant les principaux (eq. 4.2 ou 4.3). Cette situation correspond à une tension de l'électrode à laquelle la corrosion se produit, d'où le nom de "tension de corrosion".

4.1.2 Cellule de corrosion

Tous les tests de corrosion ont été effectués dans la même cellule de corrosion (Fig. 4.1).

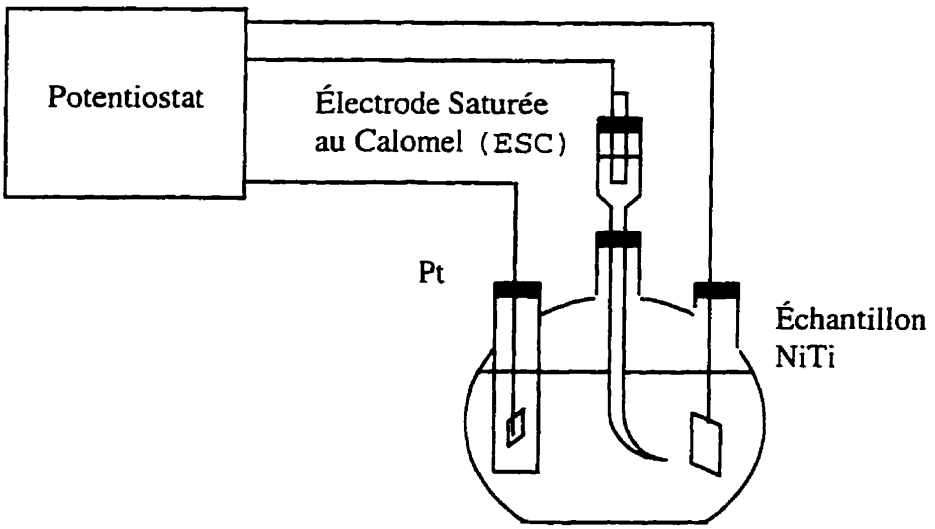


Figure 4.1: Cellule de corrosion

Le dispositif correspond à un système à trois électrodes. L'échantillon de NiTi constitue l'électrode de travail, les tensions sont prises par rapport à l'électrode de référence saturée au calomel (ESC), et les intensités de courant sont mesurés entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire au platine (4 cm^2).

La cellule électrolytique consiste en un ballon en verre de 130 mm de diamètre pour les essais sur les plaques, et en un cylindre en verre de 60 mm de diamètre et 60 mm de profondeur pour les essais sur les agrafes. Pour les essais potentiodynamiques (cf section suivante), le cylindre est isolé de l'air par un bouchon de caoutchouc. Le ballon et le

bouchon de caoutchouc possèdent une entrée et une sortie de gaz, un trou pour le capillaire de luggin et un trou pour passer l'échantillon. L'électrode auxiliaire est séparée du reste de la cellule par un compartiment en verre terminé par une extremitée fritée.

La solution utilisée est celle de Hank's de composition suivante: NaCl 8 g/l, KCl 0,4 g/l, $NaHCO_3$ 0,35 g/l, KH_2PO_4 0,06 g/l, Na_2HPO_4 0,0475 g/l and $C_6H_{12}O_6$ (glucose) 1 g/l.

Seule la face polie (1 cm^2) et éventuellement traitée des échantillons a été exposée à la solution. Les autres faces ont été recouvertes de laque isolante ("Miccrostop", Tolber Division) et du ruban en teflon.

4.1.3 Essais potentiodynamiques

Les essais potentiodynamiques sont les plus fréquemment réalisés pour des évaluations de résistance à la corrosion car ils nous renseignent sur la résistance aux différents types de corrosion existants tels que la corrosion uniforme ou généralisée et la corrosion localisée ou piqûration.

Ces tests consistent à faire varier la tension de manière continue avec une vitesse de balayage constante et à enregistrer la réponse en densité de courant (intensité/surface du matériau) du système.

Les résultats typiques de nos essais sont les voltampérogrammes E- Log |I| (Fig. 4.2)

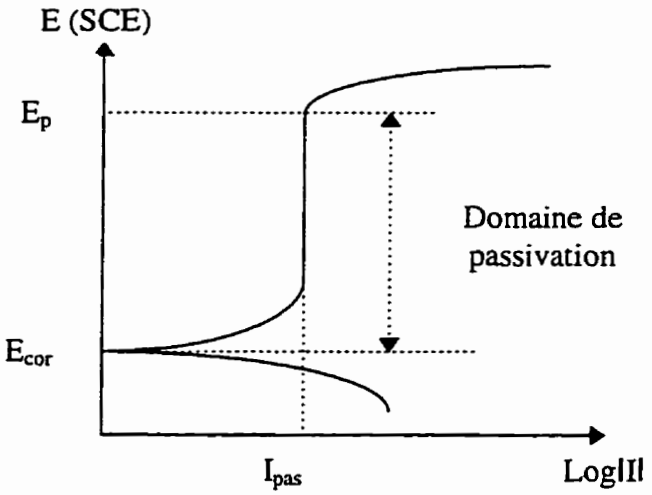


Figure 4.2: Voltampérogramme typique

Ces voltampérogrammes ne présentent pas de pic de transition actif-passif. Ils permettent de mesurer 4 paramètres de corrosion des échantillons:

- E_{cor}: tension au régime de corrosion spontanée (sans courant imposé)

- E_p: tension de piqûration à partir de laquelle apparaissent les premières piqûres

- Domaine de passivation: domaine de tensions où le taux de corrosion est relativement faible (E_p-E_{cor})

- I_{pas}: densité de courant dans le domaine de passivation

L'amélioration de la résistance à la corrosion consiste à :

- diminuer les densités de courant (I_{pas}) → augmentation de la résistance à la corrosion uniforme

- augmenter la tension de piqûration (E_p) et le domaine de passivation → augmentation de la résistance à la piqûration.

Les essais potentiodynamiques ont été réalisées avec un potentiostat controlé par ordinateur (EG&G Princeton Applied Research, model 273).

Les étapes des essais potentiodynamiques ont été les suivantes:

- laisser barboter la solution avec de l'azote pendant 1 heure pour enlever l'oxygène dissout.
- immerger l'échantillon dans la solution pendant 45 min pour stabiliser la tension de corrosion.
- démarrer les mesures de courant alors que la tension augmente de -600 mV (vs E_{cor}) à +2000 mV (vs E_{cor}) avec une vitesse de 0,5 mV/s.

Durant toute l'expérience, la solution a été maintenue à 37°C (± 0,1°C) dans un bain thermostaté.Lorsque la piqûration a été précoce (E_p très actif), l'essais a été arrêté plus tôt afin de ne pas trop endommager l'échantillon.

4.1.4 Tests d'impédance AC

Les essais d'impédance AC sont souhaitables pour confirmer et compléter les résultats obtenus avec les tests potentiodynamiques. Ils nous renseignent en particulier sur la résistance à la corrosion uniforme des échantillons.

Dans les essais d'impédance AC, une variation sinusoidale de tension ΔV est appliquée sur l'électrode de travail (échantillon) et le courant résultant $I+\Delta I$ est mesuré. Un déphasage ϕ entre la tension et le courant apparait. L'amplitude de ce déphasage dépend de la fréquence de variation sinusoidale ω.

L'impédance Z de l'électrode est un nombre complexe dont la partie imaginaire et la partie réelle peuvent être isolées.

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{|\Delta V| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)}$$

$Z = |Z| \exp(-j\phi)$ et $Z = Z_{re} - jZ_{im}$ donc $|Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{1/2}$

L'interprétation des résultats expérimentaux en terme de paramètres de corrosion nécessite l'utilisation d'un circuit électrique équivalent qui schématise le comportement électrique de l'interface métal/électrolyte. Ce circuit équivalent n'est pas exactement la réalité mais consistue un outil pratique pour mieux visualiser le comportement électrique

de l'électrode. Pour une étude sur des alliages orthopédiques, on retient en général (Bundy et al., 1993) le circuit équivalent de Randle (Fig. 4.3)

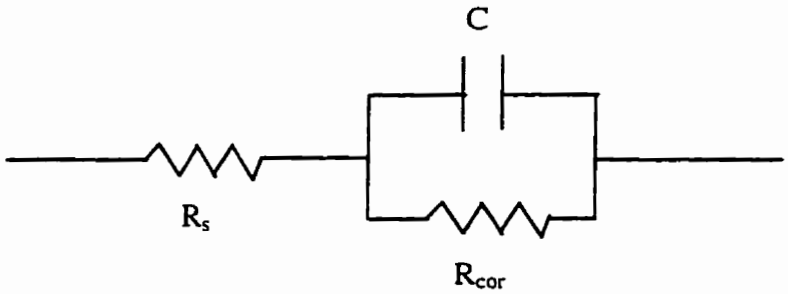


Figure 4.3: Circuit équivalent de Randle

Ce circuit équivalent, composé d'une capacité C et d'une résistance de polarisation R_{cor} branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode/solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance ohmique R_s en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de référence et de travail.

Les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z sont alors:

$$Z_{re} = R_s + \frac{R_{cor}}{1 + (\omega C R_s)^2}$$

$$Z_{im} = \frac{(\omega C R_s)^2}{1 + (\omega C R_s)^2}$$

Il existe plusieurs façons de représenter les résultats expérimentaux:

- le diagramme de Nyquist: $Z_{im}=f(Z_{re})$ pour les différentes valeurs de fréquence utilisées dans le test.

- le diagramme $Z_{re}=f(\omega Z_{im})$.

- le diagramme de Bode: $\log|Z| = f(\log\omega)$.

Bien que la représentation par le diagramme de Nyquist soit valable en théorie, les deux dernières représentations sont plus facilement réalisables expérimentalement et fournisent plus rapidement des données plus fiables pour les alliages orthopédiques très passifs (Bundy et al., 1993). Ainsi, nous avons choisi d'utiliser la representation par le diagramme de Bode pour notre étude.

Les résultats obtenus sont du type suivant (Fig. 4.4):

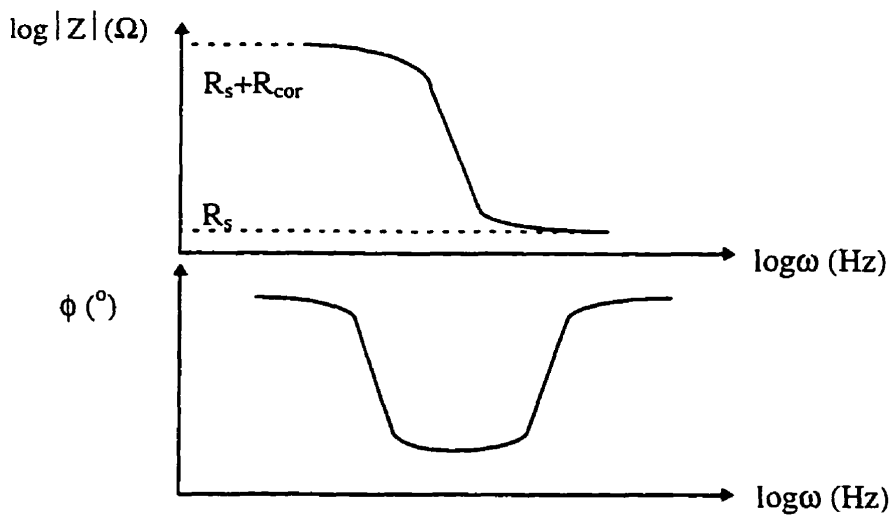


Figure 4.4: Diagramme de Bode typique

Le diagramme de Bode permet de mesurer R_{cor} qui correspond à la résistance à la corrosion du film d'oxyde, et R_s qui correspond à la résistance de la solution.

La capacité C est donnée par $C=1/|Z|$ pour $\omega=1$ Hz.

L'amélioration de la résistance à la corrosion consiste à augmenter R_{cor}.

Les tests ont été réalisés avec un analyseur de réponse potentiostat/fréquence (Gramry Instrument PC3-150 et CMS-300) après 7 heures et 24 heures d'immersion dans la solution à température ambiante. La fréquence variait de 5.10^3 Hz à 1.10^{-3} Hz et les variations de tension ont été maintenues à $\pm$ 5 mV autour de E_{cor}.

4.1.5 Tests potentiostatiques

Les essais potentiostatiques confirment et complètent eux aussi les resultats obtenus avec les tests potentiodynamiques. Ils nous renseignent plus particulièrement sur la réaction de l'échantillon face à une augmentation brutale des conditions d'agréssivité.

Les tests potentiostatiques consistent à augmenter la tension rapidement jusqu'à une valeur constante et à enregistrer la réponse du système en densité de courant.

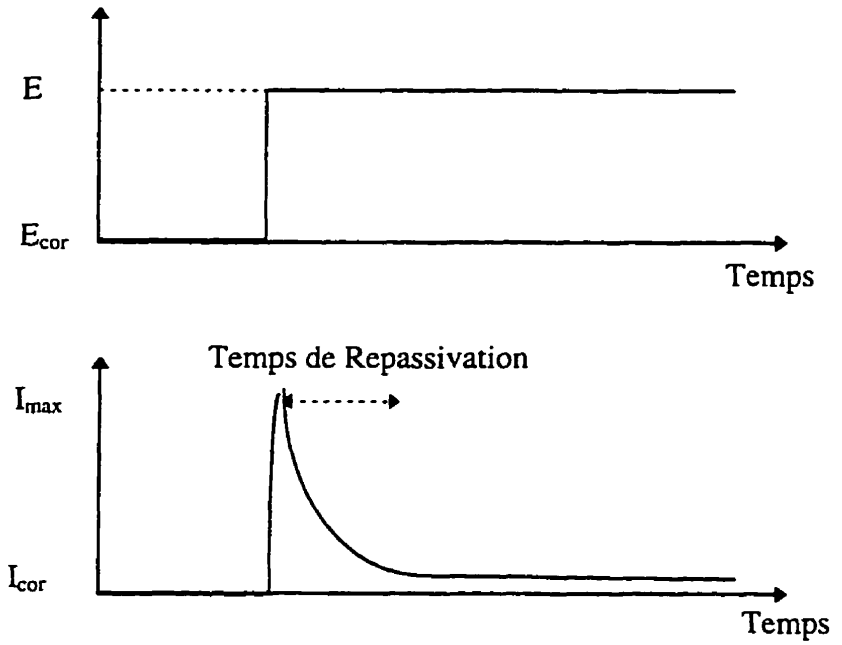


Figure 4.5: Courbe potentiostatique typique

L'analyse des résultats permet de déduire la densité de courant maximale (I_{max}) atteinte en réaction face à l'augmentation brutale de tension et le temps consécutif de repassivation de l'échantillon.

Une amélioration de la résistance à la corrosion consiste à

- diminuer I_{max} → augmentation de la résistance à la corrosion uniforme
- diminuer le temps de repassivation → augmentation de la protection face aux changements des conditions d'agressivité.

4.2 Caractérisation physico-chimique

Avant et après les essais de corrosion, une caractérisation physico-chimique a été effectuée pour comprendre les modifications de surface engendrées par les différents traitements et pour observer des détails de corrosion (piqûres de corrosion). Quatre techniques ont été utilisées:

- Microscopie Optique (MO): analyse des modifications topographiques
- Microscopie Électronique à Balayage (MEB): analyse des piqûres de corrosion
- Spectroscopie Auger: analyse du profile de concentration en Ni, Ti, O et C
- Spectroscopie des photoélectrons aux rayons X (XPS): analyse des concentrations relatives de Ni, Ti, O, C et N.

Les clichés d'observation de microscopie optique ont été réalisées avec un appareil photographique Nikon MM-11U. Les observations au MEB ont été faite avec un MEB Jeol JSM 840 relié à un système d'analyse aux rayons X (Energy Dispersive X-ray Analysis). La spectroscopie Auger a été réalisée avec un Jeol JAMP 30, et les analyses de surface ont été complétées par avec un spectroscope des photoélectrons aux rayons X ESCALAB 3 MK II, en utilisant la radiation AlK_{α} (1,487 keV). Les données ont été collectées et analysées par le programme Sursoft exécutés sur un ordinateur PC-AT.

4.3 Tests d'adhérence

L'adhérence du film de PPTFE sur le NiTi est très importante pour que le revêtement protège efficacement. En effet, les agrafes vont être soumises à des forces de frictions relativement importantes au moment de l'insertion des pattes dans l'os. Il faut donc s'assurer que le film de PPTFE restera bien en place. Sinon, les agrafes ne seront plus protégées là où le film sera parti.

Nous avons retenu un test mécanique avec test de microrayure.

Une pointe de diamant vient balayer la surface du revêtement à une vitesse donnée avec une charge augmentant à vitesse constante (Fig. 4.6).

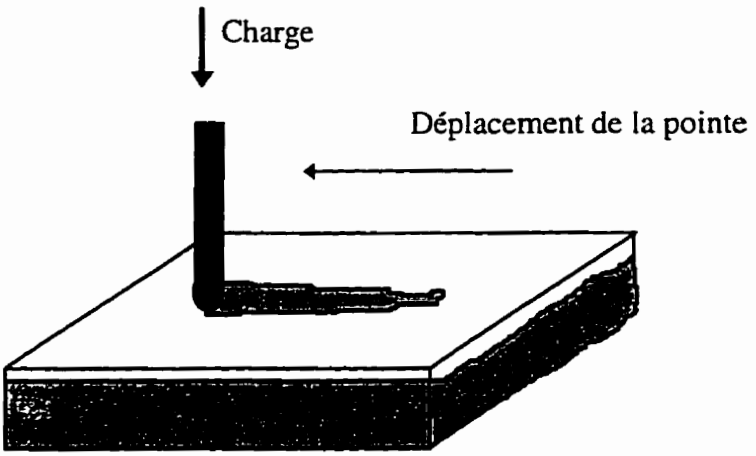


Figure 4.6: Dispositif schématique du test d'adhérence

Les résutltats sont sous forme d'un graphe (friction/charge) (Fig. 4.7)

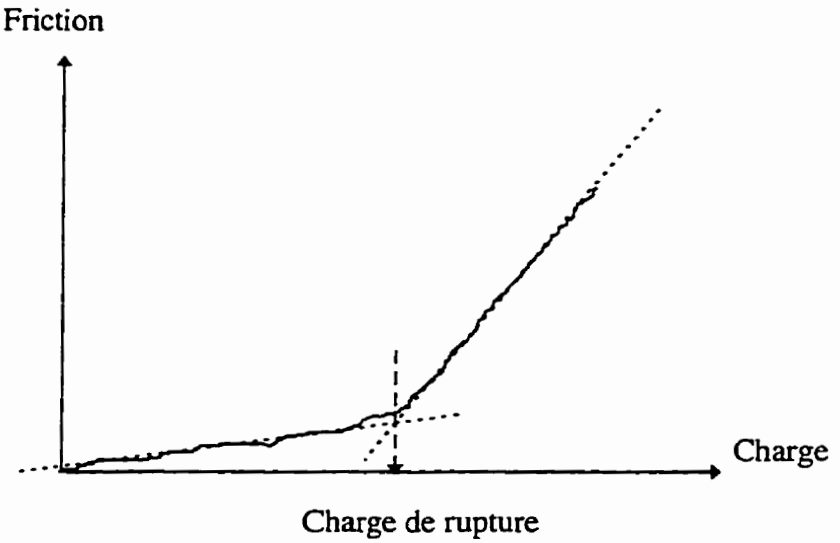


Figure 4.7: Graphe typique pour un scratch-test

La caractéristique d'adhérence du film est la charge de rupture du film mesurée sur le graphe au moment du changement de pente de la courbe. Plus cette charge est importante, plus le film est résistant.

Le dispositif que nous avons utilisé est un Microscratch Tester (CSEM, Suisse). La pointe avait un diamètre de 0,8 mm et se déplaçait à 5 mm/min en applicant une force augmentant de 0 à 1 N à la vitesse de 1 N/min.

4.4 Tests de cytotoxicité

Les essais de cytotoxicité ont été réalisés sur les échantillons de NiTi traités en comparaison avec les échantillons de NiTi non traités, et les échantillons de Ti et de CrCoMo.

Les essais de cytotoxicité correspondent à des tests de prolifération cellulaire. Ils consistent à mettre des cellules en présence des échantillons et à mesurer leur prolifération au cours du temps, c'est à dire à compter le nombre de cellules à intervalles de temps réguliers. Afin de pouvoir mesurer la cytotoxicité du matériau, des boîtes dépourvues de matériau à tester sont aussi ensemmensées. Le compte cellulaire dans ces boîtes constitue le contrôle par rapport au compte cellulaire dans les boîtes avec le matériau à tester.

Les résultats sont représentés sous forme de courbe de prolifération cellulaire (Fig. 4.8).

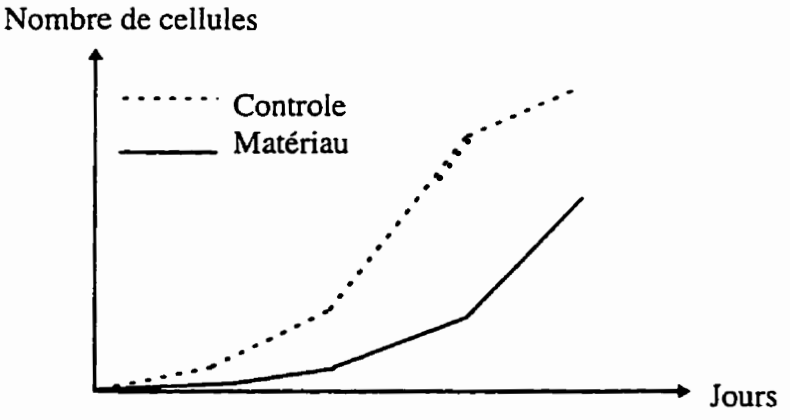


Figure 4.8: Courbe de prolifération cellulaire typique

Plus la courbe des matériaux se rapproche de celle du contrôle, plus le matériau est considéré cytocompatible.

Les échantillons testés constituent les 5 groupes suivants:

- 16 plaques de NiTi non traitées,
- 16 plaques de NiTi traitées par laser,
- 4 plaques de NiTi traitées par plasma
- 16 plaques de Ti non traitées
- 16 plaques de CrCoMo non traitées

Les traitements par laser et par plasma ont été réalisés sur les 20 échantillons mentionnés ci-dessus et seuls les échantillons traités par laser ont été renettoyés. Le revêtement de PPTFE était trop fragile pour cette étape.

Après stérilisation à l'autoclave pendant une heure, chaque échantillon a été collé sur sa face polie avec de la silicone (Dow Corning, USA) au fond d'une boîte de Petri de 35 mm de diamètre. Les bords des échantillons ont aussi été recouverts de silicone pour que seule la face de 1 cm^2 polie et éventuellement traitée ne soit mise en contact avec les cellules et la solution. Puis les boîtes de Petri contenant les échantillons ont été restérilisés au gaz EtO (Oxyde d'éthylène).

Les comptes cellulaires dans 16 boîtes de Petri dépourvue de plaque métallique ont constitué les contrôles à partir desquels la cytotoxicité des plaques a été établie. Ces boîtes ont constitué un nouveau groupe.

La lignée cellulaire utilisée était la L-929 (ATCC, CCL 1 NTC clone 929, fibroblastes du tissu conjonctif de souris, American Type Culture Collection, Rockeville, MD). Les cellules ont été cultivées dans du Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM. Gibco LTD, NY) supplémenté de 10 % de sérum de veau fétal (FBS, Sigma MO) et 1% d'antibiotiques (penicilline et streptomicine, Sigma Mo).

Les différentes étapes de la procédures sont:

- ensemmensement de chaque boîte de culture avec environ 8.10^3 cellules dans 2 ml de milieu (DMEM+FBS+antibiotiques).
- incubation des cellules à 37°C dans une atmosphère de 5% de CO_2 à 95% d'humidité.
- trypsination et comptage avec un compteur cellulaire (Microcellcounter, sysmex F-500) en quatriplicata des cellules de chaque groupe après 3, 6, 8 et 9 jours.

Nous avons effectué le changement du milieu cellulaire après 6 jours d'incubation

La dernière étape n'a été effectuée qu'en doublicata et qu'après les 6ème et 9ème jours pour les plaques traitées au plasma en raison du nombre limité d'échantillons de ce groupe.

Chapitre 5 . Résultats expérimentaux

5.1 Organisation des résultats

Après la mise au point des traitements sur les plaques polies de NiTi, l'évaluation expérimentale de ces traitements a comporté 2 grandes parties:

- l'évaluation de l'amélioration de la biocompatibilité du NiTi en milieu électrolytique. Cette évaluation a été accompagnée d'une étude des modifications induites par ces deux traitements par des techniques de caractérisation de surface afin de comprendre l'augmentation de la résistance à la corrosion du NiTi observée.
- l'évaluation de l'amélioration de la biocompatibilité du NiTi engendrée par ces deux traitements en milieu vivant.

La première partie est divisée en deux sous parties correspondant aux résultats obtenus par chacun des traitements.

La première sous-partie faisant l'objet de l'article 1 intitulé «*Corrosion resistance improvement of NiTi osteosynthesis staples by plasma polymerized tetrafluoroethylene coating*» paru dans Bio-Medical Materials and Engineering, vol 6, p 241-254 en 1996, démontre l'amélioration de la résistance à la piqûration obtenue par le traitement par plasma pour des plaques polies dans un premier temps, puis pour les agrafes d'ostéosynthèse dans un deuxième temps. Elle a été observée par des tests potentiodynamiques et est attribuée principalement à l'hydrophobicité et à l'homogénéité du film de PPTFE. Ce revêtement est capable de suivre les grandes déformations, mais il faut souligner sa fragilité. Celui-ci peut être facilement endommagé mécaniquement et perd alors ses caractéristiques protectices.

La deuxième sous-partie présente l'amélioration de la résistance à la corrosion observée suite au traitement par laser. Les résultats obtenus durant notre étude de faisabilité sur les plaques polies ont été rassemblés dans les articles 2 et 3. L'article 2 intitulé «*Excimer laser treatment of NiTi shape memory alloy biomaterials*» paru dans Applied Surface Science, vol 110, p. 62-66 en 1997 présente les résultats obtenus avec des tests potentiodynamiques et conclut à l'amélioration de la résistance à la corrosion uniforme et localisée des plaques NiTi en raison de l'homogénéisation de la surface, l'augmentation de la couche d'oxyde, l'incorporation d'azote et la diminution de la concentration superficielle relative de Ni. Les données non publiées relatives à ces résultats sont rassemblées dans l'annexe B. L'article 3 intitulé «*Corrosion kinetics of laser treated shape memory alloy biomaterials*» accepté

pour publication dans le compte rendu de la conférence MRS qui a eu lieu les 2-6 décembre 1996 à Boston, confirme l'augmentation de la résistance à la corrosion uniforme avec des tests d'impédance AC et met en évidence l'amélioration de la protection du NiTi face à des augmentations brutales des conditions d'agressivité du milieu par des tests potentiostatiques.

Le traitement par laser n'ayant pas pu être réalisé sur la totalité des agrafes en raison des limitation du montage, seuls les résultats de la première étape du transfert observés sur les pattes des agrafes sont présentés dans l'article 4 intitulé «*Improvement of corrosion resistanceof NiTi osteosynthesis staples by laser treatment*» soumis à Journal of Applied Biomaterials. L'amélioration de la résistance à la corrosion des agrafes est moins évidente que celle qui a été observée sur les plaques polies. Le traitement laser a induit les mêmes modifications de la couche d'oxyde (augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, incorporation d'azote et diminution de la concentration relative de Ni) que sur les plaques. Cependant, la rugosité semble avoir entrainé des problèmes de focalisation ou d'augmentation locale d'intensité du faisceau laser. Ceux-ci ont conduit à la formation de craquelures au fond des dépressions de rugosité. Ces craquelures semblent être néfastes pour l'amélioration de la résistance à la piqûration. Toutefois, l'amélioration de la résistance à la corrosion uniforme que nous avons notée pourrait être déjà suffisante pour observer une amélioration de la biocompatibilité des agrafes.

La seconde partie rassemble les résultats obtenus lors des tests de prolifération cellulaire sur les plaques de NiTi traitées. Ils sont présentés dans l'article 5 intitulé «*Cytocompatibility of NiTi shape memory alloy biomaterials*» accepté pour publication dans le compte rendu de la conférence SMST'97 qui a eu lieu les 3-7 mars 1997 à Pacific Grove en Californie. L'article conclut à une forte amélioration de la cytocompatibilité de façon similaire pour les échantillons traités au plasma et ceux traités au laser. Les plaques de NiTi traitées présentent une cytocompatibilité désormais comparable à celles de Ti. Ces résultats sont en partie reliés aux améliorations de la résistance à la corrosion constatées plus tôt et semblent prometteurs pour une augmentation de la biocompatibilité *in vivo*.

5.2 Évaluation de la biocompatibilité en milieu électrolytique

5.2.1 Améliorations induites par le traitement plasma

ARTICLE 1

CORROSION RESISTANCE IMPROVEMENT OF NITI OSTEOSYNTHESIS STAPLES BY PLASMA POLYMERIZED TETRAFLUOROETHYLENE COATING

Publié dans Bio-Medical Materials and Engineering

Volume 6, pages 241-254, 1996

CORROSION RESISTANCE IMPROVEMENT OF NITI OSTEOSYNTHESIS STAPLES BY PLASMA POLYMERIZED TETRAFLUOROETHYLENE COATING

FRANCELINE VILLERMAUX, MARYAM TABRIZIAN and L'HOCINE YAHIA

Biomedical Engineering Institute, Biomechanics/Biomaterials Research Group

GREGORY CZEREMUSZKIN

Department of Engineering Physics, Groupe des Couches Minces

DOMINIQUE L. PIRON

Department of Metallurgical Engineering

Ecole Polytechnique de Montreal, P.O. 6079, Succ. "Centre-Ville", Montréal (Quebec)

Canada H3C 3A7

5.2.1.1 ABSTRACT - NiTi Shape Memory Alloys (SMA) are potential biomaterial candidates for medical devices such as osteosynthesis staples. However, Ni dissolution induced by uniform or localized corrosion could lead to toxicity. In this work, plasma polymerized tetrafluoroethylene (PPFTE) coating is used to improve the corrosion resistance of NiTi plates and corresponding NiTi staples.

The scratch test indicates a good surface adhesion of the film but that it lacks cohesiveness. Potentiodynamic tests in physiological Hank's solution show that PPTFE coating improved the pitting corrosion resistance. The passivation range is increased from 35% to 96% compared to the untreated sample and the pit diameter is decreased from 100 μm to 10 μm. The uniformity of the deposited film is a very important parameter. When the film is damaged, the corrosion seems to increase in comparison to the untreated samples. Otherwise, if the staple is carefully manipulated, the coating follows the large deformations induced by the memory effect of the alloy without cracking, and then, protects efficiently the staple from pitting.

Key Words - NiTi shape memory alloy, osteosynthesis staple, plasma polymerized tetrafluoroethylene coating, pitting resistance, biomaterial.

5.2.1.2 INTRODUCTION

The use of NiTi shape memory alloy (SMA) as biomaterial is steadily increasing because of its properties of shape memory and superelasticity. Indeed, NiTi implants in orthopaedics can be used as a substitute to complicated traditional devices. Screws, bolts, and cements are replaced by simple constructs such as staples, nails, providing after shape recovery compressive stresses which result in acceleration of the healing process. The advantages of a NiTi SMA osteosynthesis staple over the more conventional Ti6Al4V or stainless steel staple are, first, the facility for the surgeon to insert it into the broken bone with only a mallet, and second, the faster healing of the fracture because of the compression exerted by the shape memory effect on the two pieces of the broken bone (1). However, the NiTi staple becomes a long term implant and its biocompatibility should be established. Castleman and Motzkin (2) have widely studied NiTi biocompatibility in regard to each component and found that titanium may be considered a physiologically stable material, while nickel is involved in allergic processes, toxicity and even carcinogenic reactions if present in high amounts (2-3). The biocompatibility of NiTi has been the subject of many controversial studies. Assad et al. (4) have evaluated *in vitro* cell response to NiTi and reported the highest lysis factor of fibrobasts compared to stainless steel, Ti, Ti6Al4V, or of CoCrMo alloys. In contrast, *in vivo* studies showed that the NiTi biocompatibility is close to the one of either Ti, Co-Cr or stainless steel

(2,5). Besides, Simske et al. (6) have also shown that porous NiTi seems to exhibit good tissue ingrowth properties within the bone.

As biocompatibility is closely related to the corrosion resistance (7), several surface treatments have been developed to improve the NiTi corrosion resistance in physiological or biological media. Some authors (8-9) have found NiTi to be less resistant to corrosion than Ti or Ti6Al4V, and even sometimes than stainless steel. Efforts to improve the corrosion resistance by covering the surface with bioceramic (TiN and CTiN) thin films failed due to the cracking of the coating upon large deformations induced by the memory effect (10). However, oxide films obtained by heating of NiTi alloys at 900^0C for 10 minutes produced positive results on corrosion resistance as well as on biocompatibility and cracks did not appear. However, this technique implies the heating of whole bulk, which can modify the transition temperatures of the alloy and the shape memory properties. The enhancement of pitting and crevice corrosion resistance was also noticed with N^+ implantation (11). The N^+ bombardment zone tended to swell, causing intense lateral compressive stresses, and then the implanted layer tended to become harder (presence of TiN precipitates). This treatment has no effect upon the bulk shape memory and phase transformation behavior (12). However, for a complex geometry such as staples, it is very difficult to treat them by this technique. In contrast, the plasma surface treatment seems to be an appropriate method for this purpose. Lombardi et al. (13) have shown that plasma polymerized tetrafluoroethylene (PPTFE) coating improved corrosion resistance of NiTi plates because of its homogeneity and hydrophobicity.

coating improved corrosion resistance of NiTi plates because of its homogeneity and hydrophobicity.

The aim of this study is, first, to assess plasma treatment on plates and on corresponding osteosynthesis staples, and second, to evaluate its efficiency to protect the staples from corrosion upon large deformations. The plasma treatment is assessed by scratch tests for coating adherence to the substrate, and by electrochemical assays in Hank's solution for coating efficiency to protect the substrate from the corrosive environment. The PPTFE film is characterized throughout the study, before and after the corrosion tests, by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) for both plates and osteosynthesis staples to determine the corrosion behavior of plasma treated samples.

5.2.1.3 MATERIALS AND METHODS

Samples

Equiatomic NiTi plates and osteosynthesis staples are supplied by AMP Développement (France). Their transition temperatures are: $M_s = -15\pm5^0C$, $M_f = -35\pm5^0C$, $A_s = -10\pm5^0C$, $A_f = 15\pm5^0C$.

Three types of samples are used: polished plates, unpolished plates and osteosynthesis staples. Every type of sample is treated and compared with untreated controls.

0.05 μm alumina polishing powder during 5 minutes for each polishing degree. These samples were used to compare our results with those reported in the literature for mechanically polished samples. As all the samples are obtained by casting, the surface roughness and the thickness of the oxide layer differ from one sample to another. Unpolished plates can therefore provide data concerning the effect of the roughness on the efficiency of the PPTFE coating for corrosion.

Because of their complex geometry and since they are usually implanted as is, the staples were not polished. The particular shape of the osteosynthesis staples is shown in the Figure 5.1. Their surface area is about 2 cm^2 but cannot be measured precisely ,and therefore, the corrosion results are not normalized for staples. At room temperature, the staple is in the austenitic phase. The oval part is relatively wide and short with the two converging prongs. When the staple is cooled to -40^{0}C, the alloy is in the martensitic phase, the prongs can be manually paralleled and the oval part is pinched and thus lengthened. When the staple is heated to 37^{0}C during the electrochemical tests, a teflon holder maintains the prongs parallelly, thus producing a lateral compression.

All the samples are first degreased with methanol in an ultrasonic bath for 5 minutes, followed by rinsing with distilled water and drying with a stream of compressed air.

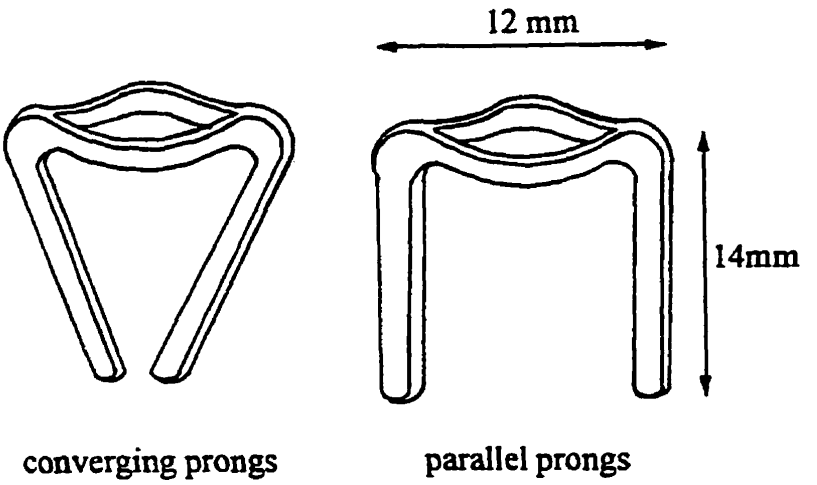


Figure 5.1: Schématic representation of a staple

Plasma deposition

A deposition of Plasma Polymerized Tetrafluoroethylene (PPTFE) is carried out in a plasma system described by Martinu et al. (14). The 20 W power for the plasma is provided by a radiofrequency generator operating at 13.56 MHz. Samples are placed at the grounded electrode, following the protocol proposed previously (13). Before deposition of PPTFE film, samples are cleaned by argon plasma for 10 minutes. The deposition is then carried out with 10 sccm C_2F_4 flow rate at 40 mTorr pressure. The treatment duration is 20 minutes, such as to achieve the optimal 0.4 μm thickness (13).

Evaluation of the PPTFE coating performance

Film/substrate adhesion test: the adherence of deposited film on the surface of coated samples is an important parameter that insures the holding of the plasma treatment

during the manipulations of the surgeon and insertion of the staple into the bone. Adhesion is evaluated by scratch test with a Microscratch Tester (CSEM, Switzerland), whereby the 0.8mm diameter diamond stylus moves at 5mm/min speed applying an increasing force from 0 to 1N at a rate of 1N/min.

Moreover, the coating of some treated plates has been deliberately scratched to evaluate the corrosion behavior of damaged coating on the treated surface in comparison to that of the untreated surface.

Electrochemical tests: in this study, the corrosion resistance is evaluated according to the method described by Lombardi et al. (13). Potentiodynamic anodic polarization measurements are carried out at 37^0C in a Hank's physiological solution of the following composition: NaCl 8 g/l, KCl 0.4 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, Na_2HPO_4 0.0475 g/l, glucose 1g/l, corresponding to 0.5% of Chlorine and a pH 7.4. A standard three-electrode system is used. The electrolytic cell consists of a 130 mm diameter spherical glass balloon for the plate tests and of a 60 mm diameter, 60 mm-deep glass cylinder for the staple tests. The cylinder is airtight with a rubber stopper. The balloon and the rubber stopper have gas inlet and outlet, a luggin capillary and a sampler holder. A 12 mm counter-electrode compartment made of glass tube with a sintered glass at the bottom end is used. A platinum plate with $4x10^{-4}$ m^2 apparent surface area is used as the-counter electrode. A saturated calomel electrode (SCE) at 25^0C is used as reference electrode, and all potentials are expressed with respect to this electrode. The potentiodynamic experiment is carried out using a computer-controlled potentiostat

(EG&G Princeton Applied Research, model 273). Only a square of 7x8 mm^2 of the plate surface is exposed to the solution, the rest of the faces for the treated and untreated samples is insulated from the corrosive solution by adhesive teflon tape and covered by an insulating stop-off lacquer ("Miccrostop" from Tolber Division). The test solution is bubbled with nitrogen one hour and 45 minutes before and throughout the experiment. The sample is immersed 45 minutes before the beginning of the experiment to stabilize the open circuit potential. Polarization experiments start at a potential of -800 mV versus the open circuit potential, and are performed at a rate of 0.5 mV/sec. The polarization finishes at 2000 mV versus the open circuit potential excepted when the pitting potential is detected at a very more active potential. In order to prevent a high current and following damage of the sample surface, the experiment is stopped at a slightly nobler potential than the pitting one.

Surface characterization: for a preliminary evaluation of the effect of plasma surface treatment, polarized optical microscopy (OM) observations are performed with a Nikon MM-11U. Scanning Electron Microscopy (SEM) observations are accomplished with a Jeol JSM 840 connected to Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX) allows to analyze the details such as corrosion pits and to perform a qualitative analysis of the chemical composition of the surfaces.

5.2.1.4 RESULTS

Film/substrate adhesion test

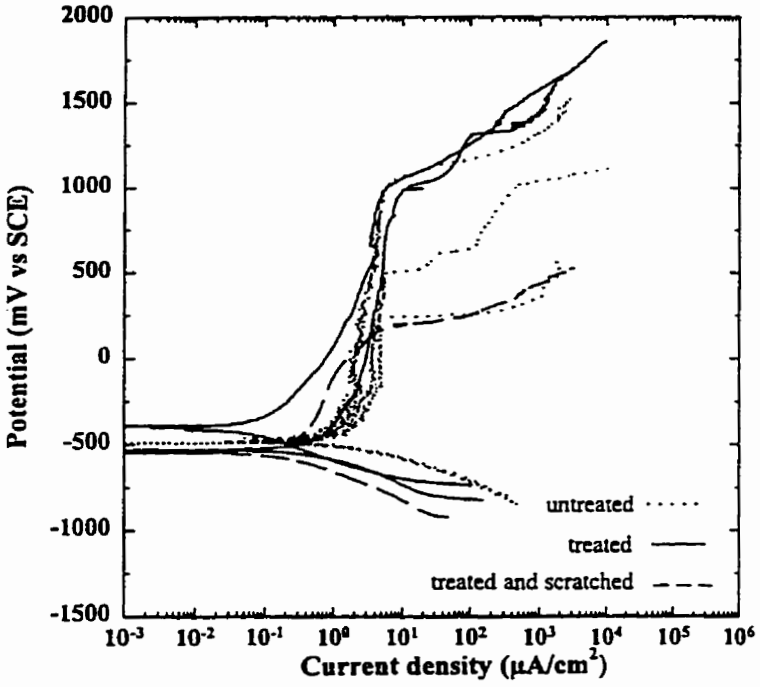
During the scratch test, the load required to break the coating is measured. This load corresponds to the slope change on the friction/load diagram. The PPTFE film does not show any changes in the slope before striking the NiTi substrate.

Corrosion Tests

Fig.5.2 compares the corrosion behavior of treated and untreated samples. Fig. 5.2.a and Fig. 5.2.b correspond to the polished plates and to the staples respectively. Table 5.1 summarizes the voltamperograms (E-loglil) as well as the corrosion parameters of all tested samples.

On the polished plates, the plasma deposition decreases the corrosion current density of one order of magnitude compared to untreated polished plates but does not significant changes in the passive current density. The major point is the improvement of the pitting potential. The increasing of current density, for nobler potentials than 1000 mV, is due to the oxygen evolution which covers the real increasing induced by pitting. Consequently, the real value of the pitting potential is nobler than 1000 mV, and the increasing of the minimum passivation range is higher than 96% (from 715 mV to 1407 mV). However, if the PPTFE film is scratched, the pitting potential and the passivation range remain below the values obtained with the untreated plates.

a)



b)

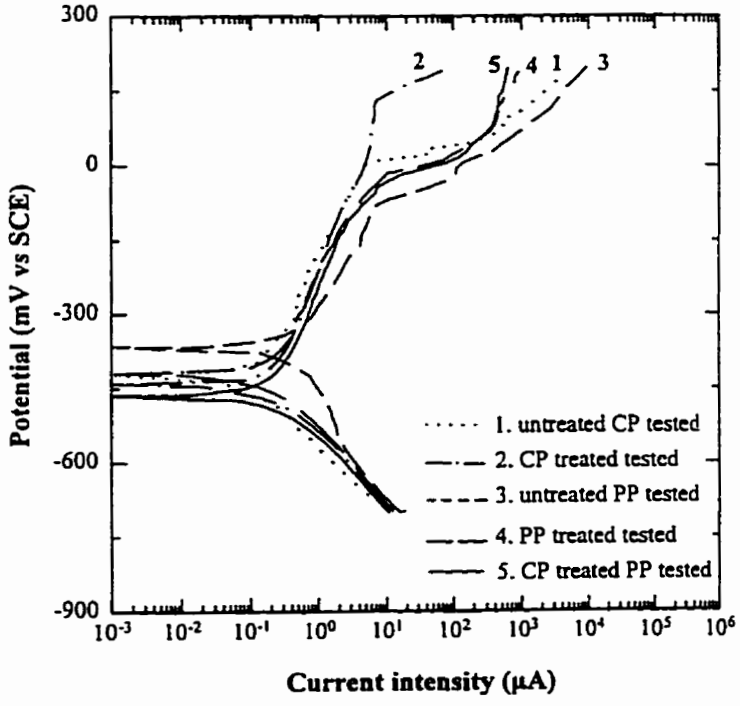


Figure 5.2: Voltamperograms of (a) a the polished plates, (b) the staples. The polished treated plates seem to adopt typically two different behaviors

From Table 5.1, one can notice that corrosion improvements on the unpolished plates consists in the increasing of the pitting potential and of the passivation range about 84% (from 360 mV to 664 mV).

Tableau 5.1: Presentation of corrosion parameters as a function of sample specifications

Samples	$E_{corrosion}$ (average) (mV vs SCE)	$E_{pitting}$ (minimum) (mV vs SCE)	$I_{corrosion}$ (average) ($\mu A/cm^2$)#	$I_{passivation}$ (average) ($\mu A/cm^2$)#	Passivation Range (mV) $=E_{pitting}-E_{corrosion}$	Increase of Passivation Range (%)
Untreated polished plates	- 478	> 240*	2.2	4.2	> 715**	-
Plasma treated polished plates	-464	>1000*	0.3	5	>1407**	96
Scratched plasma treated polished plate	-538	155	0.2	1.5	693	0
Untreated unpolished plates	-428	-68	0.4	5-10	360	-
Plasma treated unpolished plates	-452	212	0.4	8-20	664	84
Untreated CP staples	-431	0	0.1	1-5	431	-
Plasma treated CP staples	-446	140	0.3	6	586	35
Untreated PP staples	-370	-70	0.5	2-6	300	-
Plasma treated PP staples	-463	-25	0.2	2-6	438	46
Plasma treated CP and tested PP staple	-424	0	0.2	2-6	424	41

CP= Converging Prongs; PP=Parallel Prongs. *The potential is nobler. ** The passivation range is larger.

$\mu A/cm^2$ for the plates and μA for the staples

This increase is also observed on the staples where the passivation range increases 35% (from 431 mV to 586 mV) for the converging prongs staples, and 46% (from 300 mV to 438 mV) for the parallel prongs staples. The plasma treated staples with converging prongs but tested in maintaining parallel prongs position behave similarly as the staples treated and tested with parallel prongs.

Surface characterization

Before corrosion tests, the OM observations show scratches and some inclusions on the polished sample surfaces. The unpolished plates and the staples exhibit also some scratches and some holes produced during the casting process. For plates, the PPTFE film is not able to fill this kind of heterogeneity but only coats the surface, following its relief. The multicoloring on OM pictures displays the difference of film thickness. The red color gradient corresponds to the 0.4 μm thickness and the green one to a thinner thickness. The stylus of the microscratcher leaves an irregularly colored trail in the PPTFE film (Fig. 5.3) on the polished plates. Regarding to the staples, the difference of color is due to the curvature of the coated staple.

Figure 5.3: Optical microscopy observation (x 50) of the stylus trail on the PPTFE film coating a polished plate.

After the corrosion tests, the OM observations show that, for the plates, the surface of the untreated samples is multicolor and many pits appeared. Regarding to the staples, the main damage is localized in the internal angles (Fig. 5.4.a) where the different colors also appeared. The plasma deposition protects the NiTi substrate since very few pits appear with a diameter of less than 10 μm (Fig. 5.4.b) on the polished plates. The red colorcorresponds to the undamaged film, the gray color to the substrate where the film has completely disepeared because of corrosion attack, and the other color gradients to film whose thickness is thinner than 0.4 μm. The corrosion pit is localized on the part of substrate which is no more coated by the PPTFE film.

a)

b)

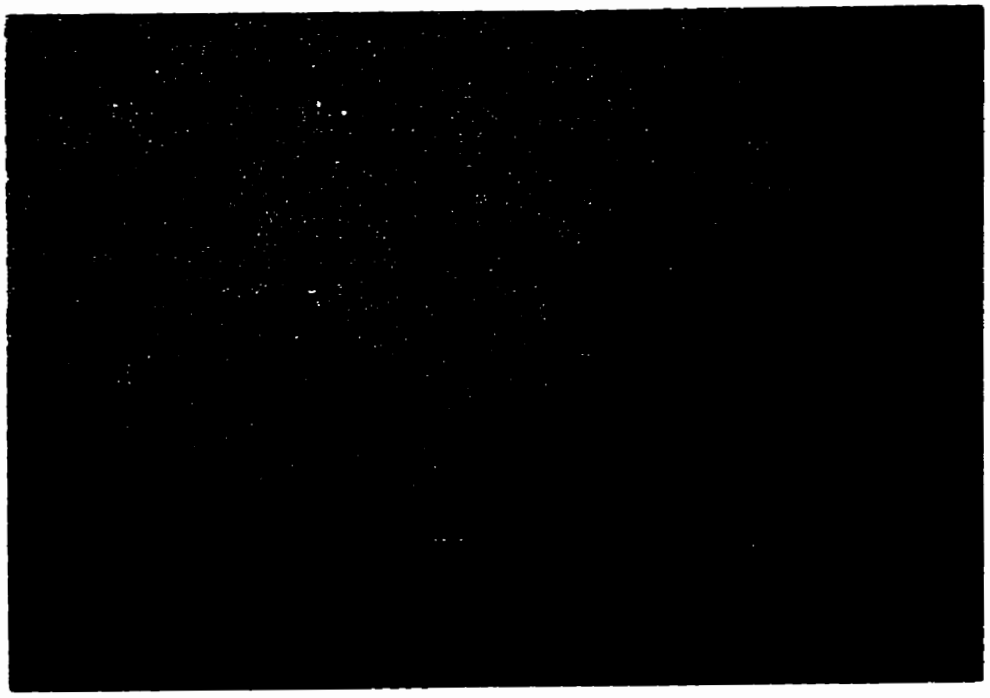


Figure 5.4 (a,b)

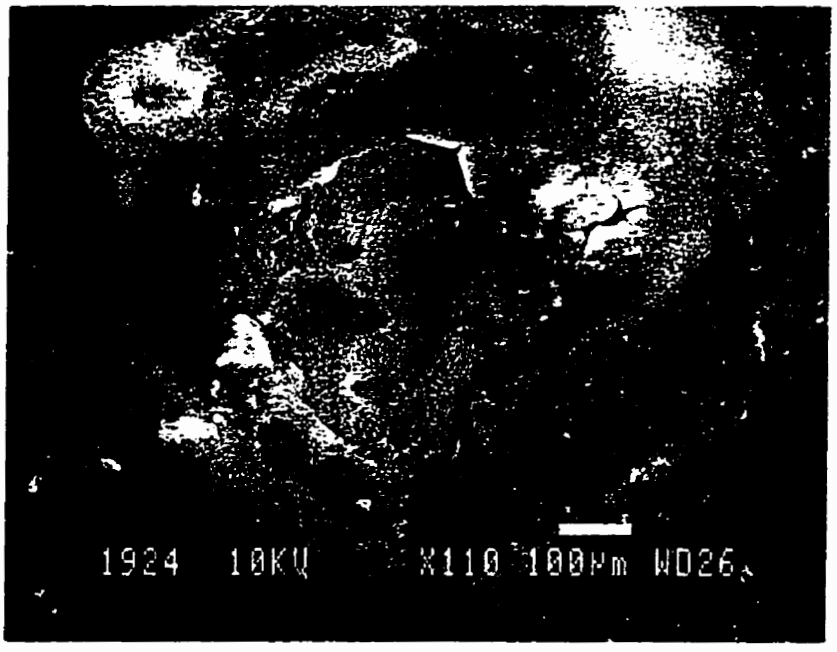
c)

Figure 5.4: Optical microscopy observation of (a) an internal angle of an untreated staple (x 50), (b) a pit on a treated polished plate (x 100), (c) an internal angle of a treated staple (x 100). The angle of the untreated staple presents a large part of corrosion products colored by the polarized light. The angle of the treated staple does not show such a colored corroded zone. The corroded treated polished plate exhibits some little black spots on the red part of the coating corresponding to the polishing inclusions under the PPTFE film. The gray hollows represents the substrate without any coating. The green zone of the coating, round the gray hollows, consist in the thinner parts of the PPTFE film. And the big black hole is a corrosion pit.

For the staples, the angles are also protected (Fig 5.4.c) even when the staple was treated with converging prongs but tested with parallel ones. Indeed the coated staples exhibit the same colors than the uncoated staples meaning that their surface has not been modified by corrosion. This demonstrates the effective protecting role of the PPFTE coating also during deformation of the staples.

SEM observations indicate that, in all untreated samples, the pit sizes on the surface measure more than 100 μm in diameter and the corrosion seems to be more serious in the angles of the staples. Conversely, the micrographs of the treated surfaces show pits that might have been initiated either by desquamation of the PPTFE film (Fig. 5.5.a) for any surface, or in a hole of the substrate (Fig. 5.5.b) in the case of the unpolished substrates surfaces.The results on the OM and SEM observations are consistent since the desquamation is also visible on the OM microphotographs. The decreasing of the pit size is observed by comparing the 100 μm pits for the untreated polished plates on SEM microphotographs to the 10 μm pits for the treated polished plates on the OM microphotographs.

a)



b)

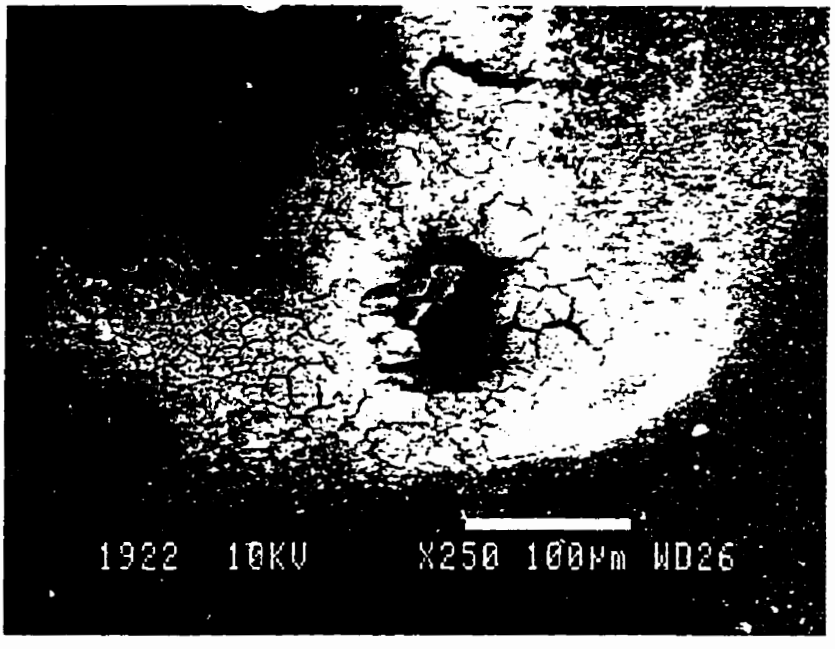


Figure 5.5: SEM micrographs of a pit initiated (a) by desquamation of the coating, and (b) by a hole in the substrate

5.2.1.5 DISCUSSION

The corrosion behavior of NiTi osteosynthesis staple depends on many parameters such as NiTi substrate, surface roughness, complex geometry, stresses, and large deformations. In the corrosion behavior improvement by PPTFE coating, the effect of each parameter must be considered separately. In this work, a systematic study is carried out and the effect of each parameter is determined. The polished plate assesses the ability of the PPTFE coating to improve the corrosion resistance of a NiTi substrate, while the unpolished plate introduces the effect of a rough surface on the efficiency of the PPTFE film. The staple with converging prongs evaluates the effect of a complex geometry. The staple with parallel prongs, maintained by a teflon holder, provides information on the effect of the stress. Finally, the staple treated with converging prongs but tested with parallel prongs shows the capacity of the PPTFE coating to follow the large deformations induced by shape memory effect.

Effect of the plasma deposition on corrosion behavior of the polished substrate

In general, NiTi is autopassivating but the pitting potential value is not reproducible and varies from 240 mV to 1000 mV in our results. Such dispersion is also demonstrated by several authors and is explained either by the difference of sample processing (15-16) or by the difference in experimental conditions (17-18). However, the disparity of our results

polished plates may be due to the polishing process. Depending on the paper wear, more or less SiC or Al_2O_3 grains might have entered the matrix, inducing a difference in the potential site density, where pits could be initiated. Some authors (10,19) are attributing this dispersion to intrinsic heterogeneity of the substrate such as $NiTi_2$ interstitial phase on the sample surface. However, any heterogeneity creates variation of the thickness and/or of the nature of the oxide film (formed during passivation), and then, favors pitting in a chlorinated media such as the Hank's solution (17,20,21). Therefore, the difference in distribution and density of heterogeneity may explain the dispersion of pitting potential.

The corrosion improvement by plasma deposition consists not only on increasing the pitting potential from 715 mV up to 1000 mV, and then, doubling the passivation range, but also on reducing the pit number and size from 100 μm to 10 μm (Fig. 5.4.b). Yasuda and Cho et al. (22) related this type of improvement to the hydrophobicity of the PPTFE film characterized by a weak wetting and a high contact angle related to low surface energy. Lombardi et al. (13) have also found that PPTFE film decreased the surface energy of the NiTi sample. The higher hydrophobicity of plasma treated surface protects the substrate from the massive attack of the aggressive ions, resulting in a decrease of the corrosion current density reported by these authors.

In contrast, according to Butler et al. (23), the pore diameter of a highly crosslinked PPTFE film should measure around 7 Å whereas the atomic diameter of Ni^{2+}, Ti^{2+} and Cl^- ions is respectively 2.5 Å, 3 Å and 3.6 Å. Therefore, the PPTFE coating does not constitute a total barrier against the Ti^{2+} and Ni^{2+} ion release or the Cl^- ion absorption. This result can

explain why the corrosion current density does not completely disappears after coating. Moreover, the scratching on the PPTFE film renders the NiTi substrate less resistant to the corrosion in comparison to the untreated surface (Fig. 5.2.a). At the scratch localization, the NiTi substrate is directly in contact with the solution where the Cl^- ions can be accumulated and initiate the pitting process (17). Therefore, the homogeneity and uniformity of PPTFE film in thickness as well as in covering the whole substrate seem to be very important to improve the corrosion resistance. Still, the OM microphotograph (Fig. 3) shows the irregularly colored trail of the Microscratcher stylus, meaning that the stylus penetrates the film such as soft polymer, and removes easily the PPTFE surface layers. Furthermore, from OM studies in relation to scratch test, it can be deduced that the film is well adhered on the substrate but is not very cohesive. The surgeon must be therefore very careful during his manipulation with the coated device.

Effect of the plasma treatment on corrosion behavior of a rough substrate

The unpolished untreated plates resist less to corrosion than the polished untreated ones, i.e., the pitting potential is much more active, and consequently, the passivation range is much lower. This result is not surprising because the rough surface and holes, induced during casting process, favor the pitting, which indicates the importance of the surface homogeneity. In fact, the oxide layer thickness in the holes might differ from the oxide layer on the plane surface and might ease Cl^- ion accumulation (17). Abiko et al. (15) have

noticed the same decrease of the pitting potential on the porous NiTi compared to the polished NiTi samples.

Beside the pitting potential value is decreased for the untreated unpolished plates compared to the untreated polished plates, the corrosion current density is decreased (Table 5.1). In fact, during the casting process, a thick oxide layer might be formed, protecting more efficiently the material from the Ni^{2+} and Ti^{2+} ion dissolution (17). This oxide layer might be removed during the polishing, explaining the higher corrosion current density recorded for the polished plates. This is a compromised result and must be considered during the application of these materials.

In both case, the PPTFE coating improves the pitting resistance, and then the passivation range, but seems to have no effect on the current densities (Table 5.1). The improvement of the passivation range might be due to the hydrophobicity of the PPTFE film, avoiding the massive attack of aggressive species in the solution. The absence of changes in the current densities confirms that the coating, in our conditions, is not an efficient barrier to the Ni^{2+} and Ti^{2+} ion dissolution. More experiments must be performed to obtain more satisfactory results for corrosion resistance. Obviously, the roughness might induce some variation in thickness of the PPTFE film, which is usually observed in the case of plasma deposition (24,25). Lombardi et al. have (13) assessed three thicknesses of PPTFE coating (0.08μm, 0.4μm, and 1μm) and the intermediate one was the most efficient. Therefore, thinner or thicker films than the optimal value of 0.4 μm, such as the hole bottom, are less protective to dissolution of Ni and Ti ions and to pitting.

Effect of a complex geometry and stress on corrosion behavior

The whole surface of the staples is about 2 cm^2. As the corrosion current intensity is 0.1 and 0.5 μA and the passive current intensity is 1-5 and 2-6 μA for respectively the untreated converging prong staples and the untreated parallel prong staples, their corrosion current density is around 0.05 and 0.25 $\mu A/cm^2$, and their passive current density is around 0.5-2.5 and 1-3 $\mu A/cm^2$ respectively. Those values are very similar to that of the unpolished plates. Therefore, the roughness might be the principal interfering phenomenon.

However, the pitting potential value of the parallel prong staples is more active than that of the converging prongs staples, and then, their passivation range drops from 431 mV to 300 mV. The stress induced by the large deformations to maintain the prongs parallel might be an explanation: the angles are the more affected part of the staple to these large deformations because they constitute the articulation of the device. Then, the stress renders the angles more sensitive to the corrosion process, as shown on Fig. 5.4.a (26-27). Besides, the diagram (stress/temperature) of the staple indicates that, at a given temperature, the stress increase might induce a phase change from austenite to martensite, and Dutta et al. (16) have shown that the martensitic phase was less resistant to corrosion than the austenitic one.

The plasma deposition influences in the same way the corrosion behavior of the converging prong staples as the unpolished plates. No change in the current densities but

increase of the pitting potential, then, of the passivation range from 431 mV to 586 mV for the converging prongs staples, and from 300 mV to 438 mV for the parallel prong staples have been detected. As mentioned previously (Fig. 5.4.c), the angles are protected by the PPTFE film. From this result, one can deduce that only the roughness might induce such a behavior, as on the unpolished plates. In this case, the complex geometry of the staple does not interfere, otherwise, the current density would be affected. However, the plasma does not compensate totally the change of phase (martensite/austenite) or of stress state of the substrate, since the pitting potential of the parallel prong staples is more active than that of the converging prong staples.

The staples treated with converging prongs but tested with parallel prongs, close to the real implantation conditions, exhibit the same corrosion behavior as the staples treated and tested with parallel prongs. This means first, that the angles are correctly coated and protected by the PPTFE film. Second, the shape of staple during the plasma treatment does not influence the film deposition, and then the corrosion behavior. However, this parameter must be considered in corrosion media because of the difference of state of stress in the two parallel and converging prongs positions. Third, the film is resistant and does not crack upon the large deformations induced during opening of the prongs, otherwise, these staples would resist less than the staples treated and tested with parallel prongs. Then, the PPTFE coating should be able to follow the large deformation induced by the shape memory effect of the staple.

5.2.1.6 CONCLUSIONS

In this work, PPTFE coating is assessed to improve corrosion resistance of NiTi shape memory medical devices such as the osteosynthesis staples. To understand the effect of the main parameters of the device (NiTi substrate, surface roughness, complex geometry, stress, large deformations), evaluations of polished and unpolished plates before testing the corresponding staples in different configurations are performed.

Within the preliminary results obtained throughout the present study, the following conclusions can be drawn:

1. The corrosion tests on the NiTi untreated surface show non reproducible results concerning the pitting resistance. The roughness and the stress of the untreated staple in the position of implantation decrease this resistance.

2. The PPTFE coating protects efficiently the NiTi substrate from pitting corrosion and has some positive effect on the corrosion rate, because of induced hydrophobic property of the surface. The film is well adherent on the substrate but is relatively soft, and any mechanical damage annihilates these improvements.

3. The coating of rough surface (plates and staples) by PPTFE film creates film thickness variability which can not lead to significant improvement of corrosion rate. However, the coating remains an efficient protection from pitting. The complex geometry of the staple does not seem to interfere with the efficiency of the PPTFE coating.

4. The position of the staple in implantation conditions induces stress which decreases the pitting protection. However, the flexibility and good adherence of the PPTFE coating offer the possibility to follow the large deformations without damage. Then, the implant remains more resistant to pitting process.

5. Finally, plasma coating reveals a promising technique for improvement of the corrosion behavior of devices with complex geometry. Some further works have to be realized on the involvement of the different parameters of plasma deposition (eg. pressure, flow rate, etc...) to enhance the properties of the PPTFE coating, and to assess it to improve the biocompatibility of the staple.

5.2.1.7 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge AMP Développement (France) and NSERC of Canada for their material and financial supports and Nicola Hagemeister for her technical advice.

5.2.1.8 REFERENCES

1. Tang, R.G.; Dai, K.R.; Chen, Y.Q.; Shi, D.W. Mitchell's osteotomy with internal fixation of shape memory metal compression staple for hallux valgus. Presented

at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific 8 Grove, California, March 7-10, 1994.

2. Castelman, L.S.; Motzkin, S.M. The biocompatibility of Nitinol. Williams D.F. ed. Biocompatibility of Clinical Implants Materials. Boca Raton : CRC Press; 1981:129-154.

3. Shabalovskaya, S.; Cunnuck, J.; Anderegg, J.; Harmon, B.; Sachdeva, R.Preliminary data on in vitro study of proliferative rat spleen cell response to NiTi surfaces characterized using ESCA analysis. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

4. Assad, M.; Lombardi, S.; Berneche, S.; Desrosiers, E.A.; Yahia, L.H.; Rivard, Ch.H. Essais de cytotoxicité sur l'alliage à mémoire de forme Nickel-Titane. Ann. Chir. 48 (8):731-736; 1994.

5. Sanders, J.O.; Sanders, A.E.; More, R.; Ashman, R.B. A Preliminary Investigation of Shape Memory Alloys in the Surgical Correction of Scoliosis. Spine, 18 (12):1640-1646; 1993.

6. Simske, S.J.; Sachdeva, R. Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel-titanium implant. J. Biomed. Mater. Res. 29(4): 527-533; 1995.

7. Zitter, H.; Plenk, H. Jr. The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. J. Biomed. Mater. Res. 21:881-896; 1987.

8. Sarkar, N.K.; Redmond, W.; Schwaninger, B.; Goldberg, A.J. The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. J. Oral Rehabil. 10:121-128; 1983.

9. Rondelli, G.; Vincentini, B.; Cigada, A. The corrosion behaviour of nickel titanium shape memory alloys. Corr. Sci. 30(8-9):805-812; 1990.

10. Kimura, H.; Sohmura, T. Corrosion resistance in surface coated TiNi shape memory alloy. Dent. Mater. Apparatus. 6(1):73-79; 1987.

11. Green, S.M.; Grant, D.M.; Wood, J.V.; Johanson, A.; Johnson, E.; Sarholt-Kristyensen, L. Effect of N^+ implantation on shape memory behaviour and corrosion resistance of an equiatomic NiTi alloy. J. Mat. Sci. Lett. 12:618-619; 1993.

12. Grant, D.M.; Green, S.M.; Wood, J.V. The surface performance of shot peened and ion implantated NiTi shape memory alloy. Acta Metall. Mater. 43(3): 10451051; 1995.

13. Lombardi, S.; Yahia, L'H.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Piron, D.L.; Selmani, A.; Rivard, C.H.; Drouin, G. Improvement in corrosion resistance of NiTi shape memory alloy by plasma surface modification. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

14. Martinu, L.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Wertheimer, M.R. Dual-mode microwave/radiofrequency plasma deposition of dielectric thin films. Appl. Phys. Lett. 54(26):2645-2647; 1989.

15. Abikido, Y.; Sachdeva, R.; Endo, K.; Araki, Y.; Kaku, T.; Ohno, H. Corrosion resistance and biological evaluation of NiTi alloys with varied surface textures. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

16. Dutta, R.S.; Madangopal, K.; Gadiyar, H.S.; Banerjee, S. Biocompatibility of NiTi shape memory alloy. Brit. Corr. J. 28(3):217-221; 1993.

17. Xu, Y.; Wang, M.; Pickering, H.W. On electric field induced breakdown of passive films and the mecanism of pitting. J. Electrochem. Soc., 140 (12):3448-3456; 1993.

18. Endo, K.; Sachdeva, R., Araki, Y.;Ohno, H. Corrosion behavior of Ni-Ti shape memory alloy in a cell culture medium. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

19. Nakayama, Y.; Yamamuro, T.; Kotoura, Y.; Oka, M. *In vitro* measurements of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of *in vitro* and *in vivo* experiments. Biomaterials. 10:420-424; 1989.

20. Barbosa, M.A. Corosion mechanisms of metallic biomaterials. Barbosa, M.A. ed. Biomaterials degradation, fundamental aspects and related clinical phenomena. Amsterdam : Elservier Science Publishers B.V. 1991: 227-257.

21. Piron, D.L. (ed.) The electrochemistry of corrosion. Huston : NACE; 1991: 183-210.

22. Cho, D.L.; Yasuda, H. Plasma polymerization at combined energy input for protective coating of metal. YASUDA H.K. ed. Journal od applied polymer science: applied polymer symposium 42: plasma polymerization and plasma treatment of polymers. John Wiley & Sons; 1991: 233-249.

23. Butler, M.A.; Buss, R.J. Molecular diffusion in plasma polymerized tetrafluoroethylene. J. Appl. Phys. 72(9), 4041-4046; 1992.

24. Ross, R.C.; Johncock, A.G.; Chan, A.R. Physical microstructure in device quality hydrogenated amorphous silicon. Journal of Non Crystalline Solids, 66, 81-86; 1994

25. Ikegawa, M.; Kobayashi, J. Deposition profile simulation using the direct simulation Monte Carlo method. Mathad, G. S., Schwartz, G.C., Hess, D.W. (eds), Proceedings of the seventh symposium on plasma processing. The Electrochemical Society, Inc: Pennington; 1988: 378-389.

26. Desjardin, D.; Oltra, R. Introduction à la corrosion sous contrainte. Desjardin, D.; Oltra, R. (eds) Corrosion sous contrainte: phénomènologie et mécanisme. Les Editions de Physique; 1992: 1-17.

27. Mankowski, G. Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène des alliages de Titane et de Zirconium. Desjardin, D.; Oltra, R. (eds) Corrosion sous contrainte: phénomènologie et mécanisme. Les Editions de Physique; 1992: 645-684.

5.2.2 Améliorations induites par le traitement laser

5.2.2.1 Étude de faisabilité sur les plaques

ARTICLE 2

EXCIMER LASER TREATMENT OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

Publié dans Applied Surface Science

Volume 110, pages 62-66, 1997

EXCIMER LASER TREATMENT OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

F. Villermaux,[1] M. Tabrizian,[1] L'H. Yahia,[1] M. Meunier,[2] and D. L. Piron[3]

[1] Biomedical Engineering Institute, Biomechanics/Biomaterials Research Group, [2] Department of Engineering Physics, Groupe des Couches Minces, and [3] Department of Metallurgical Engineering

Ecole Polytechnique de Montreal, P.O. 6079, Succ. "Centre-Ville", Montréal (Québec) Canada H3C 3A7

5.2.2.1.1 ABSTRACT

NiTi Shape Memory Alloys (SMA) are potential biomaterial candidates. However, due to its possible corrosion in physiological solution, dissolution of toxic Ni might be happening, rendering this material non biocompatible. We have used excimer laser surface treatment to improve corrosion resistance of NiTi SMA plates. Potentiodynamic tests in physiological Hank's solution show that the laser treatment performed in air improved all corrosion parameters. The surface is homogenized and a Scanning Electron Microscopy (SEM) observation indicates a decrease of corrosion pit size and numbers. Laser treatment improvement resistance is explained by a combination of the homogenization of the surface by melting, the hardening due to N incorporation and the thickening of the oxide layer.

5.2.2.1.2 INTRODUCTION

The superelasticity and shape memory properties of NiTi alloy make it a potential material for new biomedical applications. One of the advantages of NiTi shape memory staples over the more conventional stainless steel or Ti_6Al_4V staples is their ability to be easily inserted with a mallet and a staple holder and, by recovering their initial converging prongs shape, they hold the two pieces of the bone, by exerting a pressure which avoid the backing out of the bone and facilitates the healing [1]. Since the staple

sur becomes a long term implant, the constitutive materials of the staple must be biocompatible, the device must be strong enough to counteract opposing forces and the staple has to be formable.

NiTi biocompatibility and corrosion resistance have not been completely proven. First, Castelman and Motzkin [2], widely studied Nitinol biocompatibility and found that titanium could be considered as a physiologically stable material [2,3], while nickel is involved in allergic process, toxicity and even carcinogenic reaction if present in high amount [2,3]. The biocompatibility is closely related to the corrosion resistance of the material in the human body or a simulated media [4]. Indeed, the Ni^{2+} and Ti^{2+} ions release is a degradation by corrosion of the metallic elements Ni and Ti from the NiTi alloy. While some authors [5-7] claimed that NiTi has a good corrosion resistance in some physiological solution simulating aggressive conditions found in human body (presence of Cl^- and OH^- in the electrolytic media), other authors [8-10] noticed some localized corrosion with a poor reproducibility of the results. These discrepancies could be explained by the difference of both surface roughness or porosity [11] and phase [12].

As the corrosion resistance, and thus the biocompatibility, seems to depend on the surface properties of the alloy, many surface treatments have been considered. Efforts to improve the corrosion resistance by covering the surface with bioceramics (TiN and CTiN) thin film failed due to the cracking of the coating upon the large deformation due to the memory effect [9]. However, oxide films obtained by heating at 900^0C for 10

minutes produced the same positive results on corrosion resistance as biocompatibility and cracks did not appear but the whole bulk of the sample is heated, modifying the transition temperatures of the alloy. Lombardi et al. [13] reported the improvement of corrosion resistance by Tetrafluoroethylene plasma coating due to the induced surface homogeneity improvement but no tests upon large deformations have been performed. The enhancement of pitting and crevice corrosion resistance was also noticed with N^+ implantation [14]. The N^+ bombardment zone trended to swell causing intense lateral compressive stresses and then the implanted layer trended to become harder.

In this work, the use of the Laser Surface Melting (LMS) has been investigated to improve the corrosion resistance of NiTi alloy. LSM process has been proved to improve the corrosion resistance of the 304 stainless steel, the Cu-Cr alloy, the Al 2024-T6, the white and gray irons, and zirconium alloys [15-19]. In the LSM process, the absorbed energy is instantaneously transferred to the lattice and melt quickly the near surface regions. When the laser is removed, the metallic subsurface quenches quickly the melted layers which provides refinement in the surface microstructure, chemical homogenization of the surface, removal of inclusions, and possible metastable phases. Over all the other surface treatments, LMS presents the advantages of being a simple technique to modify the surface without affecting the bulk properties by forming a well adherent corrosion resistant layer.

5.2.2.1.3 EXPERIMENTALS

Equiatomic NiTi shape memory alloy samples are supplied by AMP Développement (France). They are characterized by a martensitic finish of M_f=-23^{0}C and an austenitic finish temperature of A_f=23^{0}C. Original plates were cut with a diamond saw in small pieces of 20mm x 10mm x 1.5mm. The plate surface were mechanically polished with an alumina polishing powder (1-0.05μm) during 5 minutes for each polishing degree. All the samples were first degreased with methanol in an ultrasonic bath for 5 minutes, and then rinsed with distilled water and dried with running compressed air.

A pulsed (30ns) excimer laser (MPB Technologies Inc., model AQX 150) has been used immediately after the cleaning. This laser operated at 248 nm (KrF) delivers a 8x22 mm^2 emergent beam at a repetition rate of R=12Hz. Photon energy of ~4.8eV is strongly absorbed by metal, which avoids an excessive depth of the treatment. The plates have been treated in air by performing a raster scan over a 10x10 mm^2 surface. The optical laser system uses a 5 cm focal distance lens focusing the beam to an elliptical spot of A=3mm^2. We have found that the best results are obtained at a laser intensity of I=1200mJ/cm^2 and at a scan speed of V=2 mm/sec.

5.2.2.1.4 CORROSION TESTS

The corrosion resistance was evaluated according to the method developed by Lombardi et al. [15]. Potentiodynamics anodic polarization measurements were carried out at 37^0C in a Hank's physiological solution of the following composition: NaCl 8 g/l, KCl 0.4 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, Na_2HPO_4 0.0475 g/l, glucose 1g/l. This corresponds to 0.5% of Chlorine and a pH 7.4. A standard three-electrodes was used consisting of a $4cm^2$ platinium plates, a saturated calomel electrode (SCE) and the NiTi sample whose only $7x8mm^2$ is exposed to the solution. All potentials were expressed with respect to the SCE electrode. Experiments were performed from a potential of -800 mV to 2000 mV versus the open circuit at a rate of 0.5 mV/s.

Figure 5.6 shows typical corrosion behavior of two treated and three untreated samples. The cathodic part of the curve for the three untreated samples superimpose over each other, while their pitting potentials vary from one sample to an other, suggesting that the pitting resistance is not reproducible.

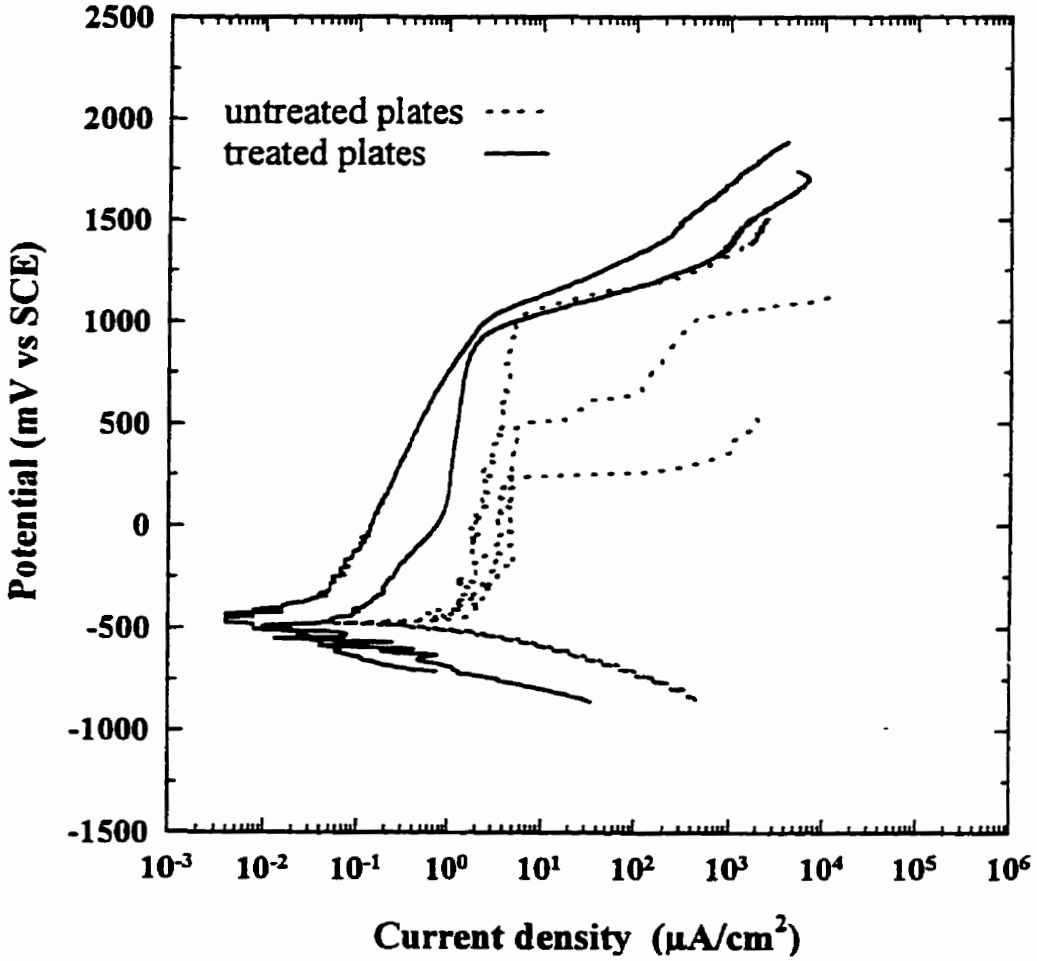


Figure 5.6: Voltamperograms of the two treated and the three untreated plates. The x-axis corresponds the the log of the absolute value of the current density.

The Table 5.2 summarizes the corrosion parameters for all samples. The corrosion and/or passivation current densities are two orders of magnitude lower for the treated samples suggesting that the material is more resistant to generalized corrosion. In addition, the laser treatment doubled the autopassivating range, yielding to a greater

resistance to pitting corrosion. Note that some untreated and treated plates showed an increase of the current density for nobler potentials than 1V. This increase is not due to pitting but to the oxygen evolution which screens the real increase due to pitting.

Table 5.2: Sample corrosion parameters

Samples	Untreated plates	Treated plates
E_{cor} (average) (mV vs SCE)	-478	-595
E_p (minimum)(mV vs SCE)	> 240	> 948
I_{cor} (avrerage) ($\mu A/cm^2$)	2.20	0.06
I_{pass} (average) ($\mu A/cm^2$)	4.2	0.09
Minimum autopassivating range (mV)	> 715	1543

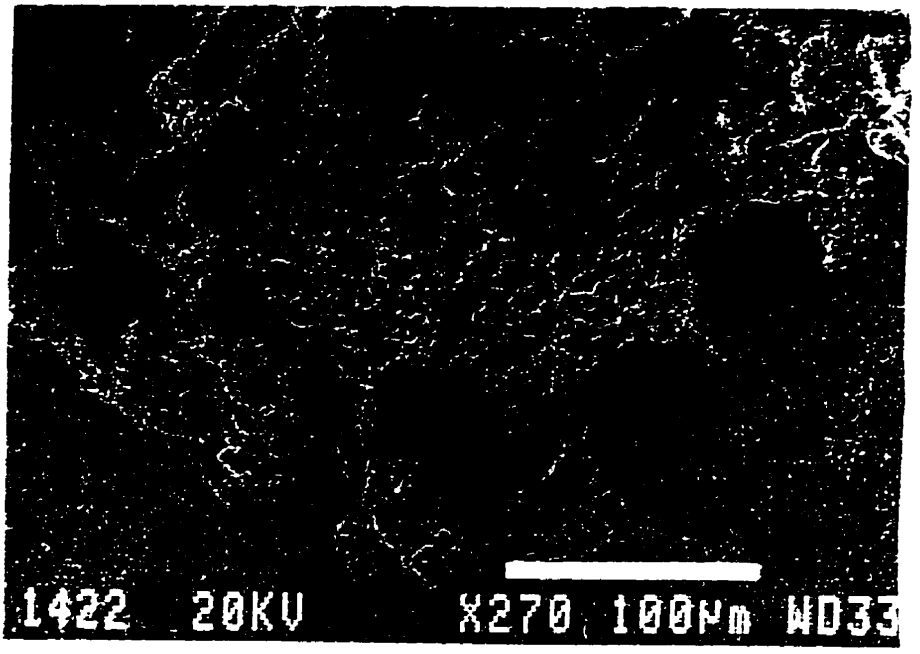
5.2.2.1.5 MATERIALS MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION

Optical microscopy observations showed inclusions and scratches in the NiTi matrix of the untreated plates. The observations after corrosion tests revealed different colors and pits on the corroded surfaces of those samples. The comparison of the microscopic photographs showed that the laser treatment induces homogenization of the surface by melting. However some craters and ripples still persisted.

As seen on figure 5.7.a, scanning electron microscopy (SEM) observations show that, after the corrosion test, the pits on the untreated plates measure about 400µm maximum at a stopping experimental potential of 1400mV (vs SCE). For the treated samples, the pit number and size are so small that it required a higher magnification. Indeed, the maximum pit size on the treated plates is only 7 µm at the potential 1800mV (vs SCE). In addition, the EDAX analysis indicated that Si and Al are present in the inclusions on the surface. This contamination probably comes from the polishing materials.

Auger electron analyses suggest that the effect of the laser treatment is to enhance an oxygen incorporation in the material resulting in a disproportion of the Ni/Ti ratio probably due to a preferentially titanium oxide layer formation on the surface. The thickness of the oxide layer has been measured at 50% height of the oxygen profile and is less than 7.5nm for the untreated plates, indistinguishable from the carbon contamination layer for the untreated polished plate. The oxide layer increased to about 20nm for the laser treated plates.

a)



b)

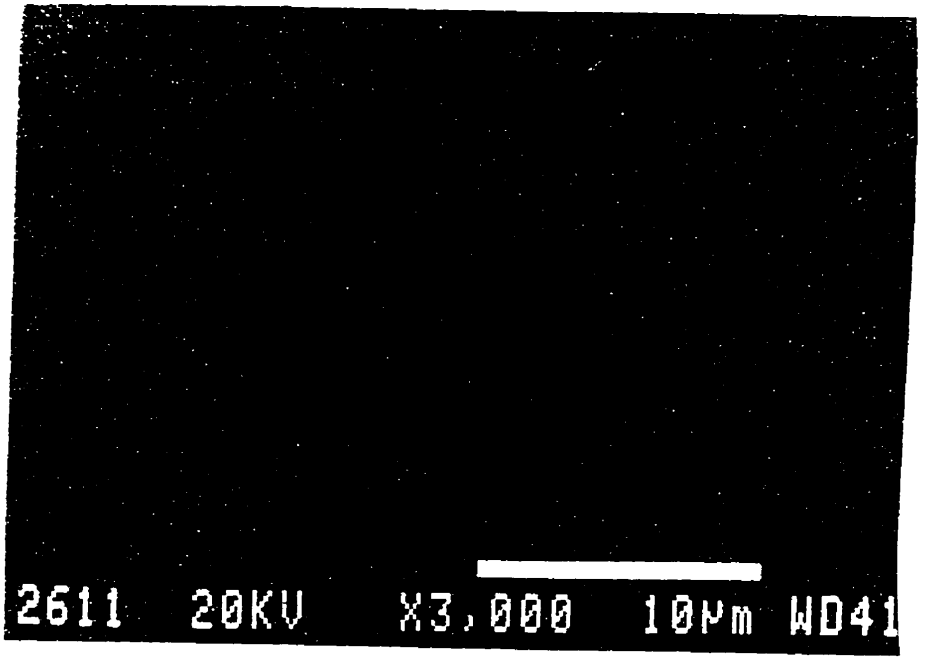


Figure 5.7: SEM micrograph of a corroded untreated plate (a) and of a corroded treated plate (b).

The Table 5.3 summarizes the relative atomic concentrations of nitrogen, titanium, nickel, oxygen, and carbon as measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The measured concentrations after 8 min or 18 min Argon sputtering (≈ 30 Å/min) can be interpreted as those found in the depth. Nitrogen is present only in the laser treated samples. While Ti varies similary on both treated and untreated samples, Ni is more prononcely depleted on the surfaces treated samples. These results suggest that the laser treatment performed in air yields to the formation of a titanium oxinitride which could act as protective corrosion layer.

Table 5.3: Relative concentration of surface element as measured by XPS

Sputtering time	Sample	Ni (%)	Ti (%)	O (%)	C(%)	N(%)	Ar(%)
0 min	untreated	5.1	15.3	43.6	34.5	-	-
	treated	2.0	18.3	40.2	34.9	4.5	-
8 min	untreated	24.5	23.6	31.0	17.2	-	3.7
	treated	4.4	29.2	37.2	18.1	7.5	3.7
18 min	untreated	32.0	22.1	16.0	24.8	-	5.1
	treated	13.1	29.1	29.2	17.1	7.2	4.1

5.2.2.1.6 CONCLUSIONS

We showed that the corrosion behavior of NiTi sample was improved by Laser Melting Surface. A two orders of magnitude decrease of corrosion and passivation current densities was obtained on LMS treated plates. This treatment induced a thickening of the oxide layer, a nitrogen incorporation and a surface homogenization, increasing the autopassivation range from 715 mV to 1543 mV for the treated plates. Modifications to the laser system is being done to treat more complex geometries like staples. These results will be published later.

5.2.2.1.7 ACKNOWLEDGMENT

The author would like to acknowledge AMP Développement (France) for their financial and material supports, Suzie Poulin, Mario Caron, Gérard Guerin and the personnel of the $(CM)^2$ for their technical help and advises.

5.2.2.1.8 REFERENCES

[1]. Tang, R.G.; Dai, K.R.; Chen, Y.Q.; Shi, D.W. Mitchell's osteotomy with internal fixation of shape memory metal compression staple for hallux valgus. Presented

at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

[2]. Castelman, L.S.; Motzkin, S.M. The biocompatibility of Nitinol. Williams D.F. ed. Biocompatibility of Clinical Implants Materials. Boca Raton : CRC Press; 1981:129-154.

[3]. Shabalovskaya, S.; Cunnuck, J.; Anderegg, J.; Harmon, B.; Sachdeva, R.Preliminary data on in vitro study of proliferative rat spleen cell response to NiTi surfaces characterized using ESCA analysis. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

[4]. Zitter, H.; Plenk, H. Jr. The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. J. Biomed. Mater. Res. 21:881-896; 1987.

[5]. Speck, K.M.; Fraker, A.C. Anodic polarization behaviour of nickel titanium shape memory alloys. J. Dent. Res. 30(8-9):805-812; 1980.

[6]. Rondelli, G.; Vincentini, B.; Cigada, A. The corrosion behaviour of nickel titanium shape memory alloys. Corr. Sci. 30(8-9):805-812; 1990.

[7]. Edie, J.W.; Andreasen, G.F.; Zaytoun, M.P. Surface corrosion of Nitinol and stainless steel under clinical conditions. Angle Orthod. 51(4):319-324; 1981.

[8]. Sarkar, N.K.; Redmond, W.; Schwaninger, B.; Goldberg, A.J. The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. J. Oral Rehabil. 10:121-128; 1983.

[9]. Kimura, H.; Sohmura, T. Corrosion resistance in surface coated TiNi shape memory alloy. Dent. Mater. Apparatus. 6(1):73-79; 1987.

[10]. Nakayama, Y.; Yamamuro, T.; Kotoura, Y.; Oka, M. *In vitro* measurements of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of *in vitro* and *in vivo* experiments. Biomaterials. 10:420-424; 1989.

[11]. Abikido, Y.; Sachdeva, R.; Endo, K.; Araki, Y.; Kaku, T.; Ohno, H. Corrosion resistance and biological evaluation of NiTi alloys with varied surface textures. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

[12]. Dutta, R.S.; Madangopal, K.; Gadiyar, H.S.; Banerjee, S. Biocompatibility of NiTi shape memory alloy. Brit. Corr. J. 28(3):217-221; 1993.

[13]. Lombardi, S.; Yahia, L'H.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Piron, D.L.; Selmani, A.; Rivard, C.H.; Drouin, G. Improvement in corrosion resistance of NiTi shape memory alloy by plasma surface modification. Presented at the First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, March 7-10, 1994.

[14]. Green, S.M.; Grant, D.M.; Wood, J.V.; Johanson, A.; Johnson, E.; Sarholt-Kristyensen, L. Effect of N^+ implantation on shape memory behaviour and

corrosion resistance of an equiatomic NiTi alloy. J. Mat. Sci. Lett. 12:618-619; 1993.

[15]. Parvathavarthini, N.; Dayal, R.K.; Sivakumar, R.; Kamachi Mudali, U ; Bharati, A. Pitting corrosion resistance of laser surface alloyed 304 stainless steel. Mater. Sci. Techn. 8:1070-1074; 1992.

[16]. Bergmann, H.W.; Schubert, E.; Schmatjko, K.J.; Dembowski, J. Modification of surface films on metallic substrates by excimer laser irradiation. Thin Solid Films. 174(1-2):33-38; 1989.

[17]. Bergeron, A. Traitement de surfaces d'Al 2024-T6, par laser excimère dans le but d'en diminuer la corrosion. Ecole Polytechnique, Montréal, 1994

[18]. Tucker, T.R.; Clauer, A.H.; McCall, J.L. Microstrucutres of laser surface melted white and gray cast irons. White, W.E.; Richardson, J.H.; McCall, J.L. eds. Microstructural Science, Vol. 10. New-York: Elsevier Science Publishing Co, Inc; 1982: 347-358.

[19]. Reitz, W.; Rawers, J. Effect of laser surface melted zirconium alloys on microstructure and corrosion resistance. J. Mater. Sci., 27:2437-2443; 1992.

5.2.2.2 Confirmation des résultats obtenus en corrosion

ARTICLE 3

CORROSION KINETICS OF LASER TREATED NITI SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

Accepté pour publication dans le compte-rendu de la conférence MRS

qui a eu lieu à Boston du 2 au 6 Décembre 1996

CORROSION KINETICS OF LASER TREATED NiTi SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

F. VILLERMAUX *, I. NAKATSUGAWA**, M. TABRIZIAN *, D.L. PIRON ***, M. MEUNIER ****, L'H. YAHIA *

* Biomaterials-Biomechanics Research Group, Institute of Biomedical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ centre-ville, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7

** Institute of Magnesium Technology, 357 rue Franquet, Ste-Foy, Quebec, Canada, G1P 4N7

*** Department of Metallurgical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ centre-ville, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7

**** Groupe des Couches Minces, Department of Engineering Physics, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ centre-ville, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7

5.2.2.2.1 ABSTRACT

NiTi shape memory alloy presents interesting mechanical properties as surgical implants. However, due to its high amount of Ni which may dissolve and release toxic ions in human fluids, the medical use of this material is a great concern. We have developed a laser treatment which modifies the oxide layer and enhances uniform and localised corrosion resistance of NiTi alloy.

In this paper we further analysed the effect of this treatment with potentiostatic and AC impedance measurements in physiological Hank's solution. We conclude that the laser treatment creates a stable passive film which results in improved corrosion resistance of this alloy.

5.2.2.2.2 INTRODUCTION

The use of NiTi shape memory alloy (SMA) as biomaterial is steadily increasing because of its properties of superelasticity and shape memory. NiTi implants in orthopaedics can be used as a substitute to complicated traditional devices. Screws, bolts and cements are replaced by simple apparatus such as staples and nails providing, after shape recovery, compressive stresses which results in accelaration of the healing process[1,2].

NOTE TO USERS

Page(s) not included in the original manuscript are unavailable from the author or university. The manuscript was microfilmed as received.

130

UMI

because of the induced surface homogeneity improvement but this coating lacked cohesiveness and could not resist surgeon manipulations[15]. The enhancement of pitting and crevice corrosion resistance was also noticed with N^+ implantation[16], while this treatment had no effect on the bulk properties[17]. We have developed a laser treatment able to improve uniform and pitting corrosion resistance of NiTi alloy[12]. This improvement was related to the oxide film thickening, N incorporation, and superficial Ni concentration decrease. All these modifications should be also favorable to a biocompatibility improvement.

The aim of this paper is to evaluate and understand the corrosion kinetics changes induced by this laser treatment, before performing cytotoxic tests, in order to assess its reliability for orthopaedic implants. The corrosion behavior of untreated and laser treated NiTi alloy is analyzed by AC impedance spectroscopy[18]. Potentiostatic measurements[19,20] examine the stability of the surface film and the repassivation speed capacity when the surrounding conditions become more aggressive.

5.2.2.2.3 EXPERIMENTALS

NiTi (50at% Ni - 50at% Ti) plates specifications and excimer laser treatment set-up and parameters have been described in a previous paper[12]. A 5 cm focal distance cylindrical lens giving a rectangular spot of 0.01x2 cm^2 on the substrate was used. This

set-up allowed us to perform the treatment by using a simple scan at an intensity I=1200 mJ/cm^2/pulse with a scan speed V=0.2mm/s.

Corrosion measurements have been carried out at room temperature in aerated Hank's physiological solution of the following composition: NaCl g/l, KCl 0.4 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, Na_2HPO_4 0.0475 g/l and $C_6H_{12}O_6$ (glucose) 1 g/l. A standard three electrodes set-up was used consisting of 4 cm^2 platinum plates, a saturated calomel electrode (SCE) and the NiTi sample, of which only 1 cm^2 was exposed to the solution.

AC impedance measurements have been performed with potentiostat/frequency response analyzer (Gramry Instrument PC3-150 and CMS-300) after 7 hours and 24 hours of immersion. The frequency ranged from 5.10^3 Hz to 1.10^{-3} Hz and the variations of the potential were controlled within ±5 mV around its corrosion potential E_{cor}.

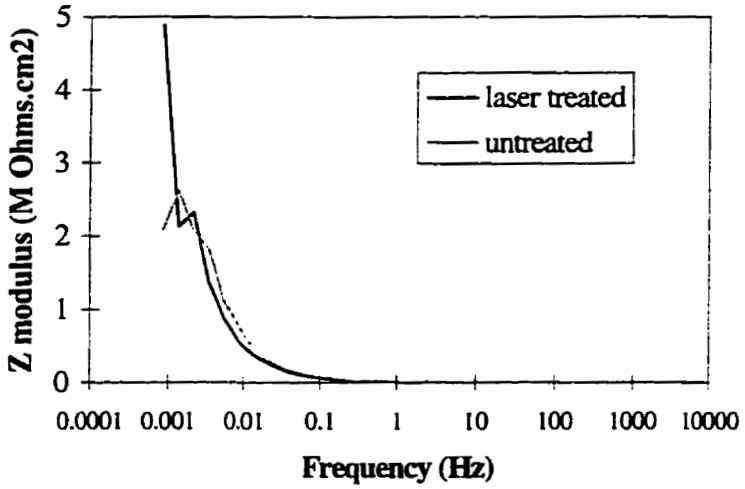
Potentiostatic measurements have also been performed with the above equipment. After one hour immersion of the sample, its potential was changed from E_{cor} to E=0.1 V (SCE) in stepwise and the anodic current output was measured for 10 minutes.

5.2.2.2.4 RESULTS

AC Impedance Tests

Figure 5.8 shows the Bode plots for laser treated and untreated plates after 24 hours of immersion. Similar behavior was also observed after 7 hours immersion.

a)



b)

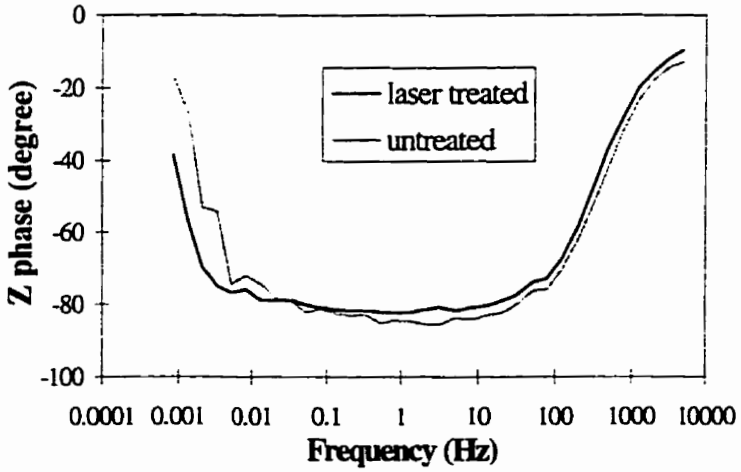


Figure 5.8 : Bode diagram of the laser treated and untreated plates after 24 hours of immersion. Variation of Z modulus (a) and Z phase (b) as a function of the frequency

The spectra suggest that the electrochemical equivalent circuit of this system can be expressed by a model with one relaxation time constant such as Randle's circuit.

Solution resistance R_s, corresponding to the Z modulus plateau at high frequencies, is negligible compared to the order of magnitude of the corrosion resistance of both kinds of samples.

In the case of untreated sample, Z modulus seems to attain a steady value around 2.5 $M\Omega.cm^2$ at 1 mHz, indicating a polarization resistance R_{cor} of 2.5 $M\Omega.cm^2$.

With laser treatment, Z modulus reaches more than twice at this frequency, and further increase is expected at lower frequencies. The larger absolute value of Z phase supports this assumption. The measurement below 1 mHz was not conducted because of the small current out put ($\approx$ nA/cm^2) and high signal/noise ratio. Then, the exact polarization resistance R_{cor} cannot be evaluated in this analysis, but the improvement by laser treatment is evident.

Potentiostatic Tests

Figure 5.9 shows the current-time curves of laser treated and untreated specimens observed in response to the potential step of 0.1 V (SCE). This polarization potential is around +200 mV more noble than E_{cor}, but still in the passivation range.

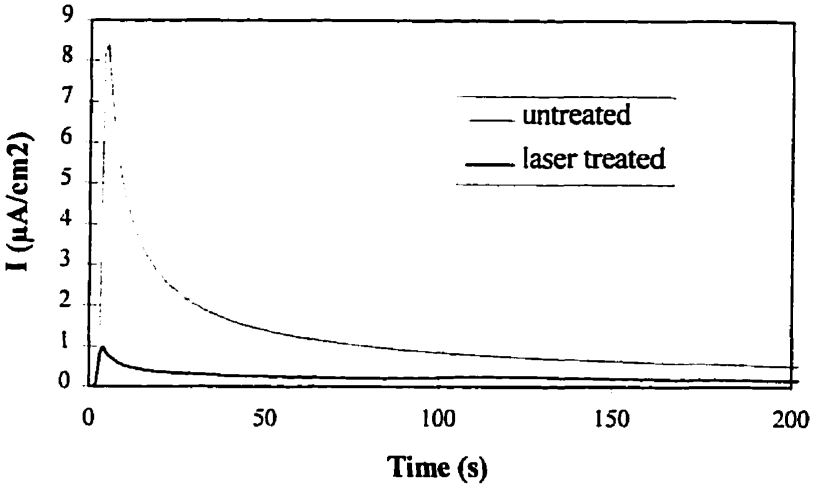


Figure 5.9: Potentiostatic measurements at E=0.1 V (SCE)

By applying laser treatment, the maximum of initial current decreases to a 10-fold smaller value. Besides, the laser treated sample repassivates 2 orders of magnitude faster than the untreated sample. The laser treatment is beneficial to passivation behavior, which contributes to a higher corrosion resistance of NiTi alloy.

5.2.2.2.5 CONCLUSIONS

Laser surface treatment is an effective tool to improve corrosion resistance of a NiTi alloy. The impedance of laser treated sample in Hank's solution increases more than twice compared to untreated sample. The potentiostatic measurements reveals smaller maximum of current and higher repassivation speed, suggesting the stable oxide film created by this treatment. This stability can be related to the thickening of the oxide layer

and to the change of the oxide composition[12]. Indeed, the oxide layer promoted by such a treatment consists mainly of titanium oxide which induces a decrease of Ni concentration on the surface.

These results complete our previous study which indicates an improvement of the uniform and localized corrosion resistance of a NiTi alloy[12].

Finally, this laser treatment should enhance the reliability of NiTi alloy for medical use. Cytotoxic tests are being done to validate the corrosion data and these results will be published in a future paper.

5.2.2.2.6 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank AMP Développement (France) for providing the NiTi samples.

5.2.2.2.7 REFERENCES

1. R.G. Tang, K.R. Dai, Y.Q. Chen and D.W. Shi in The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, edited by A.R. Pelton, D. Hodgson and T. Duerig (SMST Proc., Pacific Grove, CA, 1994) pp.499-503.

2. K.R. Dai, X.H. Sun, R.G. Tang, S.J. Qiu and C. Ni, Injury **24**(10), 651 (1993).

3. J.L.M. Putters, D.M.K.S. Kaulesar Sukul, G.R.de Zeeuv, A. Bijma and P.A. Besselink, Eur. Surg. Res. **24**, 378 (1992).

4. R.S. Dutta, K. Madangopal, H.S. Gadiyar and S. banerjee, Brit. Corr. J. **28**(3), 217 (1993).

5. S.J. Simske and R. Sachdeva, J. Biomed. Mat. Res. **29**, 527 (1995).

6. M. Assad, S. Lombardi, S. Berneche, E.A. Desrosier and L'H. Yahia in The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, edited by A.R. Pelton, D. Hodgson and T. Duerig (SMST Proc., Pacific Grove, CA, 1994) pp 731-736.

7. M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard and L'H. Yahia, J. Biomed. Mat. Res. **32**, 243 (1996).

8. S. Shabalovskaya, J. Cunnuck, J. Anderegg and B. Sachdeva in The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, edited by A.R. Pelton, D. Hodgson and T. Duerig (SMST Proc., Pacific Grove, CA, 1994) pp 209-214.

9. J.K. Bass, H. Fine and G.J. Cisneros, Am. J. Orthod. Dentof. Orthop. **103**(3), 280 (1993).

10. G. Rondelli, B. Vincentini and A. Cigada, Corr. Sci. **30**(8-9), 805 (1990).

11. Y. Nakayama, T. Yamamuro, Y. Kotoura and M. Oka, Biomaterials **10**, 420 (1989).

12. F. Villermaux, M. Tabrizian, L'H. Yahia, M. Meunier and D. Piron, Appl. Surf. Sci. (in press).

13. K. Endo, R. Sachdeva, Y. Araki and H. Ohno, Dent. Mat. J. **13**(2), 228 (1994).

14. T. Sohmura in The Third World Biomaterial Congress (3rd WBC Proc., Kyoto, Japan, 1988), p574.

15. F. Villermaux, M. Tabrizian, L'H. Yahia, M. Meunier and D. Piron, Bio-Med. Mat. Eng. (in press).

16. S.M. Green, D.M. Grant, J.V. Wood, A. Johanson, E. Johnson, L. Sarholt-Kristyensen, J. Mat. Sci. Lett. **12**, 618 (1993).

17. D.M. Grant, S.M. Green, J.V. Wood, Acta Metall. Mater. **43**(3), 1045 (1995).

18. K.J. Bundy, J. Dillard and R. Luedemann, Biomaterials **14**(7), 529 (1993).

19. P. Sung, A.C. Fraker, in The third World Biomaterials Congress, (3rd WBC Proc., Kyoto, Japan, 1988), p 201.

20. A. Cigada, G. De Santis, A.M. Gatti, G. Rondelli, B. Vicentini, D. Zaffe in Clinical implant Materials, Advances in Biomaterials, Volume 9, edited by G. Heimke, U. Soltész and A.J.C. Lee (Elservier Science Publishers, Amsterdam, 1990) p. 51.

6.2.2.3 Application du traitement sur les agrafes

ARTICLE 4

IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF NITI OSTEOSYNTHESIS STAPLES BY LASER TREATMENT

Soumis à Journal of Applied Biomaterials

IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF NiTi SHAPE MEMORY OSTEOSYNTHESIS STAPLES BY LASER TREATMENT

F. Villermaux,[1] M. Tabrizian,[1] L'H. Yahia,[1] D. L. Piron[2] and M. Meunier,[3]

[1] Biomedical Engineering Institute, Biomechanics/Biomaterials Research Group,

[2] Department of Metallurgical Engineering, and [3] Department of Engineering Physics,

Groupe des Couches Minces

Ecole Polytechnique de Montreal, P.O. 6079, Succ. "Centre-Ville", Montréal (Quebec)

Canada H3C 3A7

5.2.2.3.1 ABSTRACT

NiTi osteosynthesis staples present shape memory and superelasticity characteristics that permit easier insertion in the bone, reduce the risks of backing out of the bone and facilitate healing. However, their 50 at% Ni content is of great concern. A laser treatment has been developed to improve the corrosion resistance of NiTi plates by increasing the oxide layer thickness, by decreasing the superficial Ni content, and by incorporating N element from atmospheric air. In this study, the laser treatment has been

performed on NiTi staples. Corrosion resistance improvement has been ascertained, but to a smaller extent than on NiTi plates: laser treatment induced a decrease of uniform corrosion, but no pitting protection enhancement. OM and SEM observations revealed that the staples presented a rough surface. The treatment did not succed to smooth the rough surface, and even induced cracks at the bottom of the surface depressions. These results may explain the smaller improvement observed. However, Auger electron and XPS analysis showed the growth of a new 600Å oxide layer depleted of Ni element and N incorporation. This was beneficial, decreasing the uniform corrosion of the staples. This kind of enhancement induced by the laser should be favorable for the improvement of staple biocompatibility.

Keywords

Biomaterials, NiTi shape memory alloy, osteosynthesis staple, laser treatment, corrosion resistance.

5.2.2.3.2 INTRODUCTION

Plasters, screws or miniplates are usually used to heal intra-articular and small bone fractures or osteotomies.[1] However, plasters produce a poor stability of the bone

the duration of the convalescence. However, the operative technique still requires precise skill and, risk of backing out may induce complications.

The superelasticity and shape memory properties of NiTi alloy make it a potential material for such applications. One of the advantages of NiTi shape memory staples over more conventional staples is their easy insertion. [3,4] The staple is distracted at low temperature and is inserted into two predrilled holes in either side of the fracture. The staple then produces a recovery force at the restoration temperature, exerting compression on both sides of the fracture. This compression reduces the bone fragment instability, helps to prevent the staple from backing out of the bone and also facilitates healing.[1-3] However, even though such a staple provides mechanical advantages, the presence of Ni content is of great concern, since it is classified as an allergic, toxic and even carcinogenic element.[4,5]

Oshida et al.[6] reported controversy about the biocompatibility and the *in vivo* results obtained until now. Some studies[2,3,7] noted good ingrowth of bone in porous NiTi implants or faster healing obtained with NiTi osteosynthesis staples. They did not report any histological evidence of corrosion nor ill-effects on surrounding tissues. However, Oonishi et al.[8] stated that even if no pathological inflammation could be histologically observed, metallic Ni was detected in the connective tissue membrane and bone contacting NiTi plates. Yahia et al.[9] also confirmed that if no difference could be histologically seen in tissue inflammation for NiTi, Ti or CoCr screws, biological activity of osteoblasts and osteogenesis was slower for NiTi, and bone remodeling took

place with an interspace between new bone and NiTi screws. This reaction could be related to Ni dissolution into the surrounding tissues.

This leaching occurred by corrosion process. NiTi alloys present a corrosion resistance between that of Ti alloys and that of 316L stainless steel.[10,11] The released ions of NiTi could hinder the biocompatibility, and reducing the corrosion rates is recommended. The second problem of the NiTi alloys is the non-reproducibility of their pitting resistance and their limited repassivation ability, which renders them less safe for biomedical applications.[11-14] Breakdown of the passive film and consecutive release of a large quantity of Ni could occur during surgery and later. A laser surface treatment[12] has been developed which can improve the corrosion resistance of polished NiTi plates in simulated physiological Hank's solution. This laser treatment, which consists in melting the surface, led to an increase of the oxide layer, a decrease of the superficial Ni concentration and an incorporation of N.

Applying this treatment to NiTi osteosynthesis staples results in two difficulties. The staples present a rougher surface and a more complex geometry than the polished plates. In this paper, the first difficulty has been studied. For this purpose, treatment of the prongs of the device was sufficient. Corrosion tests and material properties of laser-treated staples are presented. Results obtained by optical microscopy, scanning electron microscopy, Auger electron analysis, and X-ray analysis are discussed to relate surface properties tothe corrosion behavior of laser-treated staples.

microscopy, Auger electron analysis, and X-ray analysis are discussed to relate surface properties tothe corrosion behavior of laser-treated staples.

5.2.2.3.3 MATERIALS

NiTi SMA osteosynthesis staples were supplied by AMP Développement (France). They are characterized by 4 transition temperatures. From cooling the material, the martensitic start temperature is Ms=-15°C, which corresponds to the appearance of the first martensitic phase in the austenite. The final martensitic temperature is Mf=-35°C, which corresponds to the temperature below which the material totally transforms to a martensitic phase. From heating the material, the austenitic start temperature is As=-10°C, which corresponds to the appearance of the first austenitic phase in the martensite. The final austenitic temperature is Af=15°C, which corresponds to the temperature above which the material is totally in the austenitic phase. The particular shape of the osteosynthesis staples is reported in Figure 5.10. At room temperature, the staple is in the austenitic phase, and its prongs are converging.

All the samples were first degreased with methanol in an ultrasonic bath for 5 minutes, and then rinsed with distilled water and dried with running compressed air.

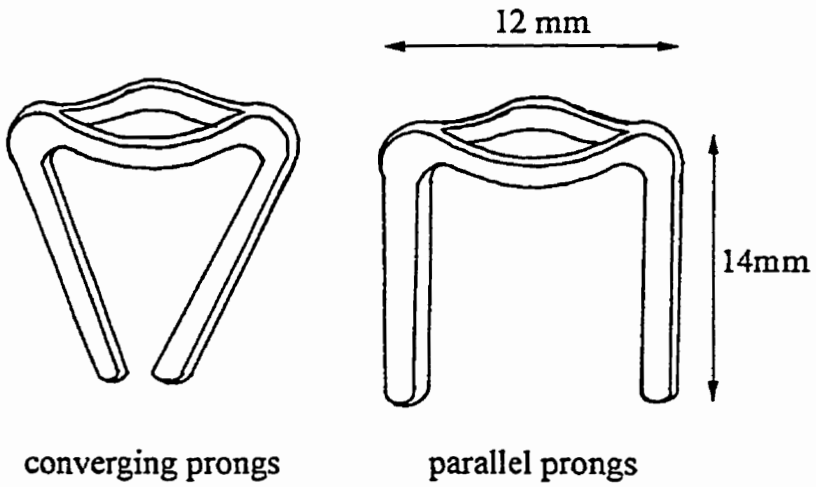


Figure 5.10: Schematic representation of the osteosynthesis staple

5.2.2.3.4 METHODS

Laser treatment

A pulsed (30ns) excimer laser (MPB Technologies Inc., model AQX 150) was used immediately after cleaning. This laser operated at 248 nm (KrF), and delivered a 8x22 mm^2 emergent beam at a repetition rate of R=12Hz. The photon energy of ~4.8eV was strongly absorbed by the metal, which avoided an excessive depth of the treatment. The optical laser system used a 7.5 cm focal distance lens, focusing the beam to an elliptical spot of A=3mm^2 on the sample surface. The beam intensity I=1200mJ/cm^2/pulse was delivered at a scan speed of V=2mm/sec.

The accumulated laser intensity was $I_{acc} = \frac{2R\sqrt{\frac{A}{\pi}}}{V} \times I = 14\ J/cm^2$.

The treatment of the converging prongs was sufficient to study the impact of the roughness.

Evaluation of the LMS performance

Electrochemical tests. In this study, potentiodynamic anodic polarization measurements were carried out at 37^0C in a Hank's physiological solution with the following composition: NaCl 8 g/l, KCl 0.4 g/l, $NaHCO_3$ 0.35 g/l, KH_2PO_4 0.06 g/l, Na_2HPO_4 0.0475 g/l, glucose 1g/l. A standard three-electrode system was employed. The electrolytic cell consisted of a 60mm diameter, 60mm-deep glass cylinder which was airtight with a rubber stopper. The rubber stopper had a gas inlet and outlet, a Luggin capillary and a sampler holder. A 12mm counter electrode compartment made of a glass tube with sintered glass at the bottom end was used. A platinum plate with an apparent surface area of $4x10^{-4}\ m^2$ was employed as a counter electrode. A saturated calomel electrode (SCE) at 25^0C was used as reference electrode, and all potentials were expressed with respect to this electrode. The potentiodynamic experiments were carried out using a computer-controlled potentiostat (EG&G Princeton Applied Research, model 273). The electrical contact between the staples and the Cu wire holder, and the untreated parts of the laser-treated staples were insulated from the corrosive solution by

an adhesive teflon tape and covered by an insulating stop-off lacquer ("Miccrostop" from Tolber Division). The test solution was bubbled with nitrogen for one hour and 45 minutes before and throughout the experiment. The sample was immersed 45 minutes before the beginning of the experiment to stabilize the open circuit potential. Polarization experiments started at a potential of -700 mV (SCE) and were performed at a rate of 0.5 mV/sec. The polarization finished at 200 mV (SCE).

Surface characterization. The polarized optical microscopy observations were performed with a Nikon MM-11U. Scanning Electron Microscopy (SEM) observations were accomplished with a Jeol JSM 840 connected to Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX). Auger electron analyses were carried out with a Jeol JAMP 30 to evaluate the oxide layer thickness on the treated and untreated samples. The surface property analyses were completed by XPS analysis in a Vacuum Generator ESCALAB 3 MK II instrument, using non-monochromatized AlKα radiation (1.487 keV). The data were collected and analyzed by Sursoft program with a PC-AT computer. This technique was used to determine if nitrogen from atmospheric air had been incorporated into the surface during the laser treatment. The samples were cleaned by ion argon sputtering. The concentrations of nitrogen, nickel, titanium, oxygen and carbon were evaluated by survey scanning without argon sputtering, after 10 minutes of argon sputtering, and after 18 minutes of argon sputtering.

5.2.2.3.5 RESULTS

Corrosion tests on staples

In Figure 5.11 the polarization curves are presented for the treated and untreated converging prong staples. As it is shown in this figure, the corrosion and/or passivation current densities were one-half decade lower for the treated staples compared to the values for the untreated specimens. The laser treatment induced only a few changes in the minimum protection area for the staples. These parameters are also summarized in table 5.4.

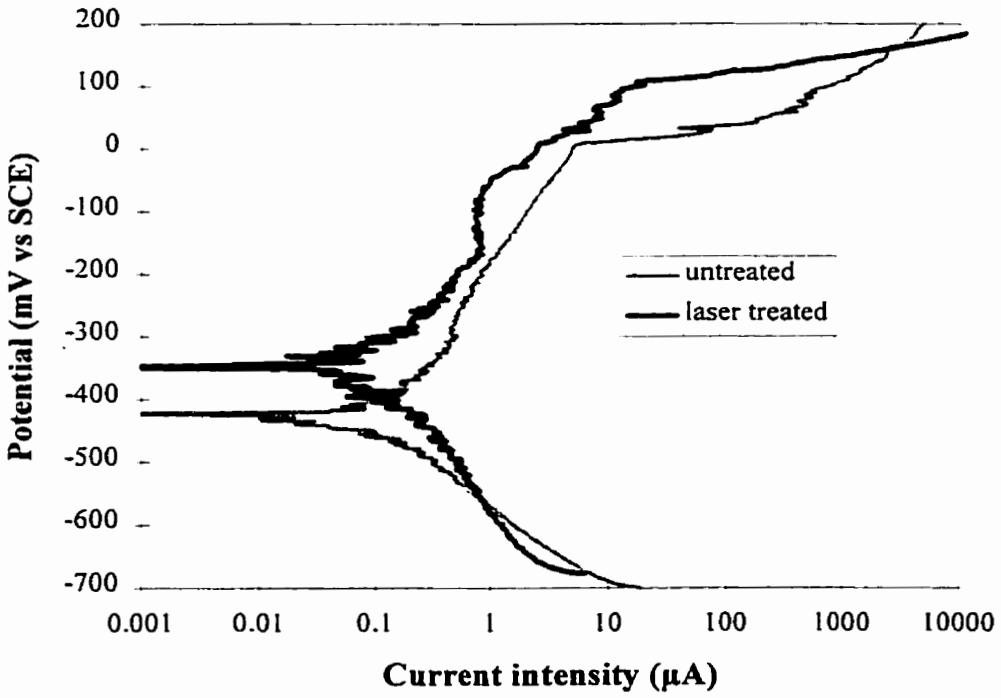


Figure 5.11: Voltamperograms of the laser treated and untreated staples

Table 5.4: Corrosion parameters of treated and untreated samples

Samples	Untreated staples	Treated staples
$E_{corrosion}$ (mV vs SCE)	-453.5 ± 31.8	-341.5 ± 30.4
$E_{pitting}$ (mV vs SCE)	-15.0 ± 21.2	106. 0 ± 185.2
$I_{passivation}$ (μA)*	6.0 ± 5.6	1.9 ± 1.5
Passivating range (mV) $=E_{pitting}-E_{corrosion}$	438.5 ± 10.6	447.5 ± 154.8

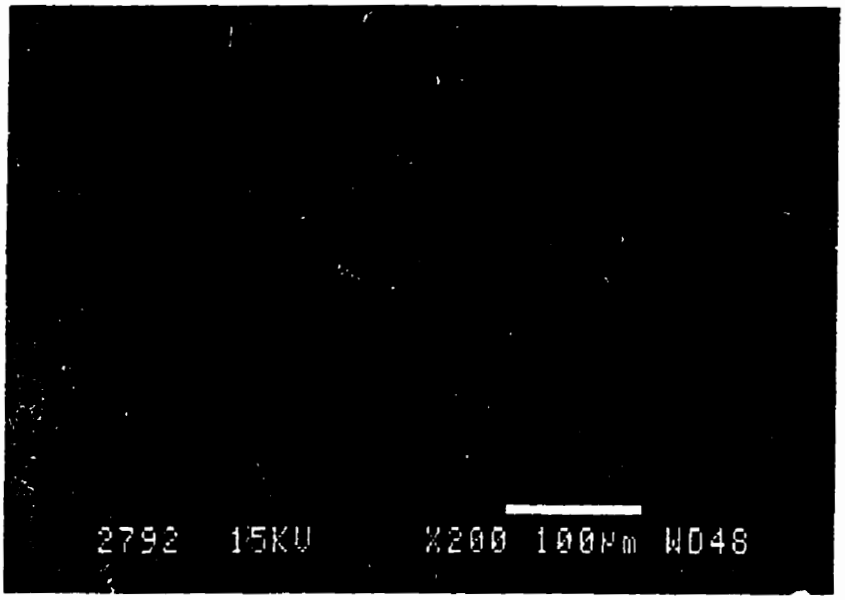
* the difference in surface areas between untreated and treated samples is taken into account.

Microscopic observations

Optical microscopy observations showed big depressions and scratches on the surfaces of the untreated staples. Observations after corrosion tests reveal different colors and pits on the corroded surfaces of those samples. The laser induced the same surface modifications on the staples as on the polished plates. However, in the case of the staples, it seems that the laser treatment was not able to fill the holes with melted matter, and some cracks appeared at the bottom of some of these holes.

Scanning electron microscopy observations confirmed the OM observations. The casting process induced irregular relief (Figure 5.12.a). The laser treatment this irregularity attenuated a little but did not entirely fill the depressions (Figure 5.12.b). Some cracks even appeared at the bottom of the holes.

a)



b)

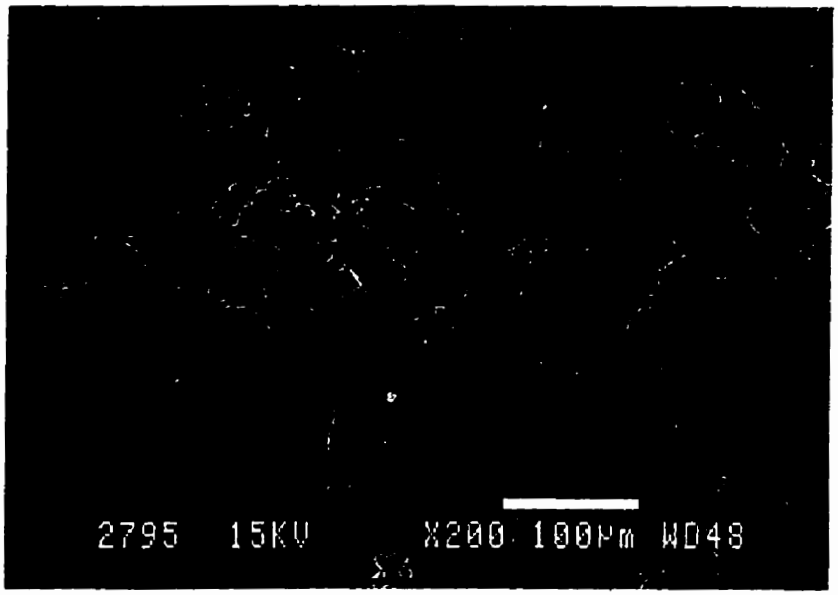
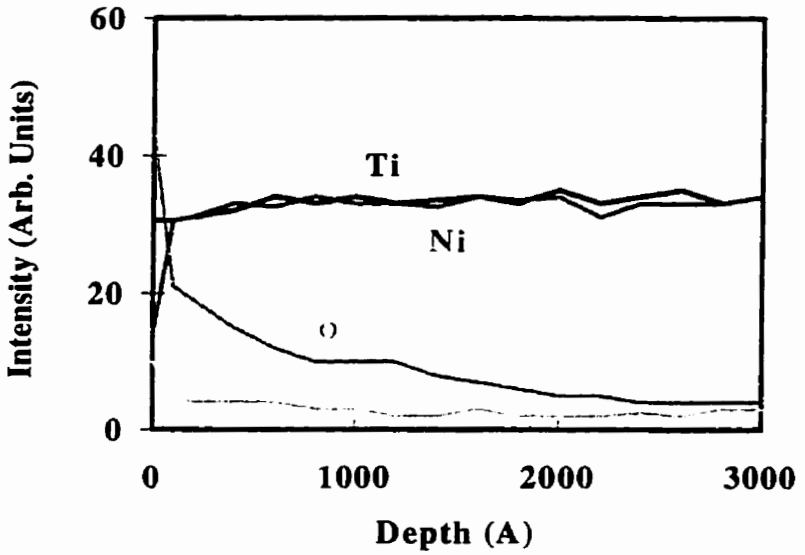


Figure 5.12: SEM observation of an untreated staple (a), and of a laser treated staple (b)

Surface characterization

Auger electron analysis showed that the untreated staples present a 600 Å thick oxide layer (Figure 5.13.a). The laser treated devices were covered by two oxide layers (Figure 5.13.b).

a)



b)

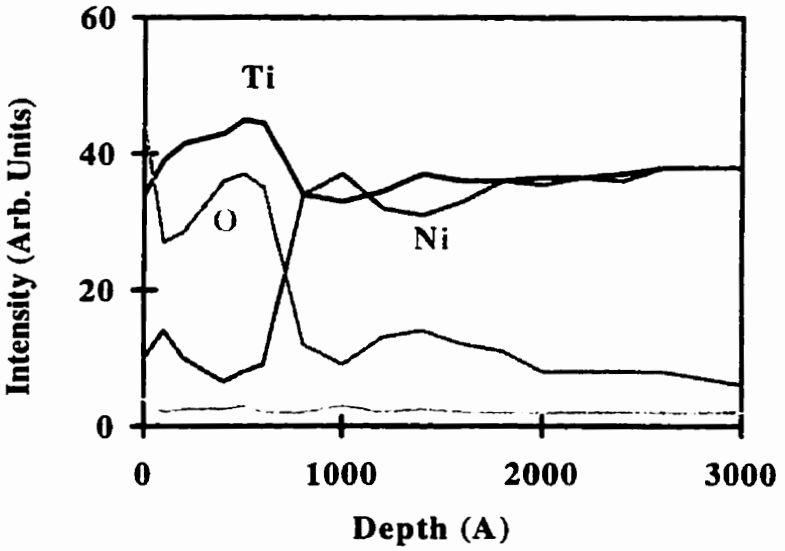


Figure 5.13: Depth profile of an untreated surface (a), and of a laser treated surface (b)

The deeper oxide layer of the laser treated surface was 800 Å thick, while the most upper was 600 Å thick and also was depleted of Ni element.

XPS analysis confirmed the decrease of superficial Ni concentration. N incorporation was also noticed in the upper most layers (Table 5.5).

Table 5.5: Relative concentration of surface element measured by XPS survey scans

Sputtering	Sample	Ni (%)	Ti (%)	O (%)	C(%)	N(%)
0 min	untreated	0.6	5.2	31.0	55.0	1.6
	treated	0.6	6.0	29.2	58.6	1.5
10 min	untreated	2.2	11.7	37.0	37.0	-
	treated	1.4	13.4	29.9	46.7	2.3
18 min	untreated	3.1	10.5	32.0	45.0	-
	treated	1.4	14	25.0	51.3	2.6

5.2.2.3.6 DISCUSSION

Treatment of the whole staple would require a 3-dimensional deplacement controler and development of a more sophisticated set-up, because of the complex geometry involved (Fig. 6.10). Before this step, the question of the rough surface has to be solved.

In this study, only difficulties related to the transfer of a technique from a polished plate to a rough device have been studied. Indeed, polishing the surface would not be recommended, because roughness is beneficial for bone ingrowth[15] and consecutive staple anchoring in the bone. It also decreases the stress at the bone/interface.[16] Roughness removal could then have detrimental effects on the mechanical performance of the NiTi staples.

Meanwhile, laser treatment can improve the corrosion resistance of NiTi SMA staples, but to lesser extent than in the case of NiTi plates.[12]

An increase in the oxide layer thickness, modification of the oxide layer composition (decrease of the superficial Ni concentration and incorporation of N) have been observed as in our previous study of NiTi plates.[12] This may explain the one-half decade decrease of the current densities, and the subsequent improvement in uniform corrosion resistance. However, OM and SEM observations revealed that the surfaces of the staples were still rough and that cracks at the bottom of the depressions appeared after the laser treatment. These cracks are inauspicious for pitting resistance, as revealed in a preliminary study.[17] This could explain the smaller observed improvement of pitting resistance than what had been expected.

The surface roughness seems to have induced a difference of photon beam focalization between the plane surface and the depression bottom of the staple. Indeed, the roughness of the staples is about 10μm (measured with Dektak smsn 30; Sloan, USA), which is the same order of magnitude as the depth field of the lens. Manual positioning may be not precise enough to set up the whole prong surface in the depth field area of the lens. This may have promoted local differences of treatment in these two sites and created initiation sites for pitting.

Besides, cracks have also been obtained on polished plates[17] where the I_{acc} was higher than 14 J/cm^2. The photon beam may then have been multireflected on the edges of the depressions, inducing a higher local intensity and a higher I_{acc}.

Difficulties in treating devices presenting a complex geometry have been highlighted by Yahia et al.[18]. Indeed, they observed differences in topography between the faces of heat-treated stents. The oxide layer on lateral faces was irregular compared to the external faces. Consecutively, they noted a more pronounced localized corrosion on the lateral faces. In contrast, electroplished and passivated stents exhibited a more uniform oxide layer and a higher pitting resistance.

However, the improvement of pitting resistance seems to be less important for biocompatibility than the improvement of uniform corrosion resistance. Indeed, Yahia et al.[19] concluded that a treatment decreasing the passivation current densities in a range of

of one-half decade reduced the inflammation response significantly after 6 weeks, independently of the pitting performance enhancement. Furthermore, it has been shown that this laser treatment also improved the cytocompatibility of NiTi plates up to the Ti level.[20] This laser treatment, which induces the uniform corrosion resistance improvement observed in this study, is then likely also to improve the biocompatibility of NiTi staples.

Henceforward, solving the technical problems of laser beam focalization or multireflexion should provide more satisfying improvements. Some modifications of the laser set-up could be suggested. The focalization problems should be eliminated by the use of lenses with a higher field depth. Positioning of the staple could also be made more acurate by robotization. The latter could also include a system of 3-dimensional treatment in order to treat the whole staple.

5.2.2.3.7 CONCLUSIONS

The aim of this study was to evaluate the impact of roughness as a first step of laser technology transfer from a polished plate to the rough staple. Laser treatment improved uniform corrosion resistance of NiTi osteosynthesis staples by decreasing the current densities one-half decade. However, no significant change in pitting resistance has been observed: pitting potentials and passivation ranges remain similar to untreated sample parameters.

The uniform corrosion improvement can be related to the 600Å increase in the oxide layer thickness and to the modification of the oxide layer composition (decrease of the superficial Ni concentration and N incorporation), as in the case of NiTi plates.

However, the surface roughness could have induced laser treatment changes between the plane surface parts and the bottom of the surface depressions. Indeed, cracks induced by the laser treatment at the bottom of surface depressions seem to be inauspicious to pitting resistance improvement.

Meanwhile, uniform corrosion resistance improvement should be more important to decrease corrosion rates and to increase the biocompatibility of NiTi devices. However, further development should include investment in more accurate setting and new equipment for a more efficient and global treatment of the staple. The adhesion of the oxide layer should also be tested to endure the large deformations that the staple can present during insertion in the bone. Finally, biocompatibility improvement should be assessed by *in vitro* and *in vivo* testing.

5.2.2.3.8 ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to acknowledge AMP Développement (France) and NSERC for their financial and material support, as well as Ricardo Izquierdo from Ecole Polytechnique, Department of Engineering Physics and the $(CM)^2$ for their technical help and advice.

5.2.2.3.9 REFERENCES

1. Briggs, T. W. R.; Smith, P.; McAuliffe, T. B. Mitchell's osteotomy using internal fixation and early mobilisation. J. Bone Joint Surg. 74-B(1):137-139; 1992.
2. Tang, R.; Dai, K.; Chen, Y.; Shi, D. Modified distal osteotomy of shortening the first metatarsal and for treatment of hallux valgus. Chin. Med. J. 108(7): 512-515; 1995.
3. Dai, K. R.; Hou, X. K.; Sun, Y. H.; Tang, R. G.; Qiu, S. J.; Ni, C. Treatment of intra-articular fractures with shape memory compression staples. Injury. 24(10): 651-655; 1993.
4. Takamura, K.; Hayashi, K.; Ishinishi, N.; Yamada, T.; Sugioka, Y. J. Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice. Biomed. Mat. Res. 28: 583-589; 1994.
5. Bass, J. K.; Cisneros, G. J. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient. Am. J. Orthod. Dentof. Orthop. 103(3): 280-285; 1993.
6. Oshida, Y.; Miyazaki, S. Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys. Corr. Eng. 40: 1009-1025; 1991.
7. Simske, S. J.; Sachdeva, R. Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel-titanium implant. J. Biom. Mater. Res. 29: 527-533; 1995.

8. Oonishi, H.; Tsuji, E.; Miyaga, M.; Hamada, T.; Suzuki, Y.; Nabeshima, T.; Hamagushi T.; Okabe, N. Biological reaction of Ni in TiNi shape memory alloy. Proc. Second World Congress on Biomaterials, Washington, D.C., 183; 1984.

9. Berger-Gorbet, M.; Broxup, B.; Rivard, C.; Yahia, L'H. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. J. Biomed. Mater. Res. 32: 243-248; 1996, p..

10. Rondelli, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloys. Biomaterials 17(20): 2003-2008; 1996.

11. Kimura, H.; Sohmura, T. Surface coating on TiNi shape memory implant alloys. Osaka Univ. Dent. Sch. 27: 211-223; 1987.

12. Villermaux, F.; Tabrizian, M.; Yahia, L'H.; Meunier, M.; Piron, D. L. Excimer laser treatment on NiTi shape memory alloy biomaterials. Appl. Surf. Sci., 110: 62-66; 1997.

13. Villermaux, F.; Tabrizian, M.; Yahia, L'H.; Czeremuszkin, G.; Piron, D. L. Corrosion improvement of NiTi osteosynthesis staples by plasma polymerized tetrafluoroethylene coating. Bio-Med. Mater. Eng. 6: 241-254; 1996.

14. Nakayama, Y.; Yamamuro, T.; Kotoura ,Y.; Oka, M. *In vitro* measurements of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of *in vitro* and *in vivo* experiments. Biomaterials. 10:420-424; 1989.

15. Boyan, B. D.; Hummert, T. W.; Dean, D. D.; Schwartz, Z. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. Biomaterials, 17(2): 137-145; 1996.

16. Shapiro, J. S.; Walt, M.J. Use of pneumatically driven staples in the practice of orthopaedic surgery. JTEVA, 20(3): 225-232; 1992.

17. Villermaux, F.; Yahia, L'H. Amélioration de la biocompatibilité et de la résistance à la corrosion des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi. Final Report, Projet CDT C196, Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 1995.

18. Trépanier, C.; Tabrizian, M.; Yahia L'H.; Bilodeau, L.; Piron, D.L. Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments. Presented at the MRS conference, Boston (MA, USA), December 2-6, 1996.

19. Trépanier, C.; Leung, T. K.; Tabrizian, M.; Yahia, L'H.; Bienvenu, J.-G.; Tanguay, J.-F.; Piron, D. L.; Bilodeau, L. In vivo biocompatibility study of NiTi stents. Presented at the 2nd Shape Memory and Superelastic Technologies Conference, Monterey (CA, USA), March 2-7, 1997.

20. Villermaux, F.; Tabrizian, M.; Rhalmi, S.; Rivard, C.; Meunier, M.; Czeremuszkin, G.; Piron, D. L. Yahia, L'H. Cytocompatibility of NiTi shape memory alloy biomaterials. Presented at the 2nd Shape Memory and Superelastic Technologies Conference, Monterey (CA, USA), March 2-7, 1997.

5.3 Evaluation de la biocompatibilité en milieu vivant

ARTICLE 5

CYTOCOMPATIBILITY OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

Accepté pour publication dans le compte-rendu de la conférence SMST'97 qui a eu lieu

à Pacific Grove en Californie du 2 au 7 Mars 1997

CYTOCOMPATIBILITY OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY BIOMATERIALS

F. Villermaux[1], M. Tabrizian[1], , S. Rhalmi[2], C. Rivard[2], M. Meunier[3], G. Czeremuszkin[4], D.L. Piron[5], and L'H. Yahia[1]

[1] Biomedical Engineering Institute, Biomaterials-Biomechanics Research Group, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montreal, Qc, H3C 3A7, Canada

[2] Paediatric Research Center, Department of Orthopaedic Surgery, Ste Justine Hospital, 3175, ch. Côte Sainte-Catherine, Montreal, Qc, H3T 1C5, Canada

[3] Groupe des Couches Minces, Department of Engineering Physics, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montreal, Qc, H3C 3A7, Canada

[4] Department of Engineering Physics, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ. -Ville, Montreal, Qc, H3C 3A7, Canada

[5] Department of Metallurgical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, C.P. 6079, Succ. -Ville, Montreal, Qc, H3C 3A7, Canada

5.3.1 ABSTRACT

Biomechanical properties of NiTi alloys encourage their use in orthopaedic devices. However, their 50 at% content of toxic Ni is a great concern for their biocompatibility. We have developed a plasma and a laser treatments improving the corrosion resistance of these biomaterials. These surface treatments decreased the corrosion rates one or two orders of magnitude. In this study we showed through proliferation cell test that these treatments enhanced also NiTi alloys cytocompatibility to a similar level as Ti alloys.

5.3.2 INTRODUCTION

NiTi shape memory alloys stand among last new candidates for biomedical applications. Their properties of shape memory and superelasticity allow easier and efficient designs of devices in orthopaedics and orthodontics. However, their high content in Ni is a great concern. Indeed, Ni is classified among the allergic, toxic and even carcinogenic elements [1,2].

Oshida et al. [3] reported controversy about the biocompatibility and the *in vivo* results obtained until now. Some studies [4,5,6] noted a good ingrowth of bone in porous NiTi implant or a faster healing obtained with NiTi osteosynthesis staples. They did not report any histological evidence of corrosion nor ill-effect on the surrounding tissues.

However, Oonishi et al. [7] stated that even if no pathological inflammation could be histologically observed, metallic Ni were detected in the connective tissue membrane and bone contacting NiTi plates. Besides, Berger-Gorbet et al. [8] also confirmed that if no difference could be histologically seen in tissue inflammation for NiTi, Ti or CoCr screws, biological activity of osteoblasts and osteogenesis was slower for NiTi and bone remodeling took place with an interspace between new bone and NiTi screws. This reaction could be related to Ni dissolution in the surrounding tissues.

In vitro tests have been performed also to identify the toxicity of the NiTi alloy toward the cell proliferation. Yahia et al. [9] noted that during agar diffusion tests (ASTM F 895-84) NiTi presented a cytotoxicity similar to that of CoCr and more important than that of commercially pur Ti, Ti6Al4V or 316L stainless steel. However, during direct contact tests (ASTM F 813-83), NiTi was more cytotoxic than any other alloys. Some other authors [10,11] stated that proliferation rate of cells in contact with NiTi was similar or higher than that with Ti, but much higher than that with Ni. However, Shabalowskaya et al. [12] recorded different cell proliferation rates depending on the sterilization technique of the NiTi implant. These techniques modified the surface, inducing different kinds of oxides and leading to the exposure of more or less important quantity of Ni to the cells and to the surrounding media. The best cytocompatibility has been recorded for the autoclave treated samples. They presented the smallest

concentration of Ni at the surface and they released the smallest quantity of Ni ions in the media.

This release occurred by corrosion process. NiTi alloys present a corrosion resistance between that of Ti alloys and that of 316L stainless steel [13,14]. The main problem of the NiTi alloys is the non reproducibility of their pitting resistance and their small repassivation ability rendering them less safe for biomedical applications [15,16,17,18]. Indeed, breakdown of the passive film, and consecutive release of large quantity of Ni, could occur during surgery and in life service. We have developed a laser surface treatment [16] and a plasma surface treatment [17], both able to improve the corrosion resistance of NiTi plates in simulated physiological Hank's solution. The laser treatment consisted in melting the surface and lead to an increase of the oxide layer, a decrease of the superficial Ni concentration and an incorporation of N. The plasma treatment corresponded to a plasma polymerized tetrafluoroethylene (PTFE) coating which rendered the surface more hydrophobic and separated the NiTi substrate from the surrounding media.

The aim of this study was to evaluate the impact of the corrosion improvement on cytotoxic behavior of these NiTi plates. Fibroblast proliferation rate on 9 days assessed the cytotoxicity of laser treated and plasma treated NiTi plates in comparison to the one of untreated NiTi, Ti and CoCrMo plates.

5.3.3 EXPERIMENTAL

Samples

The tested materials were equiatomic NiTi (50 at% Ni - 50 at% Ti) from AMP Développement (France), Ti (ASTM B 265 grade 2) from Titanium Limitee (Canada) and CoCrMo (ASTM F75) from Howmedica (USA). The samples consisted of 1 cm^2 plates which have been mechanically polished (1 μm with a diamond solution) on one side. Additional laser or plasma treatment has been performed on some NiTi samples, constituting two new groups of samples. Each group presented 16 samples, excepted the plasma treated group which had only 4 samples.

All samples have been cleaned with acetone (excepted the plasma treated samples). Then, after a sterilization by autoclave during 1 hour, they have been sticked on their unpolished side on the bottom of 35 mm diameter Petri dishes with silicone (Dow Corning, USA). Silicone has also been used to cover the edges of the samples, so that only the 1 cm^2 polished and eventually treated side could be exposed to the cells and to the culture medium. Then, every Petri dish containing sample has been again sterilized with EtO.

Controls

Negative control consisted of the cells in 16 Petri dishes devoid of metallic plates and silicone, and the cells in 16 Petri dishes with silicone but devoid of metallic plates. These controls constituted two new groups.

Cell Culture

The cell line used in this study was the ATCC, CCL 1 NTC clone 929 strain (L-929, clone of the strain L, mouse connective tissue, American Type Culture Collection, Rockville, MD). The cells have been cultivated in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM, Gibco LTD, NY) supplemented with 10% Fetal Bovine Serum (FBS, Sigma MO) and 1% antibiotics (penicilline and streptomycine, Sigma MO).

Test Procedure

Cell proliferation: Each culture dish has been seeded with approximately 8.10^3 cells in 2 mL of culture medium (DMEM, FBS, antibiotics). Cells were incubated at 37°C in an atmosphere of 5% CO_2 at 95% humidity. The culture medium has been changed after 6 days. After 3, 6, 8 and 9 days, cells for each group of samples have been triptinizated with 0.05%-EDTA 0.02% and counted with a microcellcounter (sysmex F-500) in

quatriplicata. Cells of plasma treated group have been harvested and counted only in douplicate after 6 and 9 days because of limitation in sample number.

5.3.4 RESULTS

Table 5.6 summerized the cell counts for each group (Control, Silicone, NiTi, NiTi laser treated, NiTi plasma treated, Ti and Co-Cr-Mo samples) after each period of cell culture whereas Figure 5.14 reports on the prolifeartion curves behavior of these data.

Table 5.6: Cell counts for each tested group after 3, 6, 8 and 9 culture days (cell count $x10^3$ standard deviation x 10^3)

Incubation time	3 days	6 days	8 days	9 days
Control	423 ± 28	2225 ± 78	7260 ± 571	8649 ± 654
Silicone	300 ± 57	1432 ± 251	4790 ± 117	7477 ± 230
NiTi	312 ± 23	1097 ± 141	3750 ± 239	5819 ± 478
NiTi laser treated	324 ± 38	744 ± 146	3507± 1772	8536 ± 484
NiTi plasma treated	-	1065 ± 148	-	8555 ± 2385
Ti	321 ± 49	1355 ± 210	4132 ± 431	8113 ± 1105
Co-Cr-Mo	209 ± 40	600 ± 40	2235 ±145	3880 ± 1223

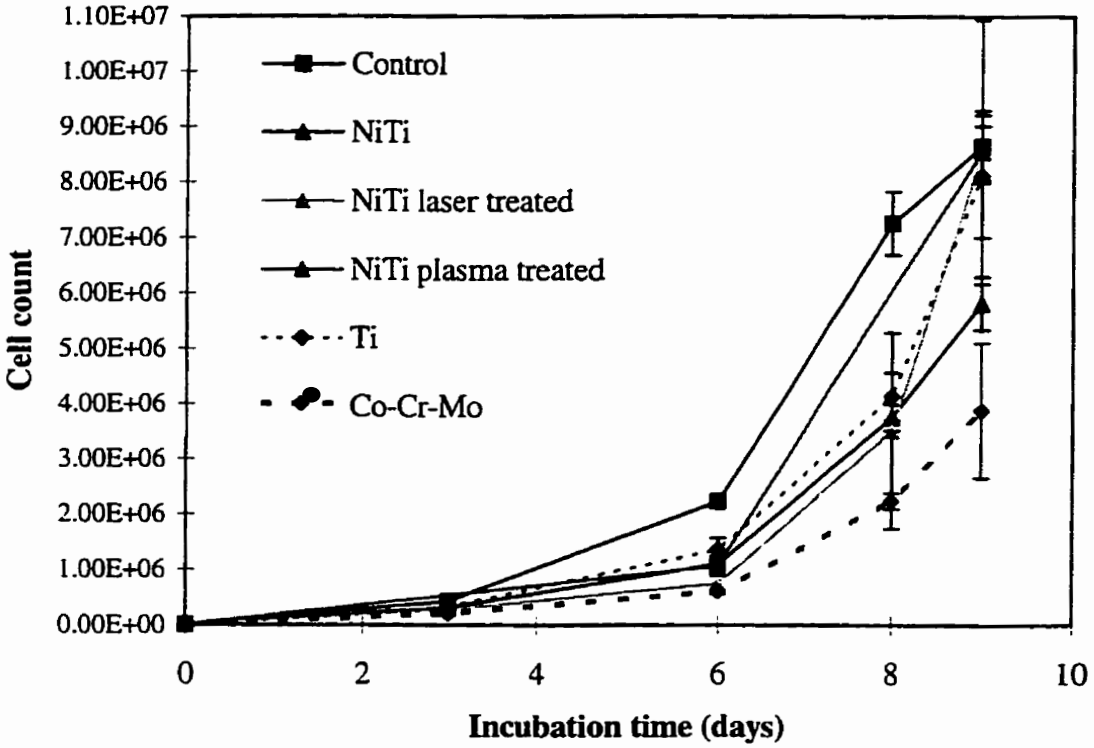


Figure 5.14 : Proliferation curves of each tested group.

The curves were exponential-like, excepted the control curve. Indeed, the latter showed after 8 incubation days a logarithmic trend, meaning that the control cells reached confluence after 8 incubation days. Silicone induced some cytotoxicity in direct contact as informed by the manufacturer. However, from our preliminary tests we found that Silicon permits cell growth and did not hinder to see the cytotoxicity due to the metallic plates themselves.

NiTi samples showed more cytotoxicity than Ti but less than CoCrMo plates. Significant difference between Ti and NiTi plates was clear after the 8th incubation day. In contrast, CoCrMo samples were significantly more cytotoxic as early as the 3th incubation day.

Cell counts of NiTi laser treated plates were significantly higher than cell counts of NiTi untreated plates only after the 8th incubation day. On the 9th incubation day, laser treatment improved the NiTi cytocompatibility up to the Ti one.

Only two measurements have been performed for the NiTi plasma treated plates. At the 6th incubation day no significant difference of cytotoxicity was noticed between the NiTi untreated and the NiTi plasma treated samples. On the 9th culture day, plasma polymerized tetrafluoroethylene coating enhanced the cytocompatibility of the NiTi plates similar to the Ti samples, as did the laser treatment.

Fibroblasts managed to grow on the metallic samples as revealed by a cell coloration (Diff-Quick; VWR, Canlab, Montreal, Canada). This explained the cell counts reached on the 9th incubation day with the Ti and the NiTi treated plates, which are similar to the count of the control cells at confluence.

5.3.5 DISCUSSION

Proliferation tests with L929 fibroblasts allowed to study the cytotoxicity variability among most frequently used orthopaedic biomaterials. In interpreting cytotoxicity results we have to consider that the fibroblasts were in contact with an increasing ion concentration during 6 days before changing the medium. Meanwhile, *in vivo*, medium renewal occurs so that such accumulation does not happen at the implantation site. Then, living cells should not be so affected by the material cytotoxicity. However, Ni ions may accumulate in cells if sudden leaching increases consecutively to an increase of medium aggressiveness (acidification...) or to localized corrosion for example. Even if the material is able to repassivate, decrease of Ni ion content of cells is slow [19] and toxic reaction may occur.

As we have been shown in Figure 6.14, laser and plasma treatments improved the cytocompatibility of NiTi samples. This result can be related to their corrosion improvement studied previously [16,17]. These treatments decreased the corrosion rate one or two orders of magnitude in simulated physiological Hank's solution. It seems that both treatments created a protective layer able to reducethe quantity of released ions in the medium and the quantity of ions absorbed by the cells [19].

We also showed that this improvement was associated with surface condition, an important parameter in controlling of the biocompatibility. The laser treated samples presented a smoother topography. This trend is beneficial for the cell attachment and cell proliferation [20]. Besides, the plasma treated samples allowed to separate the metallic subtrate from the cells by the hydrophobe PTFE film, which may explain the improvement of cytotoxicity. Indeed, PTFE material is very biocompatible and promotes good bone cell growth [21].

Another interesting result may be deduced concerning the biocompatibility behavior on treated NiTi samples when they are compared to untreated and control as well as reference samples. We observed not only an improvement of the cytotoxicity after NiTi surface treatments but also they behave similarly to Ti and control and better than CrCoMo commercial implants.

5.3.6 CONCLUSIONS

The Goal of this work was to study the biocompatibility of NiTi shape memory alloys for medical application. Two surface treatments based on plasma and excimer laser technologies have been developed to improve surface conditions of these materials. In a previous study we established the corrosion resistance enhancement after surface

treatments. We related this results to the improvement of surface characteristics. We showed here that the biocompatibility of treated NiTi materials can be improved by such treatments. Our results have shown not only that laser and plasma treated NiTi samples exhibit a better cytocompatibility than untreated NiTi and commercial CrCoMo biomaterials, but also comparable to Ti considered as a biocompatible material. Further in vitro and in vivo biocompatibility tests are required to associate the improvement of biocompatibility with our surface treatments of NiTi samples.

5.3.7 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank AMP Développement (France), Titanium Limitee (Canada), and Howmedica (USA) fore their material support, and NSERC, the International Cooperation of Polytechnqiue and Baylor College for their financial and technical support respectively.

5.3.8 REFERENCES

1. K. Takamura, K. Hayashi, N. Ishinishi, T. Yamada and Y. Sugioka, J. Biomed. Mat. Res. 28, 1994, p 583.
2. J.K. Bass and G.J Cisneros, Am. J. Orthod. Dentof. Orthop. 103(3), 1993, p. 280.
3. Y. Oshida and S. Miyazaki, Corr. Eng. 40, 1991, p. 1009.

4. S.J. Simske and R. Sachdeva, J. Biom. Mater. Res. 29, 1995, p. 527.

5. K.R. Dai, X.K. Hou, Y.H. Sun, R.G. Tang, S.J. Qui and C. Ni, Injury 24(10), 1993, p. 651.

6. R.G. Tang, K.R Dai, Y.Q. Chen and D.W. Shi, Proc. First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies (A.R. Pelton, D. Hodgson and T. Duerig, ed.), MIAS, Monterey, 1995, p. 499.

7. H. Oonishi, E. Tsuji, M. Miyaga, T. Hamada, Y. Suzuki, T. Nabeshima, T. Hamagushi and N. Okabe, Second World Congress on Biomaterials, Washington, D.C., 1984, p. 183.

8. M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard and L'H. Yahia, J. Biomed. Mater. Res. 32, 1996, p. 243.

9. M. Assad, S. Lombardi, S. Berneche, E.A. Desrosier, L'H. Yahia and C. H. Rivard, Annales de Chirurgie 48(8), 1994, p. 731.

11. J.L. Putters, D.M.K.S. Kaulesar Sukul, G.R. de Zeeuv, A. Bijma and P.A. Besselink, Eur. Surg. Res. 24, 1992, p. 378.

12 Y. Oshida, R. Sachdeva, S. Miyazaki and S. Fukuyo, Mater. Sci. Forum 56-58, 1990, p 705.

13. S. Shabalovskaya, J. Cunnick, J. Anderegg, B. Harmon and R. Sachdeva, Proc. First Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, (A.R. Pelton, D. Hodgson and T. Duerig, ed.), MIAS, Monterey, 1995, p. 209.

14. G. Rondelli, Biomaterials 17(20), 1996, p. 2003.

15. H. Kimura and T. Sohmura, Osaka Univ. Dent. Sch. 27, 1987, p. 211.

16. F. Villermaux, M. Tabrizian, L'H. Yahia, M. Meunier and D. L. Piron, Appl. Surf. Sci., (in press)

17. F. Villermaux, M. Tabrizian, L'H. Yahia, G. Czeremuszkin and D. L. Piron, Bio-Med. Mater. Eng. 6, 1996, p. 241.

18. Y. Nakayama, T. Yamamuro, Y. Kotoura and M. Oka, Biomaterials 10, 1989, p. 420.

19. J.C. Wataha, C.T. Hanks, R.G. Craig, J. Biomed. Mat. Res., 27, 1993, p. 227.

20. C. Larsson, P. Thomsen, J. Lausmaa, M. Rodahl, B. Kasemo, L.E. Ericson, Biomat., 15, 13, 1994, p.1062.

21. C.W. Bolton, W. C. Bruchman, Clin. Orthop. Relat. Res. 196, 1985, p. 202.

Chapitre 6 . Discussion générale et conclusions

L'utilisation de l'alliage à mémoire de forme NiTi pour la fabrication des agrafes d'ostéoynthèse leur confère des propriétés de superélasticité, qui facilitent leur insertion, et de mémoire de forme, qui exercent une compression sur les fragments osseux permettant un meilleur ancrage, une stabilisation les fragments osseux et une accélération de la guérison.

Cependant, le NiTi n'est pas encore considéré en Amérique du Nord comme un biomatériau fiable du point de vue de sa biocompatibilité contrairement aux alliages de titane ou de chrome-cobalt. Ainsi, même si ce type d'agrafes est implanté depuis une dizaine d'années en Chine (Dai et al., 1993; Tang et al., 1995), en Allemagne (Haasters et al., 1990) et en France (Barouk et al., 1992), elles ne sont pas encore utilisées au Canada ou aux États-Unis. La Food and Drug Administration (FDA), qui réglemente la commercialisation des implants chirurgicaux en Amérique du Nord, n'a pour l'instant autorisé la mise sur le marché que de deux implants en NiTi (Duerig et al., 1996). Il s'agit du filtre de veine cave produit par Simon et l'agrafe de Mitek. Cependant, les détails techniques de ces appareillages ne sont pas à la disponibilité de la communauté scientifique.

Par ailleurs, les différentes études de biocompatibilité *in vivo* ou *in vitro* dans la littérature ont donné des résultats peu cohérents. De plus, certains auteurs (Berger-Gorbet et al., 1996; Oonishi et al., 1984) ont souligné que

- le remodelage osseux autour d'un implant en NiTi avait souvent lieu avec un espace entre l'os et l'implant,
- l'ostéogénèse semblait être ralentie par rapport à celle avec des alliages de Ti ou de CrCo,
- du nickel pouvait être détecté dans les tissus et l'os environnant l'implant en NiTi sans pour autant déceler de trace de Ti.

Ces observations peuvent être reliées à la résistance à la corrosion du NiTi. Les résultats obtenus dans la littérature sur ce point sont eux aussi peu cohérents. Cependant, en général, le NiTi présente une résistance à la corrosion inférieure aux autres alliages médicaux ou du moins intermédiaire à celles des alliages en Ti ou des aciers inoxydables et celle des alliages en CrCo. En outre, l'hypothèse de la dissolution sélective du nickel a été mise en avant dans plusieurs études sur la corrosion uniforme et localisée du NiTi (Li et al., 1995; Oshida et al., 1992; Sarkar et al., 1983). De plus, la non reproductibilité de la résistance à la piqûration rend cet alliage moins sécuritaire pour des application médicales (Kimura et al., 1987; Nakayama et al., 1989; Randin et al., 1988; Rondelli et al., 1996). D'une part, le nickel est potentiellement néfaste pour la guérison ou la santé du patient. D'autre part, un certain standard de reproductibilité et de contrôle de qualité

est exigé pour des appareillages implantés pour de longues durées (plus de 30 jours) comme les agrafes.

Ainsi, la corrosion étant étroitement liée à la surface des appareillages, l'objectif de notre étude est de développer un traitement capable d'améliorer la biocompatibilité des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi pour en augmenter leur fiabilité en tant qu'implants humains.

Nous avons choisi deux traitements. Le traitement plasma consiste à déposer un revêtement de tétrafluoroéthylène polymérisé par plasma froid. Le traitement laser consiste à fondre superficiellement la surface avec un laser excimère et obtenir une oxydation limitée à la surface. En effet, ces deux traitements présentent les avantages de n'affecter que la surface. Ils peuvent donc être réalisés en étape finale de la chaine de production actuelle, sans réajustement des températures de transition. De plus, le revêtement de PPTFE et la couche d'oxydes sont assez souples pour tenir sous les grandes déformations, biocompatibles et ont déjà été utilisés avec succès pour augmenter la résistance à la corrosion d'alliages médicaux (Kimura et al., 1987; Lombardi et al., 1995).

Afin d'évaluer la faisabilité des traitements, nous les avons réalisés dans un premier temps sur des plaques polies de la même coulée que les agrafes. Le traitement plasma ayant déjà été réalisé lors de travaux antérieurs, nous avons vérifié l'amélioration de la

résistance à la corrosion, puis nous avons étudié l'adhérence du revêtement. Le traitement laser n'ayant jamais été réalisé sur du NiTi, nous avons mis au point les paramètres du traitement pour obtenir une amélioration de la résistance à la corrosion. Comme nous n'avions pas de comparaison avec la littérature, nous avons utilisé plusieurs tests de corrosion pour confirmer nos résultats. Après avoir constaté une augmentation de la résistance à la corrosion pour les deux traitements, nous les avons testés en milieu vivant lors d'essais de cytocompatibilité. Au vu du succès obtenu sur les plaques, nous avons transféré les deux traitements sur les agrafes.

6.1 Étude de la faisabilité sur des plaques polies.

Dans notre étude sur les plaques polies (jusqu'au micron), nous avons constaté que le NiTi était recouvert d'un oxyde spontané de 7,5 nm formé d'un mélange d'oxyde de titane et d'oxyde de nickel. La forte présence de nickel directement en contact avec les cellules ou avec le mileu pourrait expliquer la cytotoxicité du NiTi. Durant les tests de prolifération cellulaire, nous avons constaté qu'elle était intermédiaire à celles du Ti et du CrCoMo, comme l'ont observé d'autres auteurs (Assad et al., 1994).

D'autre part, lors des tests de corrosion, nous avons observé le phénomène de non reproductibilité de la résistance à la piqûration. Les tensions de piqûration que nous avons enregistrées variaient entre 0,24 V (SCE) et 1 V (SCE). Cette disparité est moins importante que celle trouvée à travers toutes les études dans la littérature (E_p varie entre

-0,5 V (SCE) et 1,2 V (SCE)) mais a cependant été observée sur les échantillons de la même coulée. Ces échantillons ne présentent pourtant pas de différence de structure (polie, en couche mince ou poreux), ni de phase (martensitique, austénitique), ni de protocole (tests ou solution différents). De plus, la solution physiologique que nous avons utilisée était tamponée à pH 7,4. Ainsi nous n'avons pas observé de variation de pH durant les essais de corrosion. La disparité de nos résultats invoquerait plutôt des problèmes reliés aux procédés de fabrication, comme la présence aléatoire d'inclusions. Nous n'avons pas réalisé d'étude pouvant vérifier la présence de $NiTi_2$ ou de TiC. En revanche, le polissage mécanique que nous avons effectué avant les tests de corrosion semble avoir introduit des quantités variables d'hétérogénéités, comme des grains de SiC ou d'Al_2O_3, suivant l'usure plus ou moins importante du tapis de polissage. En effet, l'étude chimique semi-quantitative EDAX réalisée durant l'analyse au MEB a permi de décéler des traces de silicium et d'aluminium à la surface des échantillons polis.

Cependant, nous avons constaté que les traitements par plasma et par laser augmentaient la résistance à la corrosion de ces échantillons et stabilisaient leur surface en augmentant de façon reproductible leur tension de piqûration à 1 V (SCE). Ces traitements ont aussi considérablement augmenté la cytocompatibilité du NiTi.

Le traitement plasma est surtout efficace pour améliorer la protection contre la corrosion localisée. En effet, les plaques polies présentent une tension de piqûration plus élevée que 1 V (SCE) et leur domaine de passivation a été doublé. Cette performance a déjà été constatée par notre groupe (Lombardi et al., 1995) et est attribuée aux propriétés d'hydrophobicité et d'homogénéité du film de PPTFE déposé (Cho et al., 1991). Celui-ci sépare le substrat en NiTi de la solution corrosive et réduit l'accumulation massive des ions Cl^- au niveau des hétérogénéités du substrat (rayures ou inclusions). Cependant, même si le revêtement est hautement réticulé, Butler et al. (1992) ont montré qu'il pouvait présenter des pores de l'ordre de 7 Å de diamètre. Au vu de la dimension des ions nickel, titane et chlorure (2,5 Å, 3 Å et 3,6 Å respectivement), on peut comprendre que le film de PPTFE n'est pas une barrière totalement efficace à la corrosion. Pourtant, une diminution des densités de courant par un facteur 10 a tout de même été observée. Ainsi ce traitement réduit aussi le taux de corrosion uniforme du NiTi.

Cette augmentation de résistance à la corrosion pourrait expliquer l'augmentation de la cytocompatibilité du NiTi traité au plama qui est alors similaire à celle du Ti. La nature du revêtement de PPTFE rentre certainement aussi en compte puisque le PFTE est un matériau très biocompatible et favorise la croissance osseuse (Bolton et al., 1985; Ratner et al., 1987; Yeh et al., 1988).

Cependant, nous avons montré lors des tests d'adhérence que ce revêtement était très fragile. En effet, il peut être facilement endommagé mécaniquement en raison d'une faiblesse de cohésion (Bhasini et al., 1977) et perdre alors toutes ses propriétés de

protection contre la corrosion. Cette faiblesse est à prendre en compte par le chirurgien lors des manipulations du dispositif traité.

Le traitement laser évite les problèmes d'adhérence puisqu'il ne consiste pas à déposer un revêtement mais simplement à modifier la surface. Il procure une protection aussi efficace que le traitement plasma contre la piqûration mais augmente aussi la résistance à la corrosion uniforme des plaques polies en NiTi. En effet, il a diminué par 10 les densités de courant de passivation et par 100 la densité de corrosion. De plus, il est capable de protéger le NiTi face à une augmentation brutale des conditions d'aggréssivité. En effet, il a diminué d'un ordre de grandeur l'intensité de courant maximale atteinte après une augmentation de tension de 200mV, et de deux ordres de grandeur le temps consécutif de repassivation de l'alliage NiTi.

Cette amélioration doit être attribuée à la modification de la couche d'oxyde que nous avons observée par les analyses XPS et Auger. Le traitement laser a induit la croissance d'une couche d'oxydes de titane de 20 nm appauvrie en nickel et enrichie en azote. ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Chan et al. (1990) et Chuprina et al. (1989). L'incorporation d'oxygène et d'azote de l'air ambiant a pu être obtenue par activation thermique provoquée par le faisceau de photon en frappant la surface du NiTi. Une couche plus épaisse d'oxyde constitue une barrière plus importante contre la diffusion du titane et du nickel, d'autant plus que la concentration superficielle de nickel et donc la quantité de nickel au contact de la solution est plus faible. La composition de

la couche d'oxyde, principalement de titane, peut être aussi responsable de l'amélioration de la résistance à la piqûration puisque les oxydes de titane sont très stables dans des conditions physiologiques (Barbosa et al., 1991). De plus, l'azote incorporé pourrait jouer un rôle repassivant comme ce qui a été observé durant la fusion superficielle de l'acier inoxydable dans une atmosphère azotée (Parvathavarthini et al., 1992). D'autre part, les rayures et les inclusions potentielles dans la surface du NiTi ont été éliminées par la fusion et le refroidissement rapide de la surface, supprimant alors des sites préférenciels d'initiation de piqûre (Akgün et al., 1995; Silva et al., 1991).

La réduction des taux de corrosion peut être reliée à l'amélioration de la cytocompatibilité du NiTi, alors comparable à celle du Ti comme nous l'avons observé avec le traitement plasma. Par ailleurs, la fusion superficielle a aussi aplani la surface des plaques de NiTi, ce qui est très propice à la croissance des fibroblastes (Boyan et al., 1996; Könönen et al., 1992).

Ainsi, les deux traitements sont efficaces pour réduire la cytotoxicité du NiTi. Les échantillons en NiTi traités présentent une cytocompatibilité semblable à ceux en Ti et bien supérieure à ceux en CoCrMo qui est un alliage classiquement utilisé pour la fabrication d'implants orthopédiques. Cette amélioration semble en partie liée à l'augmentation de la résistance à la corrosion apportée par ces deux traitements. En

raison de ce succès, nous avons donc étudié les performances de ces traitements sur les agrafes d'ostéosynthèse.

6.2 Application des techniques sur les agrafes d'ostéosynthèse

Les agrafes étudiées présentent une géométrie complexe, des rayures et une rugosité de surface de l'ordre de 10 µm. Aussi, nous avons constaté qu'elles étaient plus résistantes à la corrosion uniforme que les plaques polies, mais moins résistantes à la piqûration.

Cette meilleure protection contre la corrosion uniforme est attribuée à l'épaisseur de la couche d'oxyde qui a été formée durant le refroidissement de la coulée dans leur processus de fabrication. En effet, les agrafes présentent une couche d'oxydes de titane et de nickel de 60 nm comparés à celle de 7,5 nm des plaques polies.

En revanche la topographie de surface (rugosité et rayures) favorise l'accumulation des ions Cl^- et accélère la piqûration (Xu et al., 1993) comme nous l'avons constaté sur les plaques non polies.

D'autre part, les agrafes que nous avons testées avec les pattes parallèles ont été particulèrement affectées par la corrosion dans les angles internes qui constituent l'articulation de l'appareillage. Cette partie de l'agrafe subit des concentrations de contraintes lorsque les pattes sont ouvertes. Ces contraintes sont néfastes pour la

résistance à la corrosion (Desjardins et al., 1992; Mankowski et al., 1992) et peuvent aussi provoquer un changement de phase défavorable (de austénitique à martensitique). En effet, Dutta et al. (1993) ont observé que la phase martensitique résistait moins bien en corrosion que la phase austénitique dans un milieu de Hank's.

Ainsi, la position de l'agrafe avec les pattes parallèles est la moins résistante à la corrosion dans un milieu physiologique. Pourtant, c'est la configuration la plus proche des conditions d'implantation. En effet, les pattes de l'agrafe sont ouvertes pour pouvoir les insérer de part et d'autre de la fracture. Les fragments osseux pris entre les deux pattes empèchent alors l'agrafe de se refermer par mémoire de forme. Ceci augmente alors les contraintes dans l'agrafe qui exerce une compression sur les fragments osseux.

Le traitement plasma semble bien adapté pour traiter des géométries complexes telles que celles des agrafes. En effet, le revêtement de PPTFE a été déposé sur toute la surface de l'agrafe, y compris sur les parties moins accessibles comme l'oval de l'entrejambe et les angles internes.

Le film de PPTFE améliore la résistance à la piqûration des agrafes aussi bien en position "pattes convergentes" que "pattes parallèles". Cependant, l'augmentation des tensions de piqûration et des domaines de passivation est moins marquée que celle que nous avons observée sur les plaques polies. La rugosité peut avoir induit des différences d'épaisseur du film déposé entre les parties planes et le fond des trous de rugosité ou des rayures (Ikegawa et al., 1988; Ross et al., 1994). Or, Lombardi et al. (1995) ont montré

qu'une épaisseur plus faible ou plus importante que 0,4 µm semblerait être moins protectrice. Cependant, le film de PPTFE reste suffisamment efficace pour protéger les angles internes des agrafes contre la corrosion. En effet, aucun signe particulier de corrosion n'a été observé à cet endroit contrairement aux agrafes non traitées.

Pourtant, les agrafes traitées avec les pattes parallèles sont moins résistantes que celles avec les pattes convergentes. L'augmentation des contraintes et l'éventuel changement de phase semblent avoir encore un impact sur le comportement en corrosion des agrafes, bien qu'elles soient séparées de la solution par le film de PPTFE. Cet impact a tout de même une envergure moins importante que celle observée sur les agrafes non traitées.

De plus, le film de PPTFE est capable de suivre les grandes déformations subies par l'agrafe lors de l'ouverture des pattes. En effet, les agrafes traitées avec les pattes convergentes puis testées les pattes parallèles exhibent un comportement similaire à celui des agrafes traitées et testées avec les pattes parallèles. L'ouverture manuelle des pattes n'a donc pas endommagé le revêtement qui a fait preuve d'une élasticité suffisante pour résister aux grandes déformations dans les angles des agrafes. Il faut rappeler tout de même la fragilité du revêtement et la possibilité subséquente de difficultés d'insertion de l'agrafe dans l'os sans endommagement.

Nous n'avons pas pu vérifier la tenue de la couche d'oxyde modifiée par le traitement par laser sous les grandes déformations. En effet, le montage laser ne présentait qu'un

contrôleur de déplacement en deux dimensions. Etant donnée la complexité de la géométrie de l'agrafe, un déplacement en trois dimensions aurait été nécessaire. Nous n'avons donc pas pu traiter les angles internes des agrafes et tester l'ouverture des pattes. Seules les faces externes des pattes des agrafes ont été traitées et testées en corrosion pour évaluer l'impact de la rugosité de la surface des agrafes sur l'efficacité des traitements. Les parties non traitées ont été isolées de la solution corrosive par une laque isolante et un ruban de téflon.

Le traitement laser n'a pourtant pas apporté les résultats escomptés. En effet, nous n'avons pu constater qu'une faible amélioration de la résistance à la corrosion uniforme et aucune augmentation de la résistance à la piqûration.

Les analyses de surface montrent que le traitement laser a effectivement induit la formation d'une couche de 60 nm d'oxydes de titane appauvrie en nickel et enrichie en azote, comme ce que nous avions constaté pour les plaques.

En revanche, les observations microscopiques ont révélé l'apparition de craquelures dans le fond des trous de rugosité après le traitement. Ces craquelures ne sont pas favorables pour l'amélioration de la résistance à la piqûration car elles constituent des sites préférenciels d'intitiation de piqûres (Villermaux et al., 1995). Nous avions déjà observé dans une étude préliminaire la formation de telles craquelures sur du NiTi poli lorsque l'intensité accumulée I_{acc} était bien supérieure à celle de 14 J/cm^2 que nous avons retenue pour notre traitement. Les craquelures peuvent donc venir d'une augmentation locale

d'intensité au niveau des trous de rugosité. Celle-ci pourrait être due à une multiréflexion du faisceau laser sur les bords des trous (Fig. 6.1).

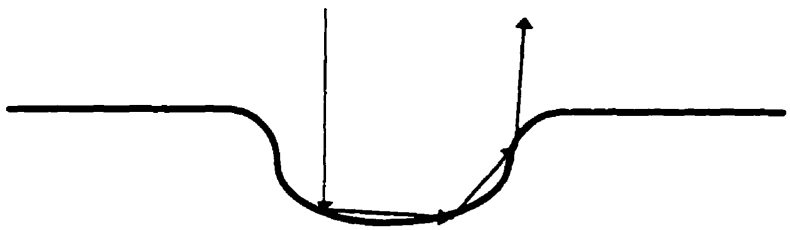


Figure 6.1: Schématisation du phénomène de multiréflection du faisceau dans un trou

Il faut aussi considérer que la profondeur de champ de la lentille est d'environ 10 µm donc du même ordre de grandeur de la rugosité. Or le positionnement manuel de l'échantillon est peu précis. Un mauvais positionnement donc une mauvaise focalisation du faisceau laser (Fig. 6.2) pourraient introduire des différences de traitement entre la partie plane et le fond des trous de la surface. Celles-ci peuvent conduire à des variations d'épaisseur ou de composition de la couche d'oxydes qui sont néfastes pour l'augmentation de la résistance à la piqûration (Xu et al., 1993).

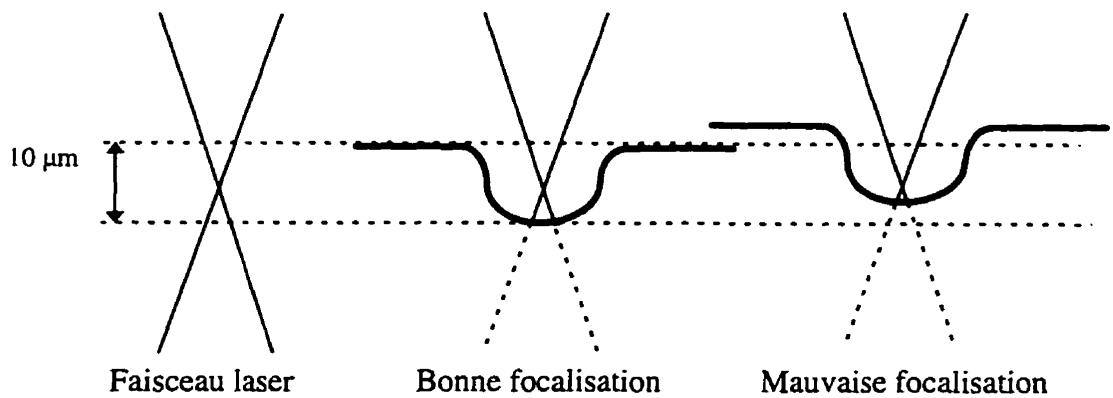


Figure 6.2: Problèmes de focalisation du faisceau laser.

6.3 Perspectives

La rugosité de la surface des agrafes semble entraîner une baisse d'efficacité des traitements. Cependant, elle joue un rôle similaire à celui du crantage des pattes des agrafes traditionnelles. Il n'est donc pas recommandé de la supprimer. C'est pourquoi nous ne voulons pas polir les agrafes.

Ainsi, afin de remédier aux problèmes de focalisation du laser, il faudrait utiliser une lentille avec une plus grande distance focale ou un plus petit diamètre. La profondeur de champ sera alors plus importante que la rugosité des agrafes. On peut aussi penser à introduire la robotisation dans le montage pour un positionnement plus précis des agrafes. Si le traitement laser persiste à créer des craquelures, alors l'hypothèse de la multiréflexion sera certainement en cause.

En attendant, nous devons concentrer nos efforts à trouver des solutions pour traiter correctement les agrafes au laser et améliorer l'adhérence du film de PPTFE.

Puis, les prochaines étapes de ce travail seront:

- le traitement des angles et de l'oval formant l'entrejambe
- l'évaluation de la résistance à la corrosion de l'agrafe entièrement traitée par laser et de la tenue de la couche d'oxyde sous les grandes déformations,

- l'évaluation de la cytocompatibilité des agrafes traitées par plasma et par laser,
- l'implantation *in vivo* des agrafes traitées par plasma et par laser.

Par ailleurs, il serait intéressant de voir si les agrafes sont sujet à la dissolution sélective du Ni (en analysant par exemple le mileu de culture cellulaire lors des tests de cytotoxicité, ou en procédant à des essais de corrosion par immersion) et de voir si les traitements diminuent ce phénomène. Le traitement par laser semble prometteur sur ce point puisque les analyses Auger et XPS ont révélé une diminution de la concentration superficielle en Ni. De plus, les résultats obtenus pour les deux traitements en cytotoxicité sur les plaques polies sont très encourageants. Ils situent les plaques traitées au même niveau de cytocompatibilité de celui du Ti et bien au dessus de celui du CrCoMo. Ces traitements sont donc aussi très prometteurs pour l'amélioration de la biocompatibilité in *vivo* des agrafes en NiTi.

En outre, pour les agrafes, étant données les performances en corrosion uniforme observées avec le traitement par laser et celle en piqûration constatées avec le traitement par plasma, un traitement combiné laser-plasma pourrait être envisageable. Le traitement par plasma serait réalisé après le traitement par laser.

Il est évident que le prix de revient des agrafes avec un tel double traitement sera fortement augmenté. Cependant, si les résultats sont concluants, la fiabilité des agrafes

en tant qu'implants humains sera plus satisfaisante tant sur le plan de la biomécanique que sur celui de la biocompatibilité.

Il sera aussi intéressant de modéliser le comportement mécanique des agrafes. Est-ce que la force de compression est uniforme et constante sur toute la section des fragments osseux? Est-elle constante dans le temps? Cela permettra de comprendre l'efficacité des agrafes en NiTi par rapport aux agrafes de compression classique.

Finalement, les deux traitements que nous avons développés pourraient aussi être envisagés et adaptés pour d'autres applications en NiTi telles que les plaques, les vis d'ostéosynthèse, ou les stents. A première vue, le traitement par laser semblerait plus adapté pour des applications orthopédiques. En effet, il ne présente pas la faiblesse du film de PPTFE et les dispositifs traités seraient donc plus facilement manipulables par le chirurgien. En revanche, le traitement plasma est très attrayant pour des applications cardiovasculaires en raison du caractère hydrophobe du revêtement de PPTFE.

Références

ABIKO, Y., SACHDEVA, R., ENDO, K., ARAKI, Y., KAKU, T. et OHNO, H. (1995). Corrosion resistance and biological evaluation of NiTi alloys with varied surface textures. The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig, MIAS-USA, 203-208.

AKGÜN, V.O., ÜRGEN, M. et ÇAKIR, A.F. (1995). The effect of heat treatment on corrosion behavior of laser surface melted 304L stainless steel, Materials Science Engineering, A203, 324-331

ARO, H. T. et CHAO, E.Y.S. (1993). Bone-healing patterns affected by loading, fracture fragment stability, fracture type, and fracture site compression, Clin. Orthop. Rel. Res., 293, 8-17.

ASHHURST, D. E. (1992). Macromolecular Synthesis and Mechanical Stability during Fracture Repair. Bone - Volume 5 - Fracture Repair and Regeneration, B. K. Hall (ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, 61-121.

ASSAD, M., LOMBARDI, S., BERNECHE, S., DESROSIERS, E.A., YAHIA, L.H. et RIVARD, CH.H. (1994). Essais de cytotoxicité sur l'alliage à mémoire de forme Nickel-Titane. Ann. Chir., 48 (8),731-736.

BARBOSA M.A. (1991). Corrosion mechanisms of metallic biomaterials. Biomaterials degradation, fundamental aspects and related clinical phenomena, Elservier Science Publishers B.V., 227-257.

BARRETT R.D., BISHARA S.E. et QUINN J.K. (1993). Biodegradetion of orthodontic appliances. Part1. Biodegradation of nickel and chromium in vitro, Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 103(1), 8-13.

BAROUK L.S. (1992). Osteotomies of the Great Toe. Journal of Foot Surgery, 31(4), 388-399.

BASS, J. K. et CISNEROS, G. J. (1993). Nickel hypersensitivity in the ortodontic patient. Am. J. Orthod. Dentof. Orthop., 103(3): 280-285.

BERGMANN, H.W., SCHUBERT, E., SCHMATJKO, K.J. ET DEMBOWSKI, J. (1989). Modification of surface films on metallic substrates by excimer laser irradiation. Thin Solid Films, 174(1-2), 33-38.

BERGER-GORBET, M., BROXUP, B., RIVARD, C. et YAHIA, L'H. (1996). Biocompatibility testing of niTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. J. Biomed. Mat. Res., 32, 243-248.

BERGERON, A. et MEUNIER, M. (1994). Traitement de surfaces d'Al 2024-T6 par laser excimère dans le but d'en diminuer la corrosion. Rapport de Projet de Fin d'Étude. Ecole Polytechnique, Montréal, Canada.

BHASIN, K., JONES, D.B., SINHAROY, S. et JAMES, W.J. (1977). The adhesion of thin plasma-polymerized organic films to metal substrates. Thin Solid Films, 45, 195-202.

BISHARA, S.E., BARRETT, R.D., SELIM, M.I. (1993). Biodegradation of orthondontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel. Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 103(2), 115-119.

BOLTON, C.W. et BRUCHMAN, W. (1996). The Gore-Tex expanded polytetrafluoroethylene prothetic ligament. Clin. Orthop. Rel. Res., 196, 202-212.

BOYAN, B.D., HUMMERT, T.W., DEAN, D.D et SCHWARTZ, Z. (1996). Role of material surfaces in regulating bone and cartillage cell response. Biomaterials, 17, 137-146.

BRIGGS, T.W.R., SMITH, P. et MCAULIFFE, T.B. (1992). Mitchell's osteotomy using internal fixation and early mobilisation. J. Bone and Joint Surg., 74-B(1),137-139.

BUNDY, K.J., DILLARD, J. et LUEDEMANN, R. (1993). Use of a.c. impedance methods to study the corrosion behavior of implant alloys. Biomaterials, 14(7), 529-536.

BUTLER, M.A. et BUSS, R.J. (1992). Molecular diffusion in plasma polymerized tetrafluoroethylene. J. Appl. Phys., 72(9), 4041-4046.

CHAN, C.-M., TRIGWELL, S. et DUERIG, T. (1990). Oxidation of an NiTi alloy. Surf. Interf. Anal., 15, 349-354.

CHO, D.L. et YASUDA, H. (1991). Plasma polymerization at combined energy input for protective coating of metal. J. Applied Polymer Science: applied polymer symposium 42: plasma polymerization and plasma treatment of polymers. H.K. YASUDA, John Wiley & Sons, 233-249.

CHUPRINA, V.G. (1989). Examination of the process of oxidation of titanium nickelide. I. kinetics. Soviet Poweder Metallurgy and Metal Ceramics, 28(4), 310-314.

CHUPRINA, V.G. (1989). Examination of the process of oxidation of titanium nickelide. II. Phase composition of the scale. Soviet Poweder Metallurgy and Metal Ceramics, 28(4), 468-472.

CLAES, L.E., WILKE, H-J., AUGAT, P., RUBENACKER, S. et MARGEVICIUS, K.J. (1995). Effect of dynamisation on gap healing of diaphyseal fractures under external fixation. Clin. Biomech., 10(5): 227-234.

COBURN J.W. (1991). Surface processing with partially ionized plasma. IEEE transactions on plasma science, 29(6), 1048-1061.

DAI K.R., SUN X.H., TANG R.G., QIU S.J. et NI C. (1993). Treatment of intra-articular fractures with shape memory compression staples. Injury, 24(10), 651-655.

DESJARDINS, D. et OLTRA, R. (1992). Introduction à la corrosion sous contrainte. Corrosion sous contrainte: phénomènologie et mécanisme. D.Desjardins, R. Oltra, Les Editions de Physique, 1-17.

DUERIG, T.W., PELTON, A.R. et STÖCKEL, D. (1996). The utility of superelasticity in medecine. Bio-Med. Mater. Eng., 6(4), 255-266.

DUTTA, R.S., MADANGOPAL, K., GADIYAR, H.S. et BANERJEE, S. (1993). Biocompatibility of NiTi shape memory alloy. Brit. Corr. J., 28(3), 217-221.

EGGER, F. L., GOTTSAUNER-WOLF, F., PALMER, J., ARO, H.T. et CHAO, E.Y.S. (1993). Effects of axial dynamisation on bone healing. J. Trauma, 34(2), 185-192.

ENDO, K., SACHDEVA, R., ARAKI, Y. et OHNO, H. (1995). Corrosion behavior of Ni-Ti shape memory alloy in a cell culture medium. The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig, MIAS-USA, 197-201.

ENDO, K., SACHDEVA, R., ARAKI, Y. et OHNO, H. (1994). Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloy. Dent. Mater. J., 13(2), 228-239.

ESPINOS, J.P. FERNANDEZ, A. et GONZALEZ-ELIPE, A.R. (1993). Oxidation and diffusion processes in nickel-titanium oxide systems. Surf. Sci., 295, 402-410.

FRASER, R.K., DICKENS D.R.V. et COLE W.G. (1995). Medial physeal stapling for primary and secondary genu valgum in late childhood and adolescence. J. Bone and Joint Surg., 77-B(5), 733-735.

GARDNER, T.N., HARDY, J., EVANS, M. et KENWRIGHT, J. (1997). Temporal changes in dynamic inter fragmentary motion and callus formation in fractures. J. Biomechanics, 30(4), 315-321.

GELBERMAN, R.H., WOLOCK, B.S. et SIEGEL D.B. (1989). Current concepts review: Fractures and non-unions of carpal scaphoid. J. Bone and Joint Surg., 71-A(10),1560-1565.

GRANT, D.M., GREEN, S.M. et WOOD, J.V. (1995). The surface performance of shot peened and ion implantated NiTi shape memory alloy. Acta Metall. Mater., 43(3), 1045-1051.

GREEN, S.M., GRANT, D.M., WOOD, J.V., JOHANSON, A., JOHNSON, E. et SARHOLT-KRISTYENSEN, L. (1993). Effect of N^+ implantation on shape memory behaviour and corrosion resistance of an equiatomic NiTi alloy. J. Mat. Sci. Lett., 12, 618-619.

HAASTERS, J., SALIS-SOLIO, G. et BENSMANN G. (1990). The use of Ni-Ti as an implant materials in orthopedics. Engineering aspects of shape memory alloys. T. Duerig, K.N. Melton, D. Stokel, Wayman C.M., Buttermann-Heinemann, 426-482.

HINSENKAMP, M. (1994). Biomécanique de l'ostéogénèse. Stimulation électromagnétique de l'ostéogénèse et de la consolidation des fractures, Académie Royale de Belgique - Classe des Sciences, Bruxelles, 13-44.

IGHARO, M. et WOOD, J.V. (1987). Mechanical and transformation properties of rapidly solified Ti-Ni intermetallics. Processing of structural metals by rapid solidification. F.H. Froes, S.J. Savage, ASM international, 217-222.

IKEGAWA, M. et KOBAYASHI, J. (1988). Deposition profile simulation using the direct simulation Monte Carlo method. Proceedings of the seventh symposium on plasma processing. G.S. Mathad, G.C. Schwartz, D.W. Hess, The Electrochemical Society, Inc: Pennington, 378-389.

KIMURA, H. ET. SOHMURA, T. (1987). Surface coating on TiNi shape memory implant alloys. Osaka Univ. Dent. Sch., 27, 211-223.

KÖNÖNEN, M., HORMIA, M., KIVILAHI, J., HAUTANIEMI, J. et THESLEFF, I. (1992). Effect of surface processing on the attachment, orientation, and proliferation of human gingival fibroblasts on titanium. J. Biomec. Mater. Res., 26, 1325-1341.

KORKALA, O.L., KUOKKANEN, H.O.M. et EEROLA M.S. (1992). Compression-staple fixation for fractures, non-unions, and delayed unions of carpal scaphoid. J. Bone and Joint Surg., 74-A(3), 423-426.

LI, C. et WU, K.H. (1995). Corrosion behavior of NiTi shape memory alloy in artificial seawater. The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig, MIAS-USA, 499-503.

LOMBARDI, S., YAHIA, L'H., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., PIRON, D.L., SELMANI, A., RIVARD, C.H. et DROUIN, G. (1995). Improvement in corrosion resistance of NiTi shape memory alloy by plasma surface modification. The First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, A.R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig, MIAS-USA, 221-226.

MANKOWSKI, G. (1992). Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène des alliages de Titane et de Zirconium. Corrosion sous contrainte: phénomènologie et mécanisme. D. Desjardins, R. Oltra, Les Editions de Physique; 645-684.

MEARS, D. C. (1979). The effect of mechanical force on tissues and cells. Materials and Orthopaedic Surgery, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 182-195.

MEARS, D. C. (1979). Tissues of the musculoskeletal system. Materials and Orthopaedic Surgery, The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 136-181.

MOLIAN P.A. (1988). Principles and applications of lasers for wear-resistant coatings. Surface modification technologies, T.S. Sudarshan, D.G. Bhat, the Metallurgical Society, 237-265.

NAKAYAMA Y., YAMAMURO T., KOTOURA Y. ET OKA M. (1989). In vivo measurement of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of in vivo and in vitro experiments. Biomaterials, 10, 420.

O'DRISCOLL, S.W. et EVANS, D.C. (1993). Long-term results of staple capsulorrhaphy for anterior instability of the shoulder. J. Bone and Joint Surg., 75-A (2), 249-258.

OKUYAMA, M., YAHIA, L'H., PIRON, D.L. et LOMBARDI, S. (1995). Biocompatibility of nickel-titanium shape memory alloy: an in-vitro electrochemical study. Biomaterial-Living System Interactions, 3(3-4), 145-160.

OONISHI, H., TSUJI, E., MIYAGA, M., HAMADA, T., SUZUKI, Y., NABESHIMA, T., HAMAGUSHI, T. ET OKABE, N. (1984). Biological reaction of Ni in TiNi shape memory alloy. Second World Congress on Biomaterials, Washington, D.C., 183.

OSHIDA, Y. et MIYAZAKI, S. (1991). Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys. Corrosion Engineering, 40, 1009-1025.

OSHIDA, Y., SACHDEVA, R.C.L. et MIYAZAKI, S. (1992). Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodondic archwires. Bio-Med. Mater. Eng., 2, 51-69.

OSHIDA, Y. SACHDEVA, R., MIYAZAKI, S. et FUKUYO, S. (1990). Biological and chemical evaluation of TiNi alloys. Mater. Sci. Forum, 56-58, 705-710.

OSTGAARD, H.C., EBEL, P. et IRSTAM, L. (1990). Fixation of ankle fractures: power-driven staples compared with a routine method, a 3-year follow-up study. J. Orthop. Trauma, 4(4), 415-419.

OSTGAARD, H.C. et HERBERT, P. (1988). Ankle fractures osteosynthesized with the 3M staplizer. Revue de chirurgie orthopédique et réparatrice de l'appareil moteur, 74(suppl. 2), 284-285.

OSTRUM, R. F., CHAO, E.Y.S., BASSETT, C.A.L., BRIGHTON, C.T., EINHORN, T.A., LUCAS, T.S., ARO, H.T., et SPECTOR, M. (1994). Bone injury, regeneration and repair. Orthopaedic Basic Science, S.R. Simon, American Academy of Orthopaedic Surgeons, 277-322.

PARVATHAVARTHINI, N., DAYAL, R.K., SIVAKUMAR, R., KAMACHI MUDALI, U. et BHARATI, A. (1992). Pitting corrosion resistance of laser surface alloyed 304 stainless steel. Mater. Sci. Techn., 8, 1070-1074.

PAUWELS, F. (1980). Biomechanics of fracture healing. Biomechanics of the locomotor apparatus, Springer-Verlag, Berlin, 106-137.

PUTTERS, J.L.M., KAULESAR SUKUL, D.M.K.S., ZEEUV, G.R., BIJMA, A. et BESSELINK P.A. (1992). Comparative cell culture effects of shape memory metal (Nitinol), nickel and titanium: a biocompatibility estimation. Eur. Surg. Res., 24, 378-382.

RANDIN, J.P. (1988). Corrosion behavior of nickel-containing alloys in artificial sweat. J. Biomed. Mater. Res., 22, 649-666.

RATNER, B.D., YOON, S.C. et MATEO N.B. (1987). Surface studies by ESCA of polymers for biomedical applications. Polymer surface and interfaces, W.J. Feast, H.S Munro, John Wiley & Sons, New-York, 231-254.

RONDELLI, G. (1996). Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. Biomaterials, 17(20), 2003-2008.

ROSS, R.C., JOHNCOCK, A.G. et CHAN, A.R. (1994). Physical microstructure in device quality hydrogenated amorphous silicon. Journal of Non Crystalline Solids, 66, 81-86.

SARKAR, N.K., REDMOND, W., SCHWANINGER, B. et GOLDBERG, A.J. (1983). The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. J. Oral Rehabil., 10, 121-128.

SCHUIND, F., COONEY III, W. P., BURNY, F., ET AN, K-N. (1993). Small external fixation devices for hand and wrist. Clin. Orthop. Rel. Res., 293, 77-82.

SHABALOVSKAYA, S.A., (1996). On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. Bio-Med. Mater. Eng., 6(4), 267-289.

SCHALLAUER, R., GAZICKI, M., KOHL, F., OLCAYTUG, F. et URBAN, G. (1990). Plasma polymerized tetrafluoroethylene films for integrated oxygen sensing devices. Polymeric Mater. Sci. Eng., 62, 279-283.

SHAPIRO, J.S. (1987). Power staple fixation in hand and wrist surgery: new applications of an old device. Hand Surg., 12-A(2), 218-227.

SHAPIRO, J.S. et WALT, M.J. (1992). Use of pneumatically driven staples in the practice of orthopaedic surgery. Journal of Testing and Evaluation, 20(3), 225-232.

SILVA, R.A., BARBOSA, M.A., VILAR, R., CONDE, O., DA CUNHA BELO, M. et SUTHERLAND, I. (1991). Electrochemical behavior of laser treated AISI 316L stainless steel surfaces in a physiological solution. Clin. Mater., 7, 31-37.

STEEN, W.M. (dec 1985). Surface engineering with a laser. Met. Mater., 730-734.

TAKAMURA, K., HAYASHI, K., ISHINISHI, N., YAMADA, T. et SUGIOKA, Y. J. (1994). Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice. Biomed. Mat. Res., 28, 583-589.

TANG, R., DAI, K., CHEN, Y. et SHI, D. (1995). Modified distal osteotomy of shortening the first metatarsal and for treatment of hallux valgus. Chin. Med. J., 108(7), 512-515.

THOMANN, Y.R. et GÄCHTER, A. (1994). The Shapiro staplizer: indications and recommendations for use. Arch. Orthop. Trauma Surg., 113, 188-193.

TREPANIER, C., TABRIZIAN, M., YAHIA L'H., BILODEAU, L. et PIRON, D.L. (1996). Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments. MRS conference, Boston (MA, USA), Décembre 2-6.

VILLERMAUX, F. et YAHIA, L'H. (1995). Amélioration de la biocompatibilité et de la résistance à la corrosion des agrafes d'ostéosynthèse en NiTi. Rapport final, Projet CDT C196, Ecole Polytechnique de Montréal, Québec, Canada,

WELTMER, J.B. et CRACCHIOLO, A. (1990). The use of the powered metaphyseal stapler for reconstructive procedures in the adult foot. Foot and Ankle, 11, 12-15.

WILDNER, M., PETERS, A., HELLICH, J. et REICHELT A. (1992). Complications of high tibial osteotomy and internal fixation with staples. Arch. Orthop. Trauma Surg., 111, 210-212.

WILLIAMS F. (1981). Toxicology of implanted metals. Fundamental aspects of biocompatibility, Vol II, 45-61.

XU, Y., WANG, M. et PICKERING, H.W. (1993). On electric field induced breakdown of passive films and the mecanism of pitting. J. Electrochem. Soc., 140(12), 3448-3456.

YEH, Y.-S., IRIYAMA, Y., MATSUZAWA, Y., HANSON, S.R. et YASUDA, H. (1988). Blood compability of surfaces modified by plasma polymerization. J. Biomed. Mater. Res., 22, 795-818.

Annexe A. Biomécanique de la guérison des fractures osseuses

A.1 Guérison des fractures sans fixations mécaniques

A.1.1 Composition et structure de l'os

L'os est une structure très particulière de tissus conjonctifs composés de cellules dans un matériau composite intercellulaire de fibres de collagène, de substance protéinique et d'une phase minérale (Mears et al., 1979). La matrice extra-cellulaire donne les attributs mécaniques à l'os pour remplir sa fonction de support et sert aussi de stockage pour les minéraux essentiels. La partie inorganique constitue environ 66% de la masse osseuse. Elle est composée essentiellement de phosphate de calcium sous sa forme cristalline, l'hydroxyapatite.

L'os est dur, élastique et résistant en tension, en compression, en fexion et en cisaillement. En section, l'os présente deux types de structures. Une partie dure et dense correspond à l'os compact ou os cortical. L'autre partie poreuse correspond à l'os

spongieux. L'extérieur de l'os est toujours formé d'une couche d'os cortical alors que l'intérieur peut présenter aussi de l'os cortical, comme dans la diaphyse, ou de l'os spongieux comme dans la métaphyse et l'épiphyse. La quantité relative de ces deux sortes de tissus varie selon le type d'os et selon l'endroit dans un même os, dépendamment du besoin fonctionnel.

L'os vivant est penétré par des vaisseaux et est entouré d'une membrane fibreuse (sauf là où il est recouvert de cartillage articulaire). Cette membrane s'appelle le perioste et les vaisseaux la traversent pour atteindre les tissus durs. L'intérieur de tous les longs os des membres présente une cavité cylindrique remplie par la moelle osseuse qui est délimitée de l'os spongieux par une membrane vasculaire appelée l'endoste.

L'os cortical présente des districts circulaires (Ostrum et al., 1994). Ces districts sont appelés systèmes haversiens ou ostéons. Ils contiennent un ou deux vaisseaux sanguins, des filaments nerveux et des vaisseaux lymphatiques pour les plus gros. L'ensemble de l'os est donc pénétré par un réseau complexe de vaisseaux dans l'entourage des cellules ostéogéniques.

Trois composantes cellulaires de l'os sont associées à des fonctions spécifiques: les ostéoblastes (pour la formation de l'os), les ostéocytes (pour la maintenance de l'os), les ostéoclastes (pour la résorption de l'os). Ces cellules spécialisées sont formées à partir de

précurseurs qui résident sur le perioste et l'endoste et dans la moelle osseuse et le sang périphérique. Ces précurseurs sont les cellules mésenchymateuses.

A.1.2 Composants osseux intervenant dans la réparation d'une fracture

Au moment de l'impact, l'énergie absorbée par l'os mène à un échec mécanique et structural (Ostrum et al., 1994). La fracture osseuse est accompagnée d'une rupture de l'apport sanguin à l'os au niveau de la fracture. La biologie de réparation de la fracture est un procédé de régénération plutôt qu'un processus de guérison. En effet, la partie blessée est, à la fin du processus, remplacée par de l'os plus tôt que cicatrisée. La construction d'une union osseuse entre les fragments osseux est réalisée à partir des cellules mésenchymateuses jusqu'à ce que l'os retrouve ses capacités de soutient (Pauwels, 1980). Cependant, l'union osseuse ne peut pas être formée directement par les cellules. En effet, celles-ci sont polyvalentes: elles peuvent évoluer en tissu osseux comme en tissu conjonctif ou cartilagineux. Cependant, dans le procédé de guérison normal, ces cellules ne se transforment pas immédiatement en tissu osseux mais en un tissu initial cartilagéneux et conjonctif. Pauwels (1980) suppose que les sollicitations mécaniques sur le site de la fracture sont responsables de cette évolution.

Lors de la fracture, les fragments osseux sont mobiles et peuvent subir des sollicitations de la part de la masse musculaire environnante ou du poid du patient. Or, dans ces

conditions, les seuls éléments pouvant être construits sont des fibres de tissu conjonctif et des sphères de cartilage. Le tissu conjonctif est construit à partir des fibres de collagène et ne peut résister qu'en tension. Les sphères de cartilage sont fabriquées à partir des cellules embryonnaires et ne peuvent résister qu'en compression. Cependant, l'os subit en général des sollicitations combinées, c'est à dire une combinaison de sollicitations en tension, compression et cisaillement. Seuls les ostéons peuvent endurer ce type de sollicitations. Or ceux-ci ne peuvent être construits et subsister que lorsqu'ils ne sont pas directement sollicités mécaniquement. Cela suppose donc que le processus biologique de la guérison de la fracture procède de telle façon à obtenir une immobilité parfaite des fragments osseux, pour permettre le développement des ostéons.

A.1.3 Mécanisme de la guérison de fractures osseuses

Le procéssus régénérateur se déroule généralement en 4 étapes: l'inflammation et la formation d'un cal mou, la liaison des fragments osseux par des tissus, la transformation du cal mou en cal dur, le remodelage du cal.

A.1.3.1 Inflammation et formation d'un cal mou

L'inflammation commence immédiatement après la fracture et consiste initialement en l'apparition d'un hématome et d'un caillot de fibrine avec des plaquettes, des neutrophiles polymorphonucléaires, des monocytes et des macrophages au site de la fracture (Ashhurst et al., 1992). On peut voir aussi une hémoragie et des cellules mortes là où les vaisseaux ont été coupés. Ainsi, une situation hydrostatique est crée par l'effusion de sang ou par la formation au site de la fracture d'une sorte d'oedème gélatineux. Cette effusion et cet oedème, ainsi que la prolifération et le grossissement des cellules mésechymateuses entrainent la formation d'un cal mou.

A.1.3.2 Liaison des fragments osseux par des tissus

Ce stade du processus de la guérison coïncide avec le début des contractions intermittentes des muscles (Pauwels, 1980). Dépendamment de la configuration de la fracture, des fibres collagéneuses de tissu conjonctif se développent dans le régions étirées par les contractions musculaires, et du tissu cartillagéneux dans les régions sollicitées en pur compression. Ces deux tissus forment une structure guide qui permet de relier les fragments osseux entre eux. Le développement continu de ces deux types de tissu sous les sollicitations intermittentes musculaires conduit au raidissement de la fracture et à la stabilisation des fragments osseux.

A.1.3.3 Transformation en cal dur

Après immobilisation des fragments osseux, les capillaires de la cavité médullaire se développent jusqu'au niveau du cartillage et provoquent l'éclatement des sphères cartillagineuses. Juste avant cet éclatement, du calcium est libéré dans les poutres, résistantes en tension, formées par les fibres de tissu conjonctif. Ces poutres deviennent alors des piliers qui résistent aussi en compression. Les capillaires répendent alors les cellules mésenchymateuses secondaires qui peuvent évoluer en tissu osseux puisqu'elles sont protégées contre toute sollicitation par la structure guide. La première union osseuse est réalisée et se développe selon l'orientation des fibres de la structure guide qui forme alors un modèle. Cependant, dans la région de l'os enchondral, l'os spongieux est formé selon un arrangement irrégulier de poutres puisque la structure guide est très perturbée par la présence de l'os spongieux initial de la section transerve des fragments osseux.

A.1.3.4 Remodellage osseux

Ce remodellage concerne en particulier le cal provisionnel. Il s'opère sur les mêmes principes du remodellage physiologique de l'os intact sous des conditions statiques normales ou altérées. L'accomplissement et le remodellage de l'union osseuse dépendant non pas du type de sollicitation (compression ou tesion) mais essentiellement de son amplitude. Ce remodellage conduit à la formation d'un os spongieux présentant une

structure orientée dans l'espace (sans pilier oblique) et à une distribution des composantes dans l'os de manière à produire une résistance solide et uniforme.

A.1.4 Cas d'échec de la guérison

Ainsi, la guérison d'une fracture passe d'abord par la formation d'une structure guide à base de tissu conjonctifs et cartilagéneux. Cette structure immobilise les fragments osseux et permet le développement secondaire du tissu osseux menant à l'union solide des fragments de la fracture.

Cependant, cette structure guide présente une faiblesse d'un point de vue mécanique. En effet, elle reste fixe et immobile pour dans les conditions de sollicitations où elle a été construite. Des forces de cisaillement ou des forces de direction contraire aux forces initiales (sollicitation alternée en compression et tension par exemple) peuvent entrainer des altérations sévères ou la faire céder. Ces forces s'opposent à l'ossification. Si elles agissent avec une amplitude suffisante, l'union initiale avec la structure guide reste permanente: c'est la pseudoarthrose. Pour remédier à ces problèmes, les chirurgiens ont recourt à des dispositifs d'ostéosynthèse.

A.2 Guérison des fractures avec dispositifs d'ostéosynthèse

Les dispositifs d'ostéosynthèse ont pour fonction de maintenir les fragments osseux d'une fracture ou une ostéotomie pour en faciliter la guérison. Afin d'obtenir une bonne réduction, il faut exercer un compression sur les deux fragments osseux. C'est ce que réalisent les dispositifs de compression si bien que l'interface os-implant ne voit que des chargements en compression, même si le patient bouge et que le site de la fracture subit des micromouvements dûs au poids du membre.

A.2.1 Influence des dispositifs d'ostéosynthèse sur la biomécanique de la guérison

Les dispositifs d'ostéosynthèse influencent surtout les trois dernières étapes du processus normal de guérison des fractures.

A.2.1.1 Différents modes de guérison

Une réduction qui ne laisse plus qu'un très petit espace entre les fragments osseux aboutit à une guérison ostéonale primaire (Aro et al., 1993). Le cal périostéal est très petit et l'union osseuse a lieu directement grâce aux ostéoclastes qui creusent des canaux trabéculaires d'un fragment à l'autre, puis aux ostéoblastes qui reconstruisent l'os et les ostéons derrière eux.

Une réduction qui laisse un espace relativement grand entre les deux fragments aboutit à une guérison ostéonale secondaire de même type qu'une guérison sans dispositif d'ostéosynthèse.

Des résultats histologiques et radiologiques (Ostrum et al., 1992) montrent qu'une fracture maintenue par une plaque de compression aboutit à une guérison ostéonale primaire (cal périostéal négligeable). En revanche, les fractures soignées avec un plâtre, une plaque non compressive, ou un clou médulaire entrainent des micromouvements et des espaces entre les surfaces fracturées qui mènent à une guérison ostéonale secondaire ou une guérison non ostéonale (développement d'un cal périostéal important qui contient, dans les premiers temps de la guérison, une grande quantité de cartillage).

A.2.1.2 Efficacité du mode de guérison

En général, le mode de guérison ostéonal primaire et celui de guérison ostéonale secondaire produisent des résultats semblables quant à la qualité de la restoration des propriétés mécaniques de l'os (Aro et al, 1993). Cependant, une combinaison de guérison osseuse ostéonale primaire et secondaire, caractérisée par la guérison corticale concomitante avec la formation d'un cal périostéal, semble conduire à une guérison plus rapide. Ainsi, théoriquement, ce mécanisme de guérison est optimal pour recontrer les impératifs mécaniques dans un espace de temps le plus court possible.

A.2.1.3 Dynamisation de la fracture

La dynamisation des fractures consiste à conserver les conditions mécaniques cycliques de chargement normales. La première raison de cette application était de conserver la masse musculaire normale et le débit vasculaire normal pour donner un environnement plus adapté pour la guérison des fractures. En effet, l'apport sanguin et en oxygène est important sur le mode de guérison des fractures. De plus, le muscle exerce une compression sur la fracture en tirant les fragments osseux l'un vers l'autre. Ce type de sollicitation est aussi favorable à la guérison de la fracture.

De plus, la dynamisation peut créer un effet piezoélectrique (déplacement piézoélectrique proportionnel à la déformation oseuse) ou initie le transport de quantités substancielles de fluide à travers l'os (Hinsenkamp et al., 1994). Ce transport produit un échange rapide des nutrients et des déchets. La migration rapide des ions dans la phase liquide peut générer un potentiel de flux ("streaming") et ainsi influencer les cellules ostéogéniques par la médiation de changement de potentiel de la membrane cellulaire

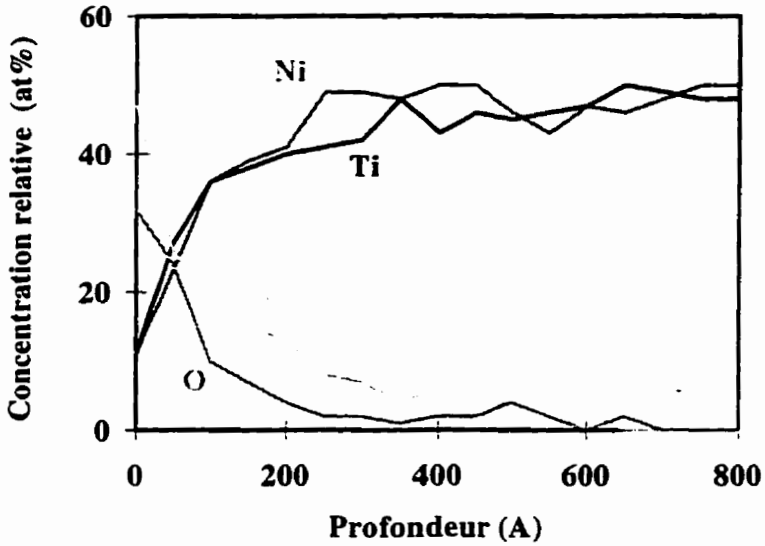
La dynamisation d'une fracture ne change pas le mode de guérison mais peut accélérer le processus (Claes et al., 1995; Egger et al., 1993). Le type le plus simple de dynamisation est le cas des sollicitations engendrées par le support du poids ou par retour à la mobilité du membre fracturé. Entre deux groupes de fractures, un groupe immobile et un groupe

dynamique, les deux groupes arrivent à la guérison mais celle du groupe immobile n'atteind pas dans le temps de l'étude la force mécanique que l'os présentait avant la fracture (Mears, 1979). Ceci indique une diminution des capacités fonctionnelles des os fracturés quand l'immobilisation complète est utilisée. De plus, la quantité de cal produite est fonction de la mobilité des fragments osseux et une stimulation mécanique paraît accélérer le procédé d'ossification (Gardner et al., 1997). Une ossification plus rapide d'un cal plus gros résulte en l'augmentation significative de la rigidité et de la force de l'os fracturé guéri.

Annexe B . Données non publiées

Spectres Auger des plaques polies non traitées et traitées au laser

a)



b)

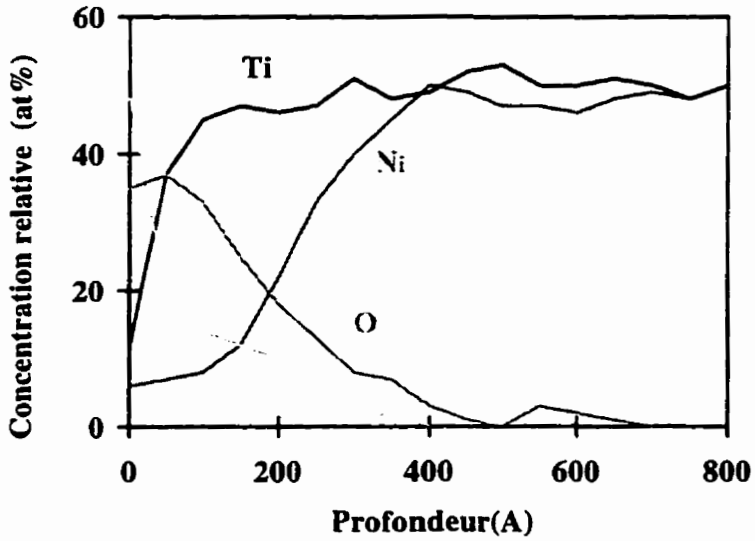
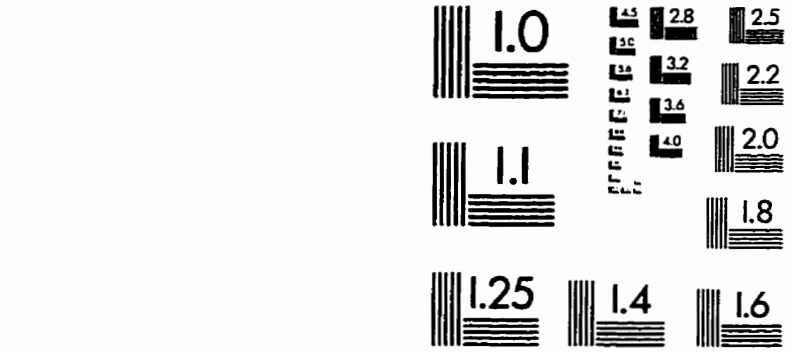
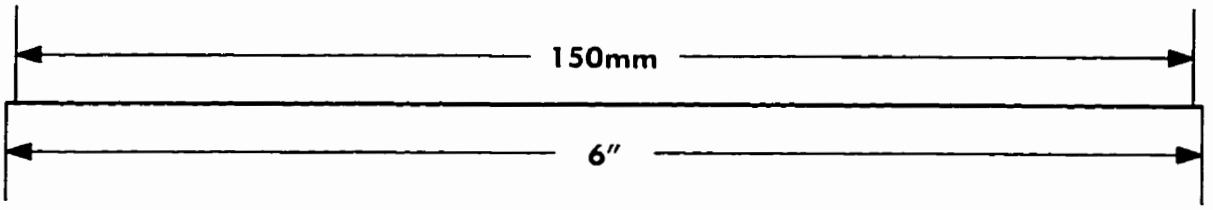


Figure B.1: Spectres Auger des plaques non traitées (a) et traitées au laser (b)

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)





APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved