



**HAL**  
open science

## La Corrosion du titane en milieu buccal

Alexandra Sourdot

► **To cite this version:**

Alexandra Sourdot. La Corrosion du titane en milieu buccal. Sciences du Vivant [q-bio]. 2007. hal-01733037

**HAL Id: hal-01733037**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01733037v1>**

Submitted on 14 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

T/OD / N / 2007 / 22-03 / D

ACADEMIE DE NANCY-METZ

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY I  
FACULTE D'ODONTOLOGIE

Année 2007



22-03  
N° 2006  
Double

**THESE**

pour le

**DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE**

par

**Alexandra SOURDOT**

née le 2 décembre 1981 à Nancy (Meurthe-et-Moselle)

**LA CORROSION DU TITANE EN MILIEU BUCCAL**

Présentée et soutenue publiquement le 2 mars 2007

<b>J-P. LOUIS</b>	<b>Professeur des Universités</b>	<b>Président</b>
<b><u>B. JACQUOT</u></b>	<b>Maître de Conférences des Universités</b>	<b>Juge</b>
<b><u>J. SCHOUVER</u></b>	<b>Maître de Conférences des Universités</b>	<b>Juge</b>
<b>P. BRAVETTI</b>	<b>Maître de Conférences des Universités</b>	<b>Juge</b>
<b>C. RAPIN</b>	<b>Maître de Conférences des Universités</b>	<b>Invité</b>



PPN 115098142

BIB 185481

ACADEMIE DE NANCY-METZ

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY I

FACULTE D'ODONTOLOGIE

Année 2007



22-03  
N° ~~2696~~ Double

**THESE**

pour le

**DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE**

par

**Alexandra SOURDOT**

née le 2 décembre 1981 à Nancy (Meurthe-et-Moselle)

**LA CORROSION DU TITANE EN MILIEU BUCCAL**

Présentée et soutenue publiquement le 2 mars 2007

**J-P. LOUIS**

**Professeur des Universités**

**Président**

**B. JACQUOT**

**Maître de Conférences des Universités**

**Juge**

**J. SCHOUVER**

**Maître de Conférences des Universités**

**Juge**

**P. BRAVETTI**

**Maître de Conférences des Universités**

**Juge**

**C. RAPIN**

**Maître de Conférences des Universités**

**Invité**

BU PHARMA-ODONTOL



D 104 074249 8

Vice-Doyens : Dr. Pascal AMBROSINI - Dr. Jean-Marc MARTRETTE - Dr Jacques PREVOST  
Membres Honoraires : Pr. F. ABT - Dr. L. BABEL - Pr. S. DURIVAUX - Pr. G. JACQUART - Pr. D. ROZENCWEIG - Pr. M. VIVIER  
Doyen Honoraire : Pr. J. VADOT

Sous-section 56-01 Odontologie pédiatrique	Mme M. Mlle Mme M.	<u>DROZ Dominique (Desprez)</u> PREVOST** Jacques MARCHETTI Nancy ROY Angélique (Mederlé) SABATIER Antoine	Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant
Sous-section 56-02 Orthopédie Dento-Faciale	Mme Mlle M.	<u>FILLEUL Marie Pierryle</u> BRAVETTI Morgane GEORGE Olivier	Professeur des Universités* Assistant Assistant
Sous-section 56-03 Prévention, Epidémiologie, Economie de la Santé, Odontologie légale	M. Mme	<u>WEISSENBACH Michel</u> OSSOLA Caroline (Jantzen)	Maître de Conférences* Assistant Assistant
Sous-section 57-01 Parodontologie	M. M. Mme M. Mme M.	<u>MILLER** Neal</u> AMBROSINI Pascal BOUTELLIEZ Catherine (Bisson) PENAUD Jacques BACHERT Martine PONGAS Dimitrios	Maître de Conférences Maître de Conférences Maître de Conférences Maître de Conférences Assistant Assistant
Sous-section 57-02 Chirurgie Buccale, Pathologie et Thérapeutique Anesthésiologie et Réanimation	M. M. M. M. Mlle M.	<u>BRAVETTI Pierre</u> ARTIS Jean-Paul VIENNET Daniel WANG Christian LE Audrey PERROT Ghislain	Maître de Conférences Professeur 1er grade Maître de Conférences Maître de Conférences* Assistant Assistant
Sous-section 57-03 Sciences Biologiques (Biochimie, Immunologie, Histologie, Embryologie, Génétique, Anatomie pathologique, Bactériologie, Pharmacologie)	M. M. Mme	<u>WESTPHAL** Alain</u> MARTRETTE Jean-Marc MOBY Vanessa (Stutzmann)	Maître de Conférences * Maître de Conférences Assistant
Sous-section 58-01 Odontologie Conservatrice, Endodontie	M. M. M. M. M. M. M.	<u>AMORY** Christophe</u> PANIGHI Marc jusqu'au 2/3/07 FONTAINE Alain ENGELS DEUTSCH** Marc CLAUDON Olivier PERRIN Sébastien SIMON Yorick	Maître de Conférences Professeur des Universités* Professeur 1 <sup>er</sup> grade* Maître de Conférences Assistant Assistant Assistant
Sous-section 58-02 Prothèses (Prothèse conjointe, Prothèse adjointe partielle, Prothèse complète, Prothèse maxillo-faciale)	M. M. M. M. M. M. M. M.	<u>SCHOUVER Jacques</u> LOUIS** Jean-Paul ARCHIEN Claude LAUNOIS** Claude KAMAGATE Sinan DE MARCH Pascal HELFER Maxime SEURET Olivier WEILER Bernard	Maître de Conférences Professeur des Universités* Maître de Conférences * Maître de Conférences Assistant associé au 1/10/05 Assistant Assistant Assistant Assistant
Sous-section 58-03 Sciences Anatomiques et Physiologiques Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie	Mlle M. Mme	<u>STRAZIELLE** Catherine</u> SALOMON Jean-Pierre JAZI Rozat	Professeur des Universités* Maître de Conférences Assistante Associée au 01/01/2007

*italique* : responsable de la sous-section

\* temps plein - \*\* responsable TP

Nancy, le 01.01.2007

*Par délibération en date du 11 Décembre 1972,  
la Faculté de Chirurgie Dentaire a arrêté que  
les opinions émises dans les dissertations  
qui lui seront présentées  
doivent être considérées comme propres à  
leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner  
aucune approbation ni improbation.*

**A notre président,**

**Monsieur le Professeur Jean-Paul LOUIS,**

Officier des Palmes Académiques

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur en Sciences Odontologiques

Docteur d'Etat en Odontologie

Professeur des Universités

Membre de l'Académie Nationale de Chirurgie Dentaire

Sous-section : Prothèses

*Vous nous avez fait un grand honneur en acceptant la présidence de ce jury.*

*Nous vous remercions de nous avoir transmis votre passion de la profession à travers vos enseignements de qualité.*

*Travailler à vos côtés nous a donné un remarquable exemple de générosité et de bienveillance auprès nos patients.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre sincère gratitude et de notre profond respect.*

**A notre juge et directeur de thèse,**

**Monsieur le Docteur Bruno JACQUOT,**

Docteur en Chirurgie Dentaire

Maître de Conférences des Universités

Sous section : Sciences Anatomiques et Physiologiques,

Occlusodontiques, Biomatériaux, Biophysique, Radiologie

*Nous sommes très sensibles au fait que vous ayez accepté de diriger ce travail, malgré l'éloignement géographique.*

*Vous avez su nous guider grâce à l'étendue de vos connaissances et à votre ouverture d'esprit. Nous nous souviendrons également de la sympathie dont vous avez fait preuve à notre égard.*

*Durant nos études, nous avons su apprécier vos compétences d'enseignant et votre attachement à insuffler un esprit scientifique à vos cours.*

*Veillez trouver ici l'expression de nos vifs remerciements et de notre profond respect.*

**A notre juge,**

**Monsieur le Docteur Jacques SCHOUVER,**

Docteur en Chirurgie Dentaire

Docteur en Sciences Odontologiques

Maître de Conférences des Universités

Responsable de la Sous section : Prothèses

*Vous nous remercions d'avoir accepté de participer à ce jury et de l'intérêt que vous avez porté à notre travail.*

*Travailler à vos côtés fut un réel plaisir. Vous nous avez appris à œuvrer avec rigueur mais toujours dans la bonne humeur et nous vous en sommes reconnaissants. Nous n'oublierons pas votre constant accompagnement, qui aura rendu notre exercice clinique largement profitable au cours de notre internat.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre sincère gratitude et de notre profond respect.*

**A notre juge,**

**Monsieur le Docteur Pierre BRAVETTI,**

Docteur en Chirurgie Dentaire

Doyen de la Faculté d'Odontologie de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

Docteur de l'Université Henri Descartes de Paris V

Maître de Conférences des Universités

Responsable de la Sous section : Chirurgie buccale, Pathologie et Thérapeutique,

Anesthésiologie et Réanimation

*Nous vous remercions d'avoir accepté de participer à ce jury, et de nous avoir soutenus dans ce travail dont vous avez été à l'initiative.*

*Nous avons su apprécier votre disponibilité et les précieux conseils que vous nous avez prodigués au long de nos études. Nous n'oublierons pas la confiance que vous nous avez témoignée et vos grandes qualités humaines.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre sincère gratitude et de notre profond respect.*

**A notre juge,**

**Monsieur le Docteur Christophe Rapin,**

Docteur de l'Université Henri Poincaré de Nancy I

Habilité à Diriger des Recherches en Sciences et Génie des Matériaux

Maître de Conférences des Universités en chimie des matériaux

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555

Equipe de recherche : Corrosion Thermodynamique

*Vous nous avez fait l'honneur et le grand plaisir de participer à ce jury de thèse.*

*Nous vous remercions d'avoir sympathiquement encadré la partie expérimentale de ce travail, qui a développé notre esprit de recherche et nous a permis de découvrir d'autres disciplines scientifiques.*

*Nous vous sommes reconnaissants pour votre grande disponibilité et vos corrections utiles et didactiques.*

*Veillez trouver ici l'expression de notre sincère gratitude et de notre profond respect.*

## **A MA FAMILLE,**

*A la mémoire de mes grands-mères,  
A mes grands-pères,  
Merci de m'avoir donné une si belle famille.*

*A mes parents,  
Merci d'être toujours là pour moi et de le faire si bien !  
Par vos conseils, les valeurs que vous m'avez transmises, et votre regard sur le monde, vous avez toujours su m'indiquer la bonne direction.  
Ce travail vous est dédié, veuillez y trouver toute la reconnaissance que vous méritez et tout l'amour que je vous porte.*

*A Greg,  
Merci pour ton soutien, ta compréhension et ton humour de tous les instants. C'est avec toi que j'ai fait le plus beau voyage de ces dix dernières années, celui de tous les jours...Je suis prête pour le tour du monde, mon amour !*

*A mes petites sœurs,  
Merci de m'avoir permis d'inverser les rôles en grandissant si vite !  
Je vous souhaite un avenir heureux et nous souhaite de toujours rester soudées et complices comme les 3 AS !*

## **A MES AMIS,**

*Des Vosges, de Nancy ou d'ailleurs (pour les expatriés alsaciens), un grand merci d'avoir, chacun à votre manière, fait de nos années étudiantes, des souvenirs inoubliables !*

*A Fred,  
Merci pour ta sincérité, ta spontanéité, ton indispensable et fidèle amitié.*

*A Mat, Aux Georges and Co, Aux Jules,  
A la chance que j'ai eu de vous rencontrer. Vous compter beaucoup pour moi.  
Nous nous sommes si bien trouvés, pourquoi ne pas nous perdre !*

*A ma bande de nénettes,  
Merci pour ces joyeuses soirées briefings, merci pour nos mémorables apéros débriefings...merci pour les futurs goûters baby-sitting !*

*A la bande des « riders »,  
Merci pour ces agréables vacances. Faites qu'il neige encore pendant de longues années.*

*A mes co-internes,  
Merci d'être sur la même longueur d'ondes.*

*A Laure et Al,  
Parce que vous le valez bien ! Merci pour ces folles années lycées.*

*Merci à Nadim du Copy Book pour sa gentillesse, et sans qui rien n'aurait été possible !*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

## 1 - LE TITANE ET SES ALLIAGES

### 11 - Historique

### 12 - Composition et classification

### 13 - Rôle des constituants et alliages de titane

131 - Les éléments stabilisants  $\alpha$  ou alphasènes

132 - Les éléments bêtagènes

*1321 - Les éléments bêta-isomorphes*

*1322 - Les éléments bêta-eutectoïdes*

133 - Solutions solides d'insertion

134 - Solutions solides de substitution

135 - Les 3 types d'alliage de titane

*1351 - Les alliages  $\alpha$*

*1352 - Les alliages  $\beta$*

*1353 - Les alliages biphasés  $\alpha$ - $\beta$*

### 14 - Propriétés physiques du titane non allié

141 - Numéro atomique

142 - Densité ou Masse spécifique

143 - Point de fusion du titane

144 - Coefficient de dilatation thermique

145 - Conductibilité thermique

146 - Magnétisme

### 15 - Propriétés mécaniques

151 - Résistance à la rupture et limite d'élasticité

152 - Module d'élasticité

153 - Allongement

154 - Dureté



**16 - Propriétés chimiques**

**17 - Propriétés biologiques**

**171 – Biocompatibilité**

**18 - Mise en œuvre du titane au laboratoire**

**181 - La coulée du titane**

*1811 - Systèmes statiques pression-aspiration*

*1812 - Systèmes rotatifs*

*1813 - Les revêtements pour le titane*

*1814 - Les traitements thermiques*

*1815 - Les problèmes liés à la coulée*

**182 – Mise en forme par déformation**

**183 - L'électro-érosion**

**184 - Les méthodes d'usinage mécanique direct**

**185 - Complément de la mise en forme : les techniques d'assemblage**

**19 - Indications du titane en odontologie**

**191 - En prothèse**

*1911 - En prothèse fixée*

*1912 - En prothèse partielle amovible*

*1913 - En prothèse amovible complète*

*1914 - En prothèse maxillo-faciale*

**192 - En endodontie**

**193 - En orthopédie dento-faciale**

**194 - En implantologie**

**2 - LA CORROSION ET SES METHODES D'EVALUATION**

**21 - Définitions**

**22 - Réaction d'oxydo-réduction**

**23 - Les différents types de corrosion**

**231 - Corrosion non aqueuse (ou sèche)**

**232 - Corrosion aqueuse**

*2321 - Corrosion généralisée*

*23211 - Corrosion uniforme*

23212 - Corrosion galvanique

a) Historique

b) Principe de la corrosion galvanique

2322 - *Corrosion localisée*

23221 - Corrosion par piqûres (pitting corrosion)

23222 - Corrosion par aération différentielle

a) Cas général

b) Variante : Corrosion caverneuse (crevice corrosion)

23223 – Corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)

23224 - Corrosion sélective (dealloying ou selective leaching)

23225 - Corrosion-érosion (erosion corrosion)

23226 - Corrosion sous contrainte (stress corrosion cracking)

23227 – Corrosion bactérienne

## **24 - Méthodes d'évaluation de la corrosion**

**241 - Examen visuel : évaluation du ternissement**

**242 - Méthodes gravimétriques**

**243 - Méthodes électrochimiques**

*2431 - Rappels sur la cinétique des réactions électrochimiques*

*2432 – Méthodes d'étude stationnaires*

24321 - Mesure du potentiel de corrosion

24322 - Tracé des courbes intensité-potentiel : détermination des cinétiques de corrosion

a) Méthode d'extrapolation des droites de Tafel

b) Méthode de Stern

c) Détermination de l'aptitude à la passivation ou à la piqûration d'un matériau

d) Calcul de la vitesse de corrosion

24323 - Couplage galvanique et diagramme d'Evans

*2433 – Méthode non stationnaire : spectrométrie d'impédances complexes*

### **3 - ELEMENTS DU MILIEU BUCCAL INFLUENCANT LA CORROSION DU TITANE**

#### **31 – Généralités : Aspect thermodynamique du titane en solution aqueuse**

#### **32 - Comportement du titane en salive artificielle**

**321 – Rappel sur la passivation du titane et nature du film passif**

**322 – Stabilité du film de passivation en salive artificielle**

**323 - Influence de la composition de l'alliage**

*3231 - Potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), résistance de polarisation ( $R_p$ ) et courant de corrosion ( $I_{corr}$ )*

*3232 – Stabilité de l'état passif*

*32321 – Technique classique*

*32322 - Méthode des impédances complexes*

**324 - Influence de l'état de surface**

#### **33 - Acidité du milieu : pH**

**331 - Rappels sur les variations physiologiques du pH en milieu buccal**

**332 - Comportement du titane en milieu acide**

**333 - Comportement du titane en présence d'acides organiques.**

**334 – Comportement du titane en milieu acide et protéines**

**335 – Alliages de titane en milieu acide**

#### **34 – Milieu fluoruré**

**341 - Comportement du titane en milieu fluoruré**

**342 - Comportement du titane en milieu acide et fluoruré**

*3421 - Données expérimentales avec des concentrations faibles en fluorures*

*3422 - Données expérimentales avec de fortes concentrations en fluorures*

*3423 – Données expérimentales avec différents alliages de titane*

*3424 - Interprétation chimique du phénomène*

*3425 - Conséquences cliniques*

### 35 - Autres métaux présents en bouche : couplage galvanique

351 - Données expérimentales sur les associations métalliques utilisées en prothèse implantaire

352 - Conséquences de la corrosion galvanique sur l'environnement péri-implantaire

353 - Données expérimentales sur le couplage galvanique d'alliages orthodontiques

### 36 - Modes d'assemblage des pièces prothétiques à base de titane

### 37 - Flore bactérienne

### Conclusion

## **4 – TRAVAUX PERSONNELS : INFLUENCE D'UNE BACTERIE SULFATO-REDUCTRICE (*Desulfovibrio fairfieldensis*) SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DU TITANE**

### 41 – Introduction

### 42 – Hypothèses de travail et objectifs du travail

### 43 – Matériels et méthodes

#### **431 – Matériels**

*4311 – Echantillons métalliques*

43111 - Implants

43112 - Titane massif

*4312 - Souche bactérienne*

*4313 - Microscopes utilisés*

43131 - Microscopes électroniques à balayage (MEB)

43132 - Microscope optique

*4314 - Appareils de mesures utilisés*

43141 - Microsonde

43142 - Spectrophotomètre

43143 - Densitomètre

43144 - Potentiostat

## **432 – Méthodes**

- 4321 - Préparation des implants pour les différentes étapes de l'étude*
  - 43211 - Préparation des implants pour observations en MEB et analyse à la microsonde
  - 43212 - Préparation des implants pour les tests d'adhésion bactérienne
  - 43213 - Préparation des implants pour les mesures électrochimiques
- 4322 – Préparation des électrodes en titane pour les mesures électrochimiques*
- 4323 – Milieux et conditions de culture*
  - 43231 - Conditions de culture
  - 43232 - Cultures initiales en milieu solide
  - 43233 – Cultures en milieu liquide
  - 43234 – Vérification de la pureté et de la viabilité des cultures
- 4324 – Etude de la croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* (Df) et détermination de l'inoculum*
  - 43241 – Réalisation d'une courbe de croissance bactérienne
  - 43242 – Numération des bactéries
- 4325 – Tests d'adhésion bactérienne*
- 4326 – Techniques électrochimiques*
  - 43261 – Montage
  - 43262 – Etapes préliminaires de validation du montage
  - 43263 – Mesures électrochimiques

## **44 – Résultats**

### **441 – Etapes préliminaires: Validation des conditions opératoires**

- 4411 – Composition chimique des implants*
- 4412 - Croissance bactérienne*
  - 44121 - Comparaison de 2 milieux de culture liquides
  - 44122 - Croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* dans le milieu de culture liquide choisi
- 4413 - Détermination de l'inoculum bactérien*
- 4414 - Adhésion bactérienne*
- 4415 - Décontamination et anaérobiose du montage*

## **442 – Mesures électrochimiques**

*4421 – Suivis de potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ) en fonction du temps*

*4422 – Résistances de polarisation ( $R_p$ )*

*4423 – Courbes de polarisation cycliques*

44231 - Comparaison entre les comportements en corrosion du titane massif et d'un implant lisse sous atmosphère d'azote

44232 - Comparaison entre les comportements en corrosion du titane massif sous atmosphère d'azote et sous atmosphère Bio

303

*4233 - Essais avec bactéries*

*4234 - Essais avec électrodes-implants*

## **45 – Discussion et perspectives**

**451 – Conditions de culture et croissance des bactéries appartenant à l'espèce *Desulfovibrio fairfieldensis***

**452 - Adhésion bactérienne**

**453 - Mesures électrochimiques et influence des bactéries sur la corrosion du titane**

**454 – Influence de l'état de surface implantaire**

**455 – Perspectives et conclusion**

**CONCLUSION**

**ANNEXES**

**BIBLIOGRAPHIE**

# INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène qui existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état natif dans l'environnement. Elle est parfois utile lorsqu'elle permet aux objets abandonnés dans la nature de se dégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface du matériau le protège d'une dégradation future. Mais, dans la plupart des cas, elle est nuisible et coûte cher.

Même si la corrosion des alliages dentaires ne présente pas le caractère de gravité rencontré dans l'industrie, elle peut néanmoins avoir des conséquences non négligeables sur la pérennité et la résistance des restaurations dentaires. A ces conséquences directes du phénomène s'ajoutent des effets indirects, tels que les changements de couleur dus aux produits de corrosion, les problèmes liés à la toxicité ou au caractère allergisant de certains ions métalliques.

Le titane et ses alliages connaissent un développement grandissant, depuis les années 60. De l'aéronautique au loisir, le titane est retrouvé, en effet, dans de nombreuses applications industrielles. C'est un métal également très utilisé dans le domaine médical car il allie des propriétés physiques et mécaniques intéressantes à une excellente biocompatibilité. D'abord présent dans le domaine de la chirurgie orthopédique, il a aussi des indications en chirurgie endovasculaire et en odontologie.

Son aptitude à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane une très bonne résistance à la corrosion, et aux attaques chimiques, cependant la cavité buccale est un milieu particulièrement agressif pour les restaurations métalliques. Ainsi, même si le titane possède beaucoup d'avantages face à la corrosion, il existe des conditions spécifiques dans lesquelles ces qualités sont altérées.

Ce travail a donc pour but de recenser les éléments du milieu buccal influençant la résistance à la corrosion du titane afin de prendre les précautions appropriées dans les indications cliniques du titane en odontologie.

Cette partie sera développée après un exposé des principales caractéristiques du titane et des méthodes d'évaluation de la corrosion. Enfin, nous insisterons tout particulièrement sur le rôle des bactéries en présentant un protocole expérimental visant à étudier l'influence d'une bactérie sulfato-réductrice sur le comportement en corrosion du titane implantaire.



# 1 - LE TITANE ET SES ALLIAGES

## 11. Historique

Découvert pour la première fois sur la côte de Cornouailles par le Révérend William Gregor en 1790 dans des terrains sablonneux noirs, ce sable se trouvait en grande quantité dans la paroisse de Menachan. Il contenait 45% d'une substance métallique rouge, soluble dans l'acide sulfurique. Gregor lui donna le nom de ménachanite. Cette ménachanite était tombée dans l'oubli jusqu'à ce que le chimiste allemand Klaporth (1743-1817) l'en sorte. En effet, en 1799, Klaporth découvrit un nouvel oxyde dans un échantillon de tourmaline rouge venant de Hongrie. Il découvrit alors que cet oxyde était identique à la ménachanite. Il lui donna le nom de titane : du latin moderne *titanium*, dérivé de Titan. Les Titans étaient des personnages de la mythologie grecque qui désignaient les enfants d'Ouranos (ciel) et de Gaia (terre) ; l'aîné se nommait Titan et le dernier Kronos. Ils furent vaincus par Zeus. Ce nouveau métal apparut très difficile à isoler de ses composés. L'américain Hunter obtint les premières quantités de titane presque pur en 1910 par réduction du tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) par le sodium. Il faudra attendre 1940 pour qu'un chimiste luxembourgeois, Kroll, mette au point un procédé de production industrielle. [QUINQUIS, 1993]

## 12. Composition et classification

Le titane employé en odontologie est soit « pur » soit « allié ». Le titane dit « pur » ou « non-allié », ou plus exactement **titane commercialement pur (Ti-cp)**, présente sur le plan chimique des éléments incorporés tels que l'oxygène, le fer, le carbone, l'azote et l'hydrogène. En fonction du pourcentage de ces différents éléments, on distingue 4 types de Ti-cp (tableau I) Le titane le plus pur est le titane de grade 1 [ADF, 2004a].

Tableau I -.Composition chimique du titane « commercialement pur » selon la norme DIN 17850  
[ADF, 2004a].

Composition chimique (% en poids)						
	Fe max	O max	N max	C max	H max	Ti
<b>Grade 1</b>	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	reste
<b>Grade 2</b>	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	reste
<b>Grade 3</b>	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	reste
<b>Grade 4</b>	0,30	0,35	0,05	0,06	0,013	reste

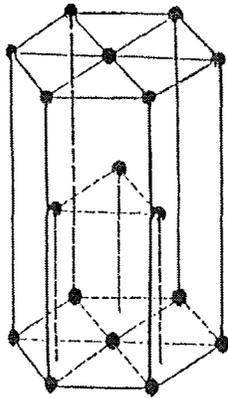
D'autres éléments tels que l'aluminium, le vanadium, le palladium, le nickel ou même le cuivre peuvent être ajoutés au titane, en quantité plus importante, réalisant ainsi un alliage de titane dont les propriétés sont optimisées en fonction de l'application désirée (aéronautique, aérospatiale, armement, implantologie...)

### **13 - Rôle des constituants et alliages de titane**

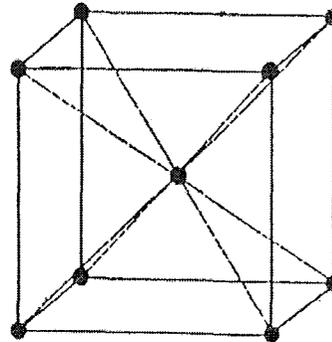
Le titane, élément allotropique, peut exister sous deux formes qui se différencient par la nature du réseau cristallin (figure 1) :

- le titane peut cristalliser dans le système hexagonal compact ou pseudo-compact [COMBRES, 1995]; c'est la forme la plus stable à température ambiante : forme  $\alpha$
- il peut également cristalliser dans le système cubique centré, c'est la forme qui existe aux températures élevées, jusqu'au point de fusion : forme  $\beta$

La température de transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  (transus  $\beta$ ) retenue par Lehr en 1977 est de 882°C ,mais elle peut varier entre 882°C et 890°C en fonction de la méthode d'obtention du titane et de la présence d'éléments d'addition [ADF, 2004a].



Réseau hexagonal compact forme  $\alpha$



Réseau cubique centré forme  $\beta$

Figure 1 – Variétés allotropiques du titane [QUINQUIS, 1993]

Les alliages de titane peuvent être constitués soit exclusivement par la phase  $\alpha$ , soit exclusivement par la phase  $\beta$  ou encore, le plus souvent, par un mélange des deux. On peut donc les classer en trois grandes familles,  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\alpha+\beta$ .

C'est en mélangeant le titane avec d'autres éléments que l'on obtient différentes structures cristallines pouvant être stabilisées à température ambiante et permettant de fabriquer des alliages des 3 types.

Ces éléments d'addition se classent en 3 catégories :

- Les éléments stabilisants  $\alpha$  ou alphagènes
- Les éléments stabilisants  $\beta$  ou bêtagènes,
- Certains éléments qualifiés de neutre comme le zirconium et l'étain.

Ces éléments d'addition jouent un rôle important car ils influencent à la fois les propriétés de résistance à la corrosion, mais aussi les propriétés mécaniques, soit par modification de la morphologie, soit par le biais de solutions solides d'insertion ou de substitution.

### 131 - Les éléments stabilisants $\alpha$ ou alphagènes

Ces éléments élèvent la température de transformation allotropique et sont solubles dans la phase  $\alpha$ . Les éléments alphagènes peuvent être des métaux comme l'aluminium, il peut aussi s'agir d'éléments comme l'oxygène, l'azote, le carbone [QUINQUIS, 1993].

L'oxygène possède une solubilité maximale de 33 atomes pour cent, l'azote possède une solubilité maximale de 21 atomes pour cent.

### **132 - Les éléments bêtagènes**

Ils diminuent la température de transformation allotropique et sont solubles dans la phase  $\beta$  ; il peut s'agir d'éléments qui cristallisent dans le système cubique centré  $\beta$  [QUINQUIS, 1993]. Parmi ceux-ci on distingue 2 sous-groupes :

#### *1321 - Les éléments bêta-isomorphes*

Ce sont des éléments métalliques comme le vanadium, le niobium, le molybdène, le tantale. Ils cristallisent dans la structure cubique centrée et ont un rayon atomique proche du titane  $\beta$ . Ils sont de ce fait totalement miscibles avec lui à haute température. Ils abaissent le point de transformation sans réaction annexe. Si la teneur en élément d'addition est suffisamment élevée, la phase  $\beta$  peut être stabilisée à température ambiante [QUINQUIS, 1993].

#### *1322 - Les éléments bêta-eutectoïdes*

Ce sont par exemple le fer, le nickel, le cobalt, le cuivre, le silicium, le manganèse, l'argent, l'or ou le chrome. Ces éléments abaissent la température de transformation allotropique en donnant lieu à une réaction eutectoïde. On obtient des composés intermétalliques définis ou précipités [QUINQUIS, 1993].

### **133 - Solutions solides d'insertion**

Les solutions solides d'insertion mettent en jeu des atomes de petit diamètre qui viennent occuper un certain nombre de sites interstitiels du réseau cristallin. Ces petits atomes se déplacent facilement le long des canaux formés par l'alignement des sites interstitiels vacants dans le cristal [MERCIER, 1999]. Elles se forment avec des éléments non métalliques de petite taille [ADF, 2004a]

- L'**oxygène**, élément alphasène majeur, occupe les sites interstitiels du réseau hexagonal compact du titane  $\alpha$  et entraîne une modification des paramètres de la maille cristalline

(solution d'insertion ordonnée ou surstructure). Il en résulte une diminution du nombre de plans de glissement et le métal est moins ductile à température ambiante. Ce durcissement est mis en évidence par un test de traction.

- Le carbone et l'azote, éléments alphas ont une influence identique à celle de l'oxygène. La présence de ces éléments conduit à la formation de carbures et de nitrures qui peuvent être à l'origine de phénomène d'écaillage lorsqu'ils précipitent dans les joints de grains [ASSOCIATION TITANE, 1995].

- L'hydrogène, élément bêtagène se dissout principalement dans la phase  $\beta$  conduisant même pour des faibles teneurs, à la formation d'hydrures lors du refroidissement. Ceci peut conduire à des fragilités [ADF, 2004a]. Une teneur en hydrogène de l'ordre de la centaine de ppm entraîne une diminution de la résistance aux chocs du titane [QUINQUIS, 1993].

C'est pourquoi toute manipulation nécessitant la fusion du métal (coulée, soudures) doit se faire sous vide ou sous argon, pour ne pas entraîner de fragilisation importante du titane [ADF, 2004a].

### **134 - Solutions solides de substitution**

Dans le cas des solutions solides de substitution, les atomes ou les molécules des substances dissoutes occupent un ou plusieurs sites du réseau cristallin. Le mouvement d'une espèce dissoute est alors accompagné du déplacement d'un atome ou d'une molécule du solvant. Les processus de diffusion sont beaucoup moins rapides que précédemment car ce mécanisme de diffusion met en jeu les lacunes présentes dans le réseau cristallin [MERCIER, 1999]. Les solutions solides de substitution se feront avec des éléments métalliques de rayon atomique voisin de celui du titane.

- L'aluminium, élément alpha, durcit la phase  $\alpha$  ; on constate une augmentation de la résistance et une baisse de la ductilité ; la résistance au fluage est améliorée. On limite à 7% (en poids) sa concentration dans les alliages.

- Le molybdène, améliore la résistance, la ductilité et le fluage à moyenne température. Il augmente aussi la tenue à l'oxydation.

- Le vanadium, élément bêtagène isomorphe, améliore la ductilité, mais baisse la résistance à l'oxydation.

- Le fer, élément bêtagène eutectoïde, améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température ; il baisse considérablement transus  $\beta$  et permet de travailler à température plus basse [ADF, 2004a].

## 135 – Les 3 types d'alliage de titane

### *1351 - Les alliages $\alpha$*

Ils sont résistants et présentent une bonne aptitude à la coulée [ADF, 2004a].

### *1352 - Les alliages $\beta$*

Ils sont sensibles aux traitements thermiques, se soudent et s'usinent facilement. Le renforcement s'obtient soit par solution solide des éléments bétagènes, soit par la précipitation d'une seconde phase de petit volume (<5%) par traitement thermique. [ADF, 2004a]

L'utilisation d'alliages a pour but d'améliorer le comportement mécanique, mais pas au détriment de la résistance à la corrosion, de l'allongement ou de la coulabilité. Or il apparaît que l'une ou l'autre de ces propriétés est altérée dès que l'on associe un élément au titane pur.

### *1353 - Les alliages biphasés $\alpha$ - $\beta$ .*

Dans ce cas les éléments d'addition appartiennent aux deux familles de stabilisants. Ces alliages présentent un compromis entre les propriétés des deux structures. Ils se caractérisent par une structure d'équilibre à deux phases. Ces alliages mixtes sont les plus résistants mécaniquement. [QUINQUIS, 1993]

L'un des plus importants et le plus couramment utilisé (plus de 50% du tonnage mondial d'alliages à base de titane [KUPHASAK, 2001] est le TiAl6V4, alliage qui contient 6% d'aluminium comme stabilisant alpha, 4% de vanadium comme stabilisant bêta : c'est l'alliage le plus couramment utilisé en implantologie, mais également dans d'autres domaines industriels comme l'aérospatial et les prothèses médicales (hanche, genou, épaule, mâchoires, doigts...). En effet ses performances sont améliorées par rapport au métal pur. Le TiAl6V4 possède en effet un faible module d'élasticité et des qualités de résistance à la traction et à la fatigue très intéressantes dans le domaine biomédical [KUPHASAK, 2001]. Cet alliage est biocompatible mais des recherches son en cours pour trouver des alliages à base de titane avec une biocompatibilité améliorée par l'absence de vanadium (ex : Ti-5Al-2,5Fe, Ti-5Al-3Mo-4Zr...).

## **14 - Propriétés physiques du titane non allié**

### **141 - Numéro atomique**

Le numéro atomique du titane au sein de la classification de *Mendeleïev* est le 22 [ADF, 2004a].

### **142 - Densité ou Masse spécifique**

La densité du titane est de  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , ce qui est une des valeurs les plus basses des métaux employés en dentisterie (tableau III). Elle est deux fois plus faible que celle des alliages chrome-cobalt. A volume égal, la masse des éléments prothétiques en titane est pratiquement deux fois moindre que ceux réalisés en alliage nickel-chrome ou chrome-cobalt et environ quatre fois moindre que ceux réalisés en alliage basé or [ADF, 2004a]. Cette propriété est notamment appréciable en prothèse amovible mais pose des problèmes lors de la coulée du titane [DEGORCE, 1994a].

### **143 - Point de fusion du titane**

Les valeurs de point de fusion du titane s'étendent de  $1660^\circ\text{C}$  à  $1720^\circ\text{C}$ , selon le degré de pureté du titane. Ce point de fusion élevé (tableau III) le classe dans la série des matériaux réfractaires et implique des méthodes de fusion rapide (arc ou induction) sous vide ou en atmosphère neutre. [QUINQUIS, 1993]

Le point d'ébullition du titane s'élève à  $3620^\circ\text{C}$  [QUINQUIS, 1993].

## 144 - Coefficient de dilatation thermique

Il correspond au changement relatif de volume d'un matériau lorsque l'on fait varier la température.

Pour le titane, il est particulièrement faible :  $9,7 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$  (tableau III). Ce coefficient est très proche de celui de la dent [QUINQUIS, 1993]. Il est à prendre en compte pour la réalisation de céramiques sur armature en titane. En effet, son coefficient de dilatation thermique (tableau II) est inférieur à celui des céramiques traditionnelles ( $14 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ ) d'où des problèmes de liaison métal-céramique [PIERRE, 2002]. Cette particularité impose l'utilisation de céramiques particulières à basse température de fusion.

**Tableau II – Coefficient de dilatation thermique du titane et comparaison avec d'autres matériaux**  
[ADF, 2004a].

<b>Matériaux</b>	<b>Coefficient de dilatation thermique (<math>10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}</math>)</b>
Or	14,3
Dentine	8,4
Email	11,2
Titane commercialement pur	9,7

## 145 - Conductibilité thermique

Elle est de  $0,045 \text{ cal/cm}^2/\text{°C/cm}$ , ce qui représente une valeur assez faible comparativement aux autres métaux purs [PIERRE, 2002]. Cette dernière valeur est inférieure à celle des alliages d'or mais supérieure à celle des alliages Co-Cr et Ni-Cr, utilisés en prothèse. Face aux variations de température buccale, le titane a donc un bon comportement et rend le port des prothèses confortable pour les patients [DEGORCE, 1994a].

Tableau III - Propriétés physiques comparatives entre le titane et d'autres métaux [QUINQUIS, 1993].

Propriétés physiques	Masse spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (°C)	Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	Conductibilité thermique (Cal/cm <sup>2</sup> /s/°C/cm)	Point d'ébullition (°C)
Titane	4,51	1720	9,7	0,04	3620
Aluminium	2,71	659	23,9	0,53	2060
Or	19,30	1063	14,2	0,71	2970
Argent	10,50	961	19,6	1,00	2210
Cuivre	8,94	1083	17,1	0,94	2600
Fer	7,87	1539	12,0	0,18	2740
Nickel	8,90	1455	13,0	0,22	2730
Cobalt	8,90	1492	12,3	0,16	2900
Chrome	7,19	1903	6,6	0,16	2500
Palladium	12,00	1554	11,8	0,17	4000
Platine	21,45	1796	8,9	0,17	4410

### 146 - Magnétisme

La susceptibilité magnétique du titane est si faible qu'il est considéré comme un métal amagnétique. Cette propriété lui vaut une utilisation dans la géophysique, la réalisation de connexions électriques, ou de supports et électrodes de tubes électroniques. Par ailleurs, son amagnétisme permet au titane de ne pas provoquer d'artéfact lors d'un examen d'imagerie par résonance magnétique [DEGORCE, 1994a] [PIERRE, 2002].

## **15 - Propriétés mécaniques**

### **151 – Résistance à la rupture et limite d'élasticité**

Le titane présente de bonnes propriétés mécaniques (tableau IV), notamment en traction, comme le suggèrent ses valeurs de résistance à la rupture (750 à 900 MPa après coulée) et limite d'élasticité (750 MPa avant coulée), parmi les plus hautes des métaux utilisés en odontologie [QUINQUIS, 1993] [ADF, 2004a].

### **152 - Module d'élasticité**

Le module d'élasticité ou module d'Young du titane est assez faible à température ambiante (20°C) : 110 GPa [QUINQUIS, 1993]. Il est proche de celui des alliages d'or et de moitié inférieur à celui des alliages en Cr-Co et Ni-Cr. Il diminue avec l'élévation de température. [ADF, 2004a].

### **153 – Allongement**

Le coefficient d'allongement du titane non allié après coulée varie de 15 à 20%, ce qui traduit une très bonne ductilité de ce métal [QUINQUIS, 1993]. Cette propriété s'avère intéressante pour la confection de crochets mais aussi favorise le brunissage et la finition des joints en prothèse fixée.

### **154 – Dureté**

La dureté Vickers du titane passe de 60 à 135 VHN avant coulée, à 190 à 240 VHN après coulée [QUINQUIS, 1993]. Cette dernière reste inférieure à la dureté amellaire ainsi les restaurations dentaires en titane ne devraient pas entraîner l'usure des dents antagonistes. La dureté du titane est comparable à celle des alliages précieux base or mais reste inférieure à celle des alliages non précieux (210 à 465 HVN) [ADF, 2004a].

**Tableau IV – Récapitulatif des principales propriétés mécaniques du titane pur**  
[QUINQUIS, 1993].

<b>Résistance à la rupture</b>	avant coulée	800 MPa
	après coulée	750 à 900 MPa
<b>Limite d'élasticité</b>	avant coulée	750 MPa
<b>Module d'élasticité</b>	avant coulée	110 GPa
<b>Allongement</b>	après coulée	15 – 20 %
<b>Dureté</b>	avant coulée	60 à 135 VHN
	après coulée	190 à 240 VHN

Notons que les propriétés mécaniques du titane non allié varient selon son degré de pureté et selon ses morphologies microstructurales [ADF, 2004a] .

## **16 - Propriétés chimiques**

La résistance à la corrosion du titane est élevée, elle est favorisée par la présence d'une couche superficielle d'oxydes. En effet le titane est très réactif, extrêmement oxydable. Cet état de fait assure, paradoxalement, la résistance à l'attaque par les milieux biologiques environnants [QUINQUIS, 1993]. Cependant cette couche d'oxydation peut être endommagée dans certaines conditions que nous nous attacherons à décrire dans une troisième partie.

## **17 - Propriétés biologiques**

### **171 – Biocompatibilité**

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles, avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. Il n'a aucune toxicité. Cela est dû en premier lieu à sa couche d'oxyde ou film de passivation. En effet, il confère au titane une grande qualité dans ses rapports avec les tissus vivants adjacents et notamment une très bonne hémocompatibilité. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses. Enfin, la faible

conductivité thermique du titane protège plus longtemps les éléments internes d'une élévation de température [WIKIPEDIA, *encyclopédie en ligne*].

Par ailleurs, il est intéressant de signaler que le titane est neutre au goût et ne provoque pas de réaction allergique [WIKIPEDIA, *encyclopédie en ligne*].

## **18 - Mise en œuvre du titane au laboratoire**

Actuellement, on peut dénombrer une vingtaine de systèmes différents de mise en forme du titane. Tous ces systèmes utilisent trois grands principes de mise en forme : la coulée, l'usinage, l'électroérosion.

### **181 - La coulée du titane**

La mise en forme du titane par la technique de coulée à cire perdue est un moyen adéquat pour les réalisations de pièces prothétiques, mais se heurte à des difficultés liées aux propriétés de ce métal :

- La température de fusion élevée, peut entraîner la dégradation des revêtements compensateurs et des creusets de fusion.
- La forte réactivité chimique à haute température avec les éléments légers (O, C, N) constituant les creusets et moules. Il peut donc se produire une réaction entre le titane en fusion et le revêtement. Les composants de ce dernier peuvent s'introduire dans la pièce de coulée, la polluer et être à l'origine de défauts et fissures dans la couche superficielle qui est rendue fragile. Cette couche superficielle polluée a été appelée « alpha-case » par l'industrie du titane et constitue un des facteurs les plus importants à contrôler dans l'élaboration d'un procédé fiable.
- La faible densité du titane réduit beaucoup la chasse du métal fondu dans le moule et nécessite des pressions d'injection importantes lors de la coulée pour qu'elle soit complète et précise [MEYER, 1993].

Pour tenter de résoudre ces problèmes, diverses solutions sont proposées, qui font appel à des techniques particulières pour la mise en revêtement, la fusion, l'injection dans le moule [PAESSLER, 1991]. La question des revêtements sera reprise plus loin. Pour ce

qui est de la fusion, deux techniques peuvent être utilisées : l'arc électrique et l'induction. Pour l'injection et la coulée, on distingue principalement deux groupes de systèmes : les systèmes statiques à pression-aspiration, et les systèmes rotatifs.

### 1811 - Systèmes statiques pression-aspiration

Ces systèmes sont constitués de deux chambres superposées, dont l'une sert pour la fusion, et l'autre, contenant le moule se trouve juste en dessous. Un passage relie les deux chambres, juste au dessus du moule qui, bien plaqué contre cette ouverture, assure le joint plus ou moins étanche entre les deux chambres. L'air contenu dans l'ensemble est tout d'abord évacué, puis un flux d'argon est injecté dans la chambre de fusion alors que la chambre de coulée est mise sous vide. L'arc électrique est amorcé et la fusion s'effectue rapidement. Quand le plot de titane est fondu, le creuset est basculé et le métal en fusion s'écoule dans le moule par gravité et sous l'effet conjugué de la pression d'argon dans la chambre supérieure et de la dépression entretenue dans la chambre inférieure [MEYER, 1993].

Le premier système de ce genre a été commercialisé par la firme japonaise Iwatani, sous le nom de Castmatic® ; il a ensuite été adopté par la firme Yoshida, puis en Europe par la firme Dentaurum sous le nom de Rematitan®. Dans le système Cyclarc® (Morita), l'arc tourne sous l'effet d'un champ magnétique ce qui permet un meilleur échauffement du plot en titane. Il existe d'autres systèmes du genre tels que Autocast® (GC), Vulcan-T® (Shofu) [MEYER, 1993].

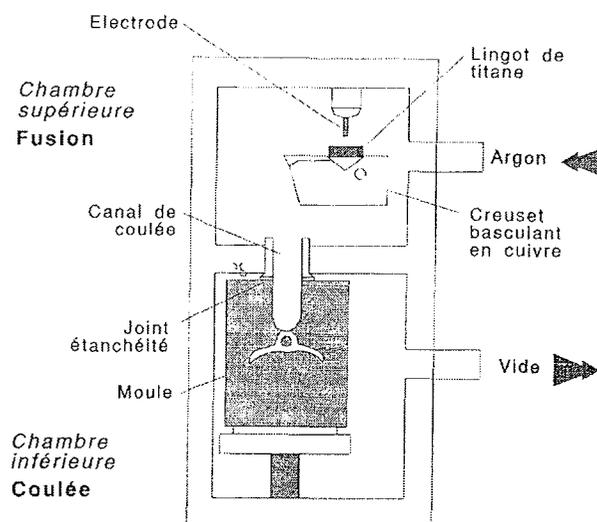


Figure 2– Schéma d'une machine statique à pression-aspiration (d'après le système Cyclarc de Morita) [MEYER, 1993].

La faible densité du titane apparaissant comme un handicap dans les systèmes statiques, des systèmes d'injection par centrifugation ont également été mis au point.

Le premier modèle de ce type a été proposé par Ohara sous le nom de Titaniumer (Tanaka). Il s'agit d'une fronde rétractile placée verticalement avec un dispositif de fusion à l'arc et un vide partiel dans la version améliorée Titaniumer VF®. Le système Ticast Super-R (Kobelco) est caractérisée par une fusion à l'arc dans un creuset de graphite, puis le métal fondu est versé dans un moule, à température ambiante, tournant à 3000 t/mn ; fusion et injection s'effectuent sous une pression de 260 Torr. Pour diminuer la porosité interne apparaissant parfois, des tiges de coulée spécifiques ont été développées [MEYER, 1993].

Les systèmes Vacutherm® (Linn), Centrivac® (Kowa) et Titadent® (Erssem) combinent une fusion par induction et une coulée centrifuge [MEYER, 1993].

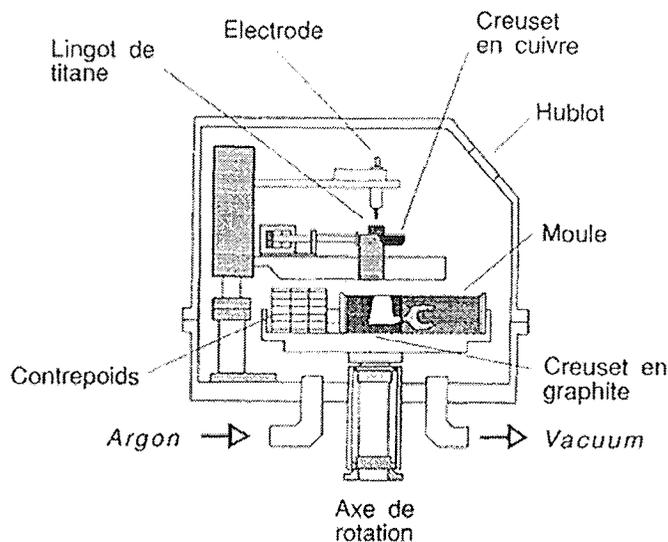


Figure 3 – Schéma d'une machine à fusion à l'arc et injection centrifuge (d'après le système Ticast Super R de Kobelco/Selec) [MEYER, 1993].

### *1813 - Les revêtements pour le titane*

Le revêtement est, après la machine, le second élément capital pour la réussite d'une coulée de titane. Il doit répondre aux impératifs suivants [MEYER, 1993] :

- absence de réaction avec le titane en fusion
- contrôle de l'expansion pour garantir l'exactitude des dimensions de la pièce coulée
- qualités de surface assurant un écoulement adéquat du métal fondu
- perméabilité gazeuse assurant une évacuation satisfaisante des gaz chassés par le flot de métal lors du remplissage du moule.

Les revêtements classiques sont mal adaptés, notamment à cause de la silice qui réagit avec le titane à l'état liquide. Les revêtements de type MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réagissent peu avec le titane et donnent la meilleure compensation de retrait.

### *1814 - Les traitements thermiques*

Ils désignent un ensemble d'opérations effectuées sur des pièces métalliques après la coulée, qui comprend un chauffage suivi d'un maintien à une température fixe, puis d'un refroidissement plus ou moins rapide jusqu'à la température ambiante.

Les traitements thermiques de base comprennent l'homogénéisation et le recuit à basse température. Ils sont effectués sur pièces ou lingots à l'état brut de coulée pour améliorer l'homogénéisation de la structure et pour chercher l'état d'équilibre.

Les traitements thermiques secondaires incluent la trempe, le revenu et le durcissement structural. Ils sont orientés vers les applications et permettent d'améliorer la résistance à la déformation, au choc, à l'usure ou à l'abrasion. [ROCHER, 2004]

### *1815 - Les problèmes liés à la coulée*

La coulée du titane crée un ensemble de problèmes parfaitement décrits par Kazuo Ida. Il a ainsi défini trois domaines dans lesquels il convenait de porter plus particulièrement son attention [MEYER, 1993] :

- Les coulées incomplètes. Pour augmenter la coulabilité il faut des tiges de coulée d'un diamètre élevé, une pression de coulée élevée, une aspiration, des événements, une température de moule élevée, une maquette en cire épaisse.

- Les porosités internes. Pour diminuer les porosités il faut une faible pression de coulée, une très bonne herméticité, l'absence d'aspiration, l'absence d'évents, une faible perméabilité du revêtement.

- La rugosité superficielle. Pour diminuer la rugosité il faut un revêtement peu réactif, une température de moule plutôt basse, des maquettes de cire de faible épaisseur.

Les contradictions dans ces recommandations mettent bien en évidence les difficultés qui restent associées à la coulée du titane.

Pour pallier aux difficultés inhérentes à la coulée, d'autres procédés de mise en forme du titane ont été mis au point.

### **182 – Mise en forme par déformation**

La mise en forme par déformation du titane à chaud ou à froid est une technique qui utilise la superélasticité du titane. Ce procédé est essentiellement utilisé dans l'industrie aérospatiale, néanmoins il en existe une application en odontologie : la réalisation de bases pour les prothèses amovibles complètes. Ainsi, la firme Sankin au Japon a commercialisé un procédé qui permet de mettre en forme de fines plaques de Ti-6Al-4V. Les modèles issus d'empreintes sont préparés avec un revêtement et le tout est placé dans une enceinte sous flux d'argon. La température y est portée à 950°C en une heure. Ceci permet à l'alliage de venir se plaquer sur le modèle avec une adaptabilité présentant des écarts inférieurs à 0,1 mm, soit une valeur plus favorable de que ce que l'on obtient par coulée d'une plaque en alliage Co-Cr conventionnel.

Par ailleurs une méthode originale de mise en forme par déformation électromagnétique à froid a également été adaptée à l'odontologie, toujours pour la réalisation de bases pour les prothèses amovibles complètes maxillaires. Le procédé consiste à placer une plaque de titane pur très mince (0,3mm d'épaisseur) sur un duplicata en résine synthétique du modèle de travail. L'ensemble est introduit dans une enceinte évacuable placée contre une bobine électrique. En faisant passer un courant au centre de la bobine, une pression magnétique est obtenue, ce qui crée instantanément un travail de déformation permettant le placage de titane sur le modèle. [MEYER, 1993]

Compte tenu du matériel nécessaire pour ces techniques, aucune ne peut être pratiquée de manière simple et courante en odontologie.

## 183 - L'électro-érosion

Egalement appelé électro-soustraction, l'électro-érosion est une méthode d'usinage non conventionnelle basée sur un phénomène d'enlèvement de matière à partir de matières forgées [DEGORCE, 1994b]. L'électro-érosion consiste à créer, dans un milieu liquide favorable, une série d'étincelles électriques entre une électrode d'une forme spécifique et la pièce à usiner. Ces étincelles arrachent de petites quantités de matière et permettent ainsi de réaliser des usinages sans copeaux et sans les limitations propres aux instruments de coupe rotatifs ou linéaires. C'est la forme de l'électrode d'attaque qui définit la forme obtenue par usinage. Le lingot de titane est considéré comme l'électrode positive et l'outil comme l'électrode négative. On distingue deux variantes principales [MEYER, 1993] :

- l'usinage par pénétration d'une électrode d'attaque de la forme désirée (« ram-type »)
- l'usinage par découpage au moyen d'un fil. La forme de la découpe est alors obtenue par déplacement de la pièce à usiner, ou par déplacement du fil-électrode.

L'usinage par pénétration a été appliqué sous une forme commercialisée par Krupp dès 1989, sans connaître toutefois un réel succès, notamment à cause de la lourdeur des équipements nécessaires. Parallèlement deux procédés d'usinage par électro-érosion de l'intrados de couronnes à l'aide d'électrodes en graphite préparées par usinage mécanique sont développés en Scandinavie (système Procera® de Nobelpharma) et au Japon. Dans les deux cas, la forme de l'intrados à réaliser est définie par mesure de la forme du moignon : procédé par palpement mécanique en Scandinavie, ou par mesure laser tridimensionnelle au Japon. La forme du moignon est ensuite reproduite en graphite, par usinage mécanique, afin de préparer l'électrode qui servira à l'usinage par électro-érosion. L'extrados de la couronne est obtenu par différents procédés : utilisation de préformes en titane dans lesquelles on usine l'intrados, usinage mécanique à commande numérique, ou encore électro-érosion. [MEYER, 1993]

Le système de découpage à fil par électro-érosion a été préconisé pour l'usinage d'attaches en titane [BURDAIRON, 1993]. En effet il est possible de réaliser des pièces d'une grande complexité grâce à un dispositif élaboré de commande numérique du plateau de travail supportant la pièce de titane à découper [MEYER, 1993].

La combinaison des deux techniques (« ram type » et fil) est également possible et a été appliquée à la réalisation d'une prothèse partielle adjointe, formée de couronnes en titane avec

des zones de rétention usinées par électro-érosion, supportant des attachements usinés par découpage à fil et reliés par des éléments de jonction au niveau du palais également réalisés par découpage en électro-érosion. Bien que peu conventionnelle du point de vue clinique, cette réalisation avait principalement pour but de démontrer les potentialités de l'électro-érosion [MIYAZAKI, 1989].

### **184 - Les méthodes d'usinage mécanique direct**

L'usinage mécanique direct du titane présente un grand intérêt car le titane usiné ne subit aucune transformation structurale donc ses propriétés mécaniques restent inchangées [GUIGOU, 2003]. Cependant le titane est très difficile à usiner du fait de ses propriétés. Il est nécessaire de travailler à vitesse lente sous forte irrigation de refroidissement.

Les systèmes de conception et fabrication assistés par ordinateur (CFAO) se sont beaucoup développés ces dernières années. Le premier système du genre (Alldent®) à usiner le titane est présenté à Cologne en 1992. Son principe est le suivant : un modèle de moignon est analysé à l'aide d'un palpeur mécanique couplé à une acquisition informatisée des données ; un programme permet alors de définir la forme des extrados et de créer un programme de travail pour une machine d'usinage à commande numérique ; le programme est ensuite transmis à cette machine, qui travaille à partir de blocs de titane d'une taille correspondant à la pièce à réaliser. Depuis, de nombreux progrès ont été faits, notamment avec des systèmes comme Precident®, Pro 50® à scannage optique ou encore Everest®, système dont la fraiseuse numérique possède 5 axes de rotation. Au sein de la machine le plateau support des pièces à usiner tourne automatiquement pour améliorer le processus de fraisage, ainsi aucune opération de fraisage n'est géométriquement trop complexe pour le système [KAVO, *site internet*]. Les machines à fraiser se trouvent sur place, dans chaque laboratoire (Precident®, Everest®), ou les informations numériques sont envoyées à distance, là où se trouve la machine à usiner (Pro 50®, Procera®). Les procédés CFAO permettent désormais de contrôler et de régler un certain nombre de paramètres, comme la gestion de l'épaisseur de l'espaceur, de façon homogène ou la visualisation et la numérisation des contacts avec l'arcade antagoniste (Pro 50 ®) [GUIGOU, 2003].

Les techniques CFAO ont l'avantage d'être précises et reproductibles, cependant elles sont mises en œuvre par des logiciels très complexes, dont l'utilisation doit être bien maîtrisée. Elles permettent de réaliser des éléments de prothèse fixée, mais pas de prothèse amovible.

## **185 - Complément de la mise en forme : les techniques d'assemblage**

L'élaboration de pièces prothétiques en titane, leur réparation ou modification nécessitent souvent l'assemblage de plusieurs éléments. Or, les techniques traditionnelles de soudage ou brasage ne sont pas applicables au titane, à cause des fortes oxydations provoquées par le chauffage des pièces à joindre et par la fusion du métal d'apport. C'est pourquoi des méthodes plus spécifiques doivent être utilisées comme le soudage par laser, le soudage au micro-plasma, et le brasage à l'infra-rouge. [MEYER, 1993]

## **19 - Indications du titane en odontologie**

Les caractéristiques essentielles du titane (inertie chimique, biocompatibilité, résistance mécanique élevée et faible densité) assurent au titane un place de choix pour les applications biomédicales. Cependant la faible densité, l'affinité élevée pour l'oxygène à haute température, et une température de fusion élevée représentent trois obstacles importants dans le développement d'une technique de coulée d'une simplicité équivalente à celle utilisée couramment pour les alliages dentaires traditionnels.

### **191 - En prothèse**

Aujourd'hui la confection d'éléments prothétiques en titane est principalement réalisée par le biais de deux techniques : le titane coulé et le titane usiné par procédé CFAO.

#### *1911 - En prothèse fixée*

A l'heure actuelle, la réalisation d'éléments de prothèse fixée en titane ou en alliage de titane permet l'obtention de résultats très intéressants et comparables aux autres types d'alliages dentaires. Les exigences cliniques pour les restaurations en titane comprennent principalement le respect des dimensions du modèle et l'aptitude au recouvrement par un matériau esthétique, de préférence céramique. [GUIGOU, 2003]

Pour la précision des coulées, la qualité d'adaptation des pièces coulées en titane est intermédiaire entre les alliages Pd-Ag-Au et les alliages NiCr. Cette qualité d'adaptation est

très dépendante du revêtement. Dans l'ensemble, de bons résultats sont obtenus si la technique de coulée est bien maîtrisée et rigoureusement appliquée, mais avec des tolérances très faibles. Cette technique garde l'exclusivité pour la réalisation d'éléments de prothèse amovible. [GUIGOU, 2003]

L'utilisation de tenons radiculaires en titane et leur incorporation dans les faux moignons constitue un point d'intérêt spécifique [MEYER, 1993]. Mais l'une des grandes applications du titane en prothèse fixée réside dans les suprastructures implantaires sur implants étant donné que les implants sont eux-mêmes en titane, ce qui permet de réaliser des restaurations monométalliques, en évitant de ce fait, les risques de corrosion galvanique (cf. parties 3212 et 34). La rigueur de la réalisation de ces suprastructures sera plus que jamais indispensable car l'adaptation de ces pièces sur les implants doit être irréprochable. Les progrès réalisés dans les techniques CFAO apportent cette précision indispensable à la prothèse sur implants. Les procédés CFAO deviennent également très utile pour la confection de couronnes et d'armatures de petite et moyenne étendue.

Enfin, les fabricants de céramiques se sont adaptés aux problèmes posés par la technique métallo-céramique à base de titane. En effet, des céramiques à très basse fusion (autour de 600°C), avec des coefficients de dilatation proches de celui du titane, ont été mises au point pour la liaison au titane.

### *1912 - En prothèse partielle amovible*

Concernant la réalisation de châssis de prothèse partielle amovible, les problèmes à résoudre sont ceux liés à la coulabilité et à l'apparition de porosités internes. La grande dimension des châssis et la variation dans l'épaisseur des divers éléments de ce châssis sont autant d'obstacles à un écoulement du métal en fusion. Une attention particulière doit être apportée au modelage de la cire et à la disposition des tiges et évènements de coulée. [MEYER, 1993]

Les propriétés mécaniques sont similaires aux alliages nobles mais les variations dimensionnelles ne sont pas uniformes dans les plans horizontal et vertical.

Étant donné les propriétés d'élasticité du titane et de ses alliages, les forces de rétentions des crochets sont du même ordre de grandeur que pour les alliages précieux, mais seulement la moitié de celles obtenues avec les alliages Co-Cr. [MEYER, 1993]

### *1913 - En prothèse amovible complète*

Le titane peut être utilisé pour la confection de plaques-bases de prothèse amovible complète au maxillaire. La résistance et la légèreté du titane apportent au patient un confort indéniable et le met en compétition avec la résine qui nécessite des épaisseurs de plaque assez importante pour pallier à leur fragilité. La neutralité au goût du titane favorise l'intégration de la prothèse par le patient, contrairement au goût métallique fréquemment rapporté par les sujets porteurs de prothèse d'un autre alliage. Ce confort s'associerait en plus à une meilleure perception des écarts thermiques des aliments, grâce à la faible conductibilité du titane. La présence de la couche d'oxydation superficielle du titane lui confère une excellente résistance à la corrosion. Cette stabilité est un avantage face à la biodégradation des résines. Le titane, à condition que son polissage soit parfaitement réalisé, confère à la prothèse une très bonne innocuité vis-à-vis des tissus mous environnants car la plaque dentaire y adhère moins facilement qu'aux résines qui deviennent poreuses en vieillissant. [GUIGOU, 2003]

Ainsi le titane présente un certain nombre d'avantages pour la prothèse amovible complète mais la précision de l'opérateur, et la santé des tissus mous lors de l'empreinte, est de rigueur car une prothèse en titane est nettement plus difficile à retoucher qu'une prothèse en résine et moins adaptable car elle ne permet pas de rebasage.

### *1914 - En prothèse maxillo-faciale*

Les prothèses maxillo-faciales sont particulièrement utiles pour les patients qui ont subi des chirurgies délabrantes suite à des cancers de la sphère orofaciale. La réhabilitation prothétique devra s'adapter aux situations cliniques les plus diverses et être évolutive, modifiable en fonction des éventuelles interventions chirurgicales secondaires. Les procédés mis en œuvre dans ce domaine dépendent de la présence ou non de dents résiduelles, de l'étendue de la perte de substance en tissus durs et mous. Lorsque des dents naturelles sont conservables, la réalisation de prothèses à châssis métallique trouve son indication. Le titane peut alors être utilisé pour sa légèreté. En effet les armatures en titane sont environ 40% plus légères que les armatures en chrome-cobalt, et 60% plus légères que celles en nickel-chrome. Il s'agit plus particulièrement de la réalisation d'obturateurs palatins, généralement volumineux, avec un poids en conséquence. [GUIGOU, 2003]

Récemment une équipe espagnole [RILO, 2002] a réalisé un protocole de confection d'un obturateur avec une armature en titane, associée à des résines photo-polymérisables de

faible densité, permettant de produire des obturateurs plus légers que ceux fabriqués avec les matériaux conventionnels. Le faible poids de tels obturateurs minimise le phénomène de bascule de la prothèse, et facilite les réglages et offre plus de confort aux patients.

## 192 - En endodontie

L'instrumentation nickel-titane en rotation continue représente une des évolutions endodontiques les plus intéressantes de ces dernières années. Mac Spadden est le premier à l'avoir proposé en 1993 à travers le système Quantec® 2000 ; depuis de nombreux autres systèmes ont été mis au point (Profile®, Hero Shaper®, Protaper®...).

Les instruments endodontiques en NiTi sont composés d'un alliage non équiatomique d'environ 44% de titane et de 56% de nickel en solution de phase martensitique de structure homogène à température ambiante. Dans certains alliages NiTi, un petit pourcentage de nickel (< 2%) peut être remplacé par du cobalt. [CLAISSE, 2000]

Le module élastique de l'alliage NiTi est quatre fois inférieur à celui de l'acier inoxydable, classiquement utilisé en endodontie. Les instruments endodontiques en NiTi sont donc quatre fois plus flexibles que les instruments en acier. De ce fait, les instruments en NiTi permettent de mieux respecter les trajectoires canalaires et évitent les problèmes rencontrés avec les instruments traditionnels en acier-inox (ex : tendance à redresser la courbure d'un canal avec des risques de déplacement du foramen et de perte d'homothétie de la préparation). Ainsi, les instruments utilisés selon une technique corono-apicale, améliorent le respect des impératifs biologiques et mécaniques de la préparation canalair. La superélasticité du NiTi lui permet de revenir à sa forme initiale sans subir aucune déformation, contrairement à l'acier inoxydable qui subit, pour une déformation équivalente, une modification de forme permanente. On est dans la cas de transformation martensitique induite par la contrainte. L'austénite est transformée en martensite durant la charge et revient à la forme austénite après cessation de la contrainte. D'ailleurs, l'élévation de température durant la stérilisation joue un rôle dans l'élimination des contraintes stockées dans l'instrument. [CLAISSE, 2000]

### 193 - En orthopédie dento-faciale

Autrefois le seul alliage couramment employé en orthopédie dento-faciale était l'acier. La variation des forces transmises aux dents était réalisée par la variation de section du fil orthodontique. L'apparition des alliages comportant du titane a révolutionné la discipline en permettant une orthodontie « à module d'élasticité variable », c'est-à-dire qu'il existe désormais une plus grande possibilité de choix d'élasticité pour un fil de même section [MARCHAL, 2002].

Au début des années 60, un alliage nickel-titane est développé par Buehler à effet de mémoire de forme après traitement thermique contrôlé. Cet alliage est nommé Nitinol®, acronyme de (Ni, Ti, Naval Ordnance Laboratory). Les arcs et fils en Nitinol® sont beaucoup utilisés en orthodontie [MEYER, 1993]. La mémoire de forme, qui correspond, à l'échelle macroscopique, à une déformation importante du matériau métallique, dans une configuration déterminée à l'avance, sous le seul effet d'une variation de température, c'est l'effet thermo-élastique. Sur un plan microstructural ce retour de l'alliage à une forme préalablement fixée résulte d'une transformation de phase à l'état solide de type martensitique. [MERCIER, 1999]

### 194 - En implantologie

La majeure partie des implants est actuellement réalisée en titane commercialement pur : un matériau de choix pour l'implantologie du fait de son excellente biocompatibilité et de ses qualités mécaniques suffisantes pour résister aux contraintes imposées par la fonction. Certaines firmes, pour obtenir une résistance mécanique plus élevée, utilisent le titane allié (TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub>) mais la libération de certains ions métalliques toxiques (Al, V) ne peut être totalement exclu. [DUBRUILLE, 2000]

Les céramiques bio-inertes sont également utilisées en implantologie et présentent l'avantage de ne pas libérer d'ions métalliques ; cependant leur relative fragilité demeure un inconvénient. La zircone, apparue plus récemment, remplace progressivement l'alumine en raison d'une résistance mécanique considérablement augmentée. [DUBRUILLE, 2000]

## 2 - LA CORROSION ET SES METHODES D'EVALUATION

Du point de vue économique, la corrosion est très coûteuse. Elle nécessite lors d'une utilisation longue, soit de surdimensionner les pièces, soit de prévoir un entretien régulier (inhibiteur de corrosion, peinture...). Dans tous les cas, il est primordial de suivre son évolution (exemple : Les bateaux à moteur doivent être soumis tous les 3 ans à une inspection technique). Le coût global des dégâts dus à la corrosion en France a été évalué à 450 euros / habitant et par an en 1985. Par ailleurs, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier mais affecte tous les métaux. [LANDOLT, 1993]

Ainsi le matériel et les nombreux alliages utilisés en odontologie peuvent être soumis à ce phénomène qu'il est important d'étudier pour mieux le comprendre et y faire face.

### 21 - Définitions

D'après le dictionnaire 'petit Robert', la corrosion est l'action de corroder, détruire lentement, progressivement, par une action chimique. La corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer.

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est *une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement*. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure ou érosion mécanique, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact. Un phénomène principalement mécanique où, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et de la protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à l'oxydation. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation

de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. Nous verrons plus loin que le film de passivation du titane a également un rôle protecteur. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet également, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante.

Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion : *la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.* Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau.  
[LANDOLT, 1993]

## **22 - Réaction d'oxydo-réduction**

A quelques exceptions près, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [LANDOLT, 1993] :

$$\text{métal} + \text{agent oxydant} \rightarrow \text{métal oxydé} + \text{agent réducteur}.$$

## **23 - Les différents types de corrosion**

Il existe différentes classifications des phénomènes de corrosion. Nous distinguerons la corrosion non aqueuse et la corrosion aqueuse qui nous intéressera plus particulièrement.

### **231 - Corrosion non aqueuse (ou sèche)**

La corrosion sèche se développe à haute température, où certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve : l'oxygène gazeux, les composés du soufre, l'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>) ou les halogènes. Dans ce cas il n'y a pas de passage de courant électrique. Ce type de corrosion se produisant en l'absence d'électrolyte, c'est-à-dire en l'absence d'un milieu conducteur, est nommée ainsi par opposition à la corrosion aqueuse. [LANDOLT, 1993]  
[TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

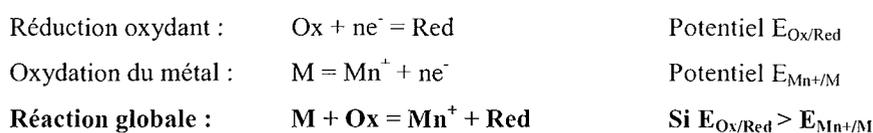
### Exemples de corrosion sèche:

- ternissement du laiton (tenons) par formation de sulfures
- décoloration des surfaces des coulées par l'oxydation
- oxydation des surfaces métalliques lors du soudage ou des traitements thermiques
- procédés travaillant à haute température (pots d'échappement, outils de mise en forme du verre, turbine aéronautique, réacteurs d'avions...)

## 232 - Corrosion aqueuse

Lorsqu'un métal est au contact de l'humidité, il se produit une corrosion d'origine électrochimique : c'est la corrosion aqueuse qui se produit notamment en bouche. Elle se développe à température ambiante et peut se révéler rapide et insidieuse. La salive représente un milieu électrolytique sous forme d'une solution aqueuse de matières minérales et organiques. Dans un tel milieu, la corrosion aqueuse résulte de l'association de deux réactions électrochimiques, d'oxydation d'un métal et de réduction d'un oxydant présent en solution. En corrosion aqueuse, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont les protons solvatés et l'oxygène dissous. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

Pour que cette réaction globale puisse se produire, la première condition, d'ordre thermodynamique, concerne les valeurs relatives des potentiels des deux systèmes en présence. Le potentiel correspondant à la réaction cathodique de réduction de l'oxydant doit être supérieur à celui de la réaction anodique d'oxydation du métal [STEINMETZ, 1995] :



Il existe de nombreuses formes de corrosion du fait de la complexité du système surface métallique-environnement dont le comportement dépend de nombreux facteurs [LANDOLT, 1993] :

- composition chimique et microstructure du métal,
- composition chimique de l'environnement,
- géométrie des systèmes,
- sollicitations mécaniques.

## 2321 - Corrosion généralisée

La corrosion généralisée est la plus répandue. Elle concerne toute la surface de l'objet exposé à l'environnement. Elle peut être uniforme ou galvanique. [LANDOLT, 1993]

### 23211 - Corrosion uniforme

La réaction d'oxydo-réduction est uniforme sur toute la surface du métal. On ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques (réduction de l'oxydant) des lieux anodiques (oxydation du métal). La surface entière du métal est simultanément anode et cathode. La corrosion uniforme ne fait intervenir qu'un seul métal [LANDOLT, 1993]. Elle se traduit par une perte de matière, une diminution d'épaisseur (par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface et par unité de temps). Elle ne conduit pas à la formation de produits de surface solides.

On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides, ce qui est régulièrement le cas des reconstructions métalliques présentes en bouche. Elle peut être réduite ou évitée par un choix convenable de matériau (métal noble comme l'or ou métal passivable comme le titane), la modification du milieu (pH, agent oxydant) ou par protection cathodique.

### 23212 - Corrosion galvanique

#### a) Historique

En 1789, le biologiste Galvani découvre ce phénomène en observant la contraction de muscles de grenouille lorsque ceux-ci sont à la fois en contact avec du fer et du cuivre. Volta reprend les travaux de Galvani et démontre à Napoléon Bonaparte, en 1801, le principe de la pile qui lui permet l'allumage d'une ampoule électrique. Il s'agit alors d'un empilement de disques de cuivre et zinc séparés par un buvard imprégné de vinaigre. A partir de ce moment on donnera le nom de « pile » à tout générateur électrochimique.

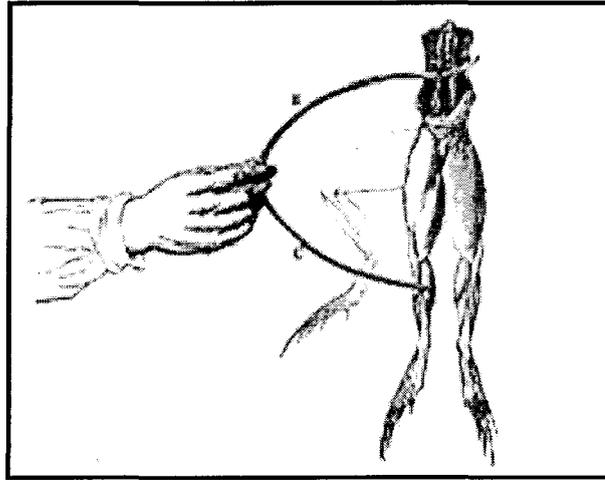
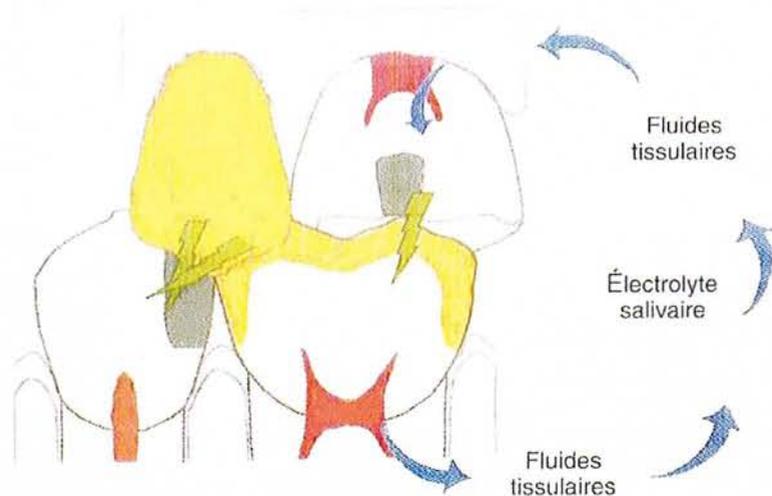


Figure 4 - Illustration des travaux de Galvani fin 18<sup>ème</sup> siècle. [GOOGLE, moteur de recherche]

#### b) Principe de la corrosion galvanique

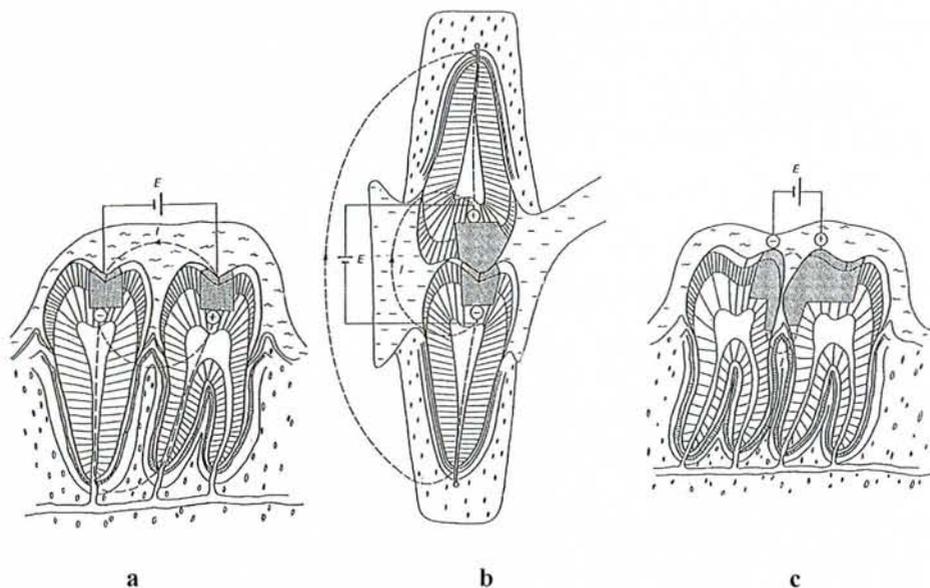
La corrosion galvanique est aussi appelée corrosion bimétallique car elle provient d'un contact électrique entre deux métaux de natures différentes immergés dans un électrolyte corrosif. Il y a formation d'une pile électrochimique. La corrosion s'intensifie sur le métal le moins noble (anode : potentiel redox le plus faible) alors qu'elle s'arrête sur le métal le plus noble (cathode : potentiel redox le plus élevé). Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Plus l'écart entre les potentiels respectifs des métaux en présence est grand, plus la corrosion est amplifiée, à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu [LANDOLT, 1993]. Le milieu, l'existence de films protecteurs (passivation), les contraintes mécaniques et le rapport des surfaces des métaux en contact influencent la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut se produire sur deux parties d'un même métal qui ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou d'un âge différent [TOUMELIN-CHEMLA, 1998].

Cette forme de corrosion est certainement l'une de celles dont les conditions sont le plus fréquemment réunies dans le milieu buccal : la présence de plusieurs alliages dans une même bouche est très fréquente. L'exemple clinique le plus évident relève du contact entre une restauration à l'amalgame (anode) et une couronne en or (cathode).



**Figure 5 – Corrosion galvanique par polymétallisme [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]**

Entre deux types de restaurations, le contact peut être permanent, intermittent, ou permis par la conduction ionique de la salive (figure 6). Nous verrons par la suite qu’il existe de la même manière des associations à éviter avec le titane.



**Figure 6 – Situations potentielles de corrosion galvanique en bouche :**

- a) Pas de corrosion galvanique si les restaurations ne sont pas en contact
- b) Corrosion galvanique possible s’il y a contact intermittent entre deux restaurations
- c) Corrosion galvanique possible si les restaurations sont en contact permanent

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. [LANDOLT, 1993].

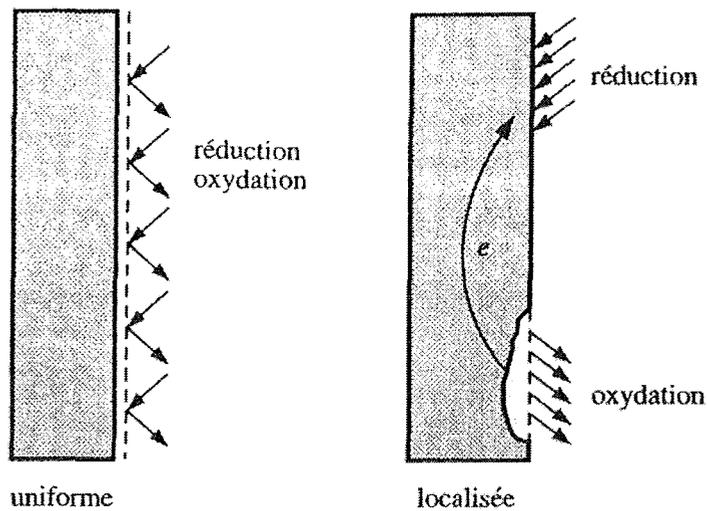
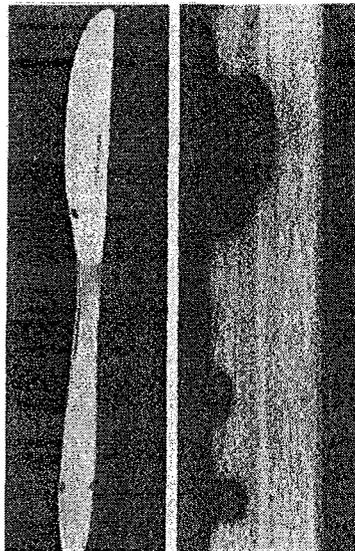


Figure 7 – Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal. [LANDOLT, 1993]

### 23221 - Corrosion par piqûres (pitting corrosion)

C'est la corrosion d'une surface métallique confinée à un point ou à une zone très réduite et qui prend la forme d'une cavité de quelques dizaines de micromètres (figure 8). Elle est produite par des anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde (acier inoxydable, titane). Elle peut être très rapide. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]



**Figure 8 – Exemple de corrosion par piqûre :**

- a) Piqûres de corrosion sur un couteau en acier inoxydable
- b) Coupe métallographique de piqûres

a)

b)

L'initiation des piqûres se fait par rupture mécanique (chocs, rayures,...) ou chimique (solution contenant des chlorures, hypochlorite...). Une fois le défaut crée dans la couche de passivation, la croissance des piqûres se fait par la mise en action d'une pile électrochimique (figure 9) :

- le fond de la piqûre est le siège de la réaction anodique,
- la surface de la pièce restée passive est le siège de la réaction cathodique.

Le processus de propagation de la piqûre est entretenu par le degré d'acidité que l'on rencontre au fond de la cavité. En effet, les ions chlorures créent un milieu favorable à la croissance de la piqûre et la réduction de l'agent oxydant produit des ions hydrogènes  $H^+$  qui diminuent le pH à l'intérieur de la piqûre jusqu'à 1,3-1,5 même si le pH de l'ensemble de la solution reste neutre. [ROCHAIX, 1996]

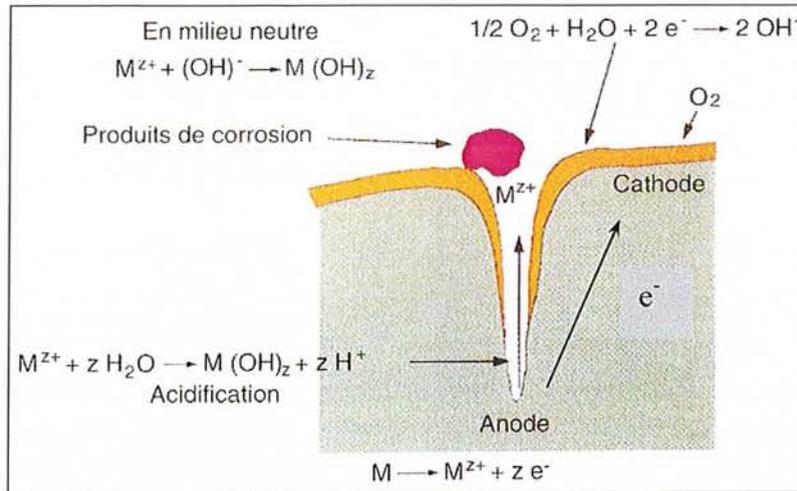


Figure 9 – Corrosion par piqûres. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

## 23222 - Corrosion par aération différentielle

### a) Cas général

Ce type de corrosion est induit par une dissymétrie de teneur en oxygène de la solution corrosive. La corrosion par aération différentielle peut, par exemple, se produire à cause de la différence de teneur en oxygène entre la partie supra-gingivale et la partie sous-gingivale d'une restauration coronaire (figure 10). Le métal se corrodera dans la région où l'électrolyte est déficitaire en oxygène dissous. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

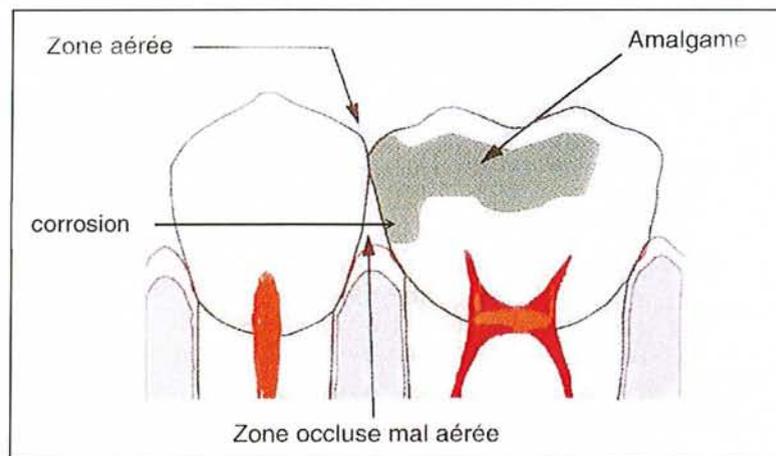


Figure 10 – Illustration de l'aération différentielle [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]



**Figure 11 – Vue clinique : aération différentielle créée par le dépôt de plaque bactérienne à la surface d'un amalgame, d'où le noircissement de la restauration. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]**

En général, on aura plutôt accumulation des effets de la corrosion par aération différentielle avec ceux d'une autre cause (corrosion galvanique, par piqûres...).

b) Variante : Corrosion caverneuse (crevice corrosion)

La corrosion caverneuse s'apparente aux phénomènes d'aération différentielle. Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène, confinés (figure 12).

Pratiquement toutes les restaurations dentaires métalliques créent de telles conditions géométriques, là où le métal vient en contact avec la dent elle-même, c'est-à-dire aux marges d'une couronne, d'un inlay ou d'un amalgame. Les constructions télescopiques ou les crochets des châssis de prothèse partielle amovible sont d'autres situations semblables. [LANDOLT, 1993]

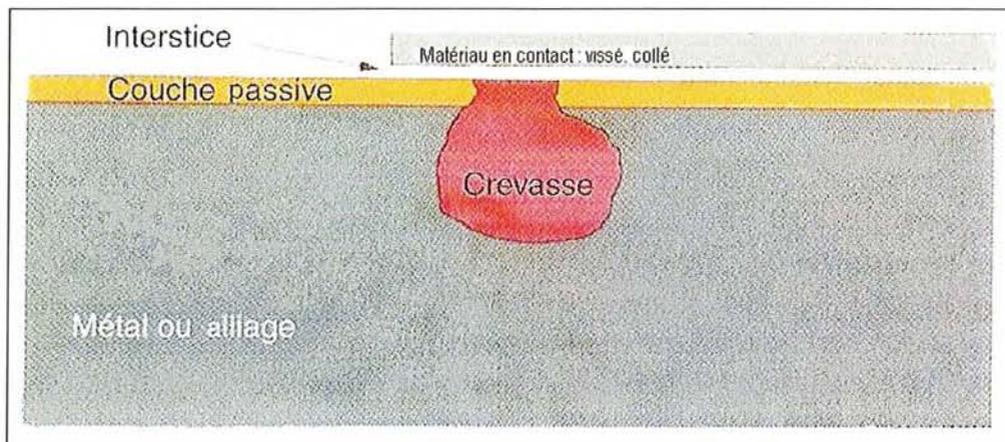


Figure 12 - Corrosion caverneuse ou par crevasse : phénomène de confinement. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

#### 23223 – Corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)

C'est une corrosion galvanique d'un type particulier puisqu'elle se produit au sein même d'un alliage. Elle est due à des différences importantes de potentiel de dissolution des phases constitutives d'un alliage. Elle se produit préférentiellement aux joints de grains et peut être due à la présence de précipités ou impuretés. Elle est peu fréquente dans les alliages dentaires. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

#### 23224 - Corrosion sélective (dealloying ou selective leaching)

C'est l'oxydation, la dissolution sélective, d'un des composants de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [ADF, 2004b] [LANDOLT, 1993].

#### 23225 - Corrosion-érosion (erosion corrosion)

Ce type de corrosion est dû à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide, situation non rencontrée en milieu buccal [LANDOLT, 1993].

La corrosion sous contrainte se produit lorsque l'action conjointe d'un environnement et de contraintes mécaniques conduit à la destruction par fissuration. Il s'agit principalement de contraintes de traction. L'amplitude de la contrainte, ou la durée d'application, influence le temps au bout duquel se produira la rupture [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]. L'initiation de ce type de corrosion peut être due à la rupture locale d'un film de passivation. Dans le cas des alliages de titane la corrosion sous contrainte est favorisée par le phénomène de fragilisation hydrogène. Ce gaz présent en solution peut infiltrer le réseau métallique et former des phases hydrures, au voisinage desquels la résistance aux chocs est diminuée et la propagation de fissure favorisée.

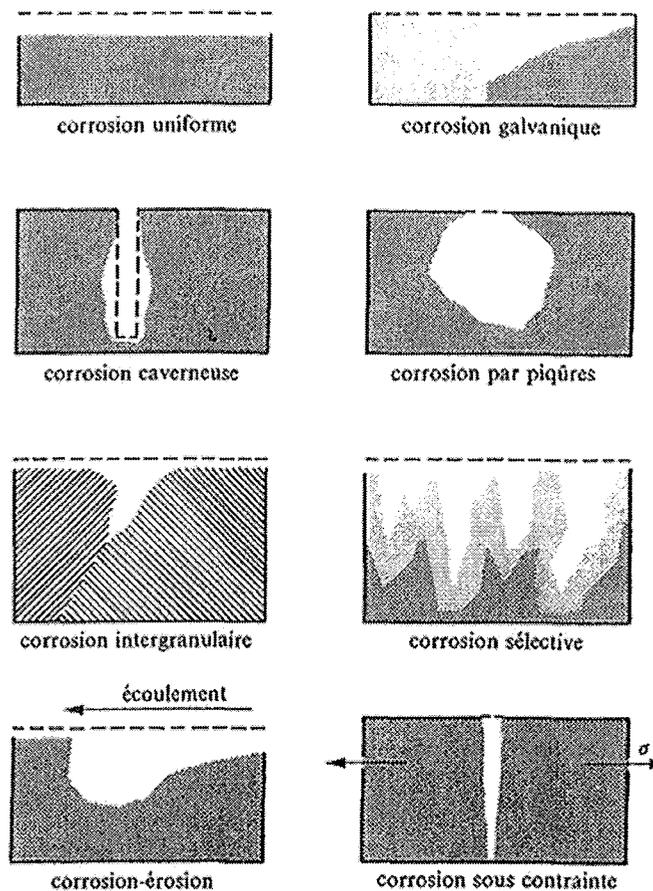
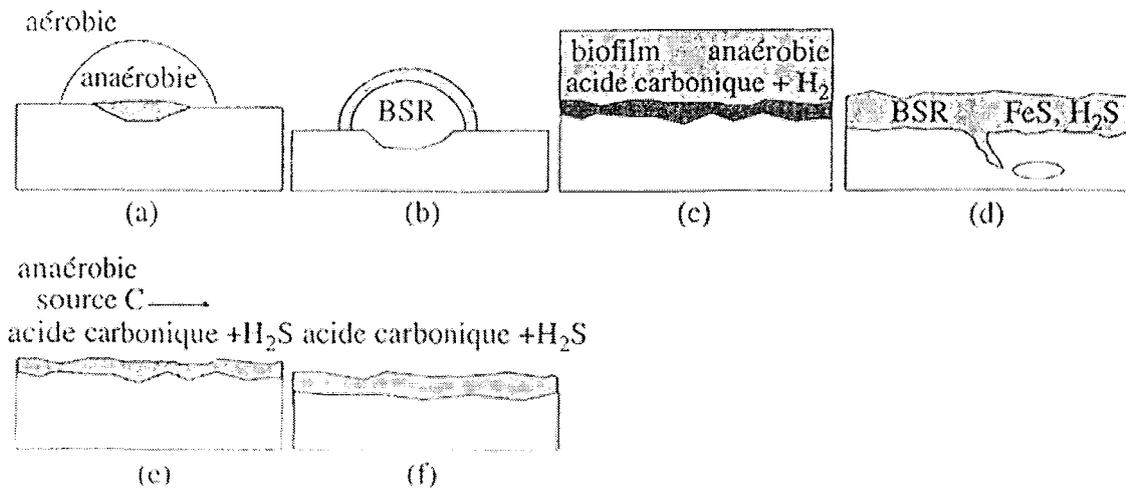


Figure 13 - Huit types de corrosion souvent rencontrés en pratique [LANDOLT, 1993].

La corrosion bactérienne (figure 14) rassemble tous les phénomènes de corrosion où les micro-organismes, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [CHANTEREAU, 1980].



**Figure 14 – Mécanismes de corrosion bactérienne :**

- (a) dommages localisés causés par des organismes aérobies ou réducteurs de sulfates ; (b) corrosion perforante par aération sous des tubercules microbiens ; (c) endommagement par sulfatoréduction ;
  - (d) corrosion perforante ou superficielles par des organismes réducteurs de sulfates, possibilité de fragilisation par de l'hydrogène (pores, fissures) ; (e) dommages causés par des micro-organismes fermenteurs, anaérobies facultatifs ; (f) corrosion perforante ou superficielle par des acides organiques ou des complexants.
- [SCHMIDT, 1999].

Il a été montré dans de nombreux domaines industriels que la corrosion bactérienne (ou biocorrosion) pouvait causer des dommages importants sur les structures métalliques. Il s'agit d'un enjeu économique majeur. Ces phénomènes de corrosion bactérienne ont été retrouvés, entre autres, dans les canalisations d'égouts, les installations portuaires maritimes et fluviales, les pipelines de l'industrie pétrolière [ZHU, 2003]. [MUTHUKUMAR, 2003], certains systèmes de refroidissement (à base de titane) ou échangeurs de centrale nucléaire [MORENO, 2004] [RAO, 2005].

Les microorganismes responsables sont aérobies ou anaérobies. Les plus impliquées sont les bactéries qui métabolisent le soufre et ses composés. Les plus virulentes sont les bactéries anaérobies sulfato-réductrices, qui utilisent le soufre VI comme agent oxydant pour

l'assimilation des matières organiques [SCHMIDT, 1999]. La réduction du sulfate est permise par des enzymes de type hydrogénase. Le chef de file des bactéries sulfato-réductrices est le genre *Desulfovibrio*. Celles-ci prospèrent dans des habitats tels que boues, fonds marins, sédiments de cours d'eau et de lacs pollués, dans des lagunes d'épuration et des digesteurs d'eaux d'égouts, ainsi que dans des sols gorgés d'eau. Ce n'est qu'après le développement d'un biofilm qui s'enrichit en bactéries sulfato-réductrices, surtout dans les zones d'eau stagnante, que l'activation des hydrogénases de ces bactéries anaérobies devient possible, car la quantité d'oxygène diminue sous l'épaisseur croissante du biofilm. Ce dernier tient donc un rôle spécifique dans les phénomènes de biocorrosion : il crée une interface particulièrement hétérogène entre le métal et la solution, à l'origine de sa dangerosité vis-à-vis des matériaux (création de « cellules » de concentration chimique, et en particulier, de zones d'aération différentielle). Les zones colonisées deviennent anaérobies et anodiques vis-à-vis des zones en contact avec le milieu aéré. Des piles de corrosion (figure 15) peuvent ainsi être constituées [DUPONT-MORRAL, 2004].

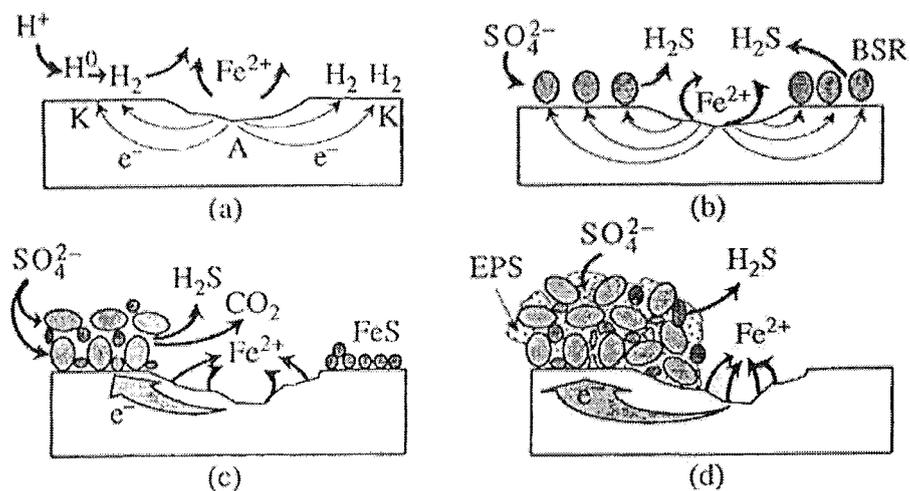


Figure 15 – Corrosion par des bactéries sulfato-réductrices :

- (a) pile locale, limitée par une dépolarisation à l'anode et à la cathode ;
- (b) colonie de bactéries sulfato-réductrices (BSR) ; la concentration en électrons augmente et du sulfate dépolarise l'anode ;
- (c) sécrétion de  $FeS$  dans le biofilm et à la surface du matériau ; le flux d'électrons croît ;
- (d) grande surface de cathode ; faible flux d'électrons ; corrosion perforante. [SCHMIDT, 1999]

Il est à noter que certaines espèces de bactéries sulfato-réductrices sont retrouvées en bouche et principalement dans les poches parodontales [VAN DER HOEVEN, 1995] [BOOPATHY, 2002]. Ainsi l'espèce *Bacteroides corrodens* a été identifiée en bouche depuis longtemps, et des études récentes [LANGENDIJK, 2001] [LOUBINOX, 2002] ont mis en évidence la présence

dans les poches parodontales de *Desulfovibrio fairfieldensis*. Les bactéries sulfato-réductrices trouvent dans la cavité buccale, le sulfate nécessaire à leur métabolisme. Il est issu en partie de l'alimentation, mais provient aussi de sources endogènes comme la fermentation des glycoprotéines salivaires (mucines) par les streptocoques oraux, le sulfate libre du fluide gingival, la libération de glycosaminoglycanes présents dans les protéoglycanes de la matrice extra-cellulaire des tissus de soutien [WILLIS, 1995].

Très peu d'études relatent les effets des microorganismes de la flore buccale sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires. Nous détaillerons ces études en troisième partie et exposerons nos travaux personnels à ce sujet en quatrième partie.

## **24 - Méthodes d'évaluation de la corrosion**

La corrosion étant un phénomène relativement lent et complexe, l'évaluation de ses tendances se fait souvent à l'aide de techniques de simulation, modélisation en laboratoire, notamment à l'aide de salives artificielles en ce qui concerne le milieu buccal. Rares sont les essais de corrosion d'alliages dentaires réalisées in vivo.

L'étude de la corrosion fait appel à de nombreuses techniques. On distinguera :

- les méthodes qualitatives, permettant de comprendre, interpréter, prévoir le comportement d'un matériau dans des conditions données, ou encore comparer le comportement de différents matériaux (ex : évaluation du ternissement, mesure du potentiel en circuit ouvert) ;
- les méthodes quantitatives, mesurant, directement ou indirectement, le degré effectif de dégradation du matériau testé dans des conditions données (ex : méthodes gravimétriques, mesure du courant et de la vitesse de corrosion).

### **241 - Examen visuel : évaluation du ternissement**

Le ternissement est défini comme une coloration de surface, ou même une légère perte ou altération du fini ou du poli de surface, généralement d'origine chimique.

L'évaluation de la résistance au ternissement consiste à immerger le matériau selon des cycles relativement longs dans des milieux favorables à la corrosion. L'observation des surfaces ternies peut se faire à l'œil nu, par appréciation du pouvoir réflecteur de la surface métallique,

à l'aide d'un microscope ou d'un spectrophotomètre [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]. Les alliages dentaires seront généralement plongés dans des solutions physiologiques (solution isotonique de NaCl, solution de Ringer) ou des solutions de salive artificielle.

## 242 - Méthodes gravimétriques

La réaction d'oxydation au niveau d'une surface métallique libère des ions en solution :  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ . Cela se traduit théoriquement par une perte de poids du métal oxydé, dont la simple pesée avant et après immersion dans un milieu corrosif devrait indiquer l'étendue de la dégradation, après calcul de la vitesse de corrosion selon la formule :

$$V_{\text{corr}} = \frac{K \Delta m}{A D t}$$

Avec :

- K = constante dépendante des unités choisies (ex : K = 8,76.104 si  $V_{\text{corr}}$  en mm/an)
- t = durée d'exposition (heures)
- A = surface exposée (cm<sup>2</sup>)
- $\Delta m$  = perte en poids (g)
- D = densité (g/cm<sup>3</sup>)

Cependant cette méthode n'est pas significative pour la corrosion des alliages dentaires. En effet ceux-ci s'oxydent très lentement donc les valeurs à mesurer sont trop faibles et les réactions avec le milieu sont complexes. Ainsi, les mesures peuvent être faussées par la réaction de cations formés lors de l'oxydation anodique avec des anions du milieu d'essai, aboutissant à la formation de composés insolubles adhérant à la surface du matériau [TOUMELIN-CHEMLA, 1998] [LANDOLT, 1993].

Nous verrons plus loin comment évaluer la perte en poids à partir de la mesure du courant de corrosion en utilisant la loi de Faraday.

## 243 - Méthodes électrochimiques

Pour mettre en œuvre ces méthodes d'évaluation de la corrosion on place différentes électrodes dans une cellule électrochimique contenant un électrolyte. La cellule électrochimique est de préférence thermostatée et les conditions d'oxygénation de l'électrolyte sont contrôlées par bullage gazeux. La plupart des expérimentations sont

effectuées dans des salives artificielles, telle la salive de Fusayama largement utilisée. Une norme AFNOR est également disponible dans ce domaine (tableau V). La solution de Ringer permettrait également de simuler correctement les conditions de corrosion in vivo. Certains auteurs préfèrent limiter la corrosivité de ce milieu en ayant recours à de simples solutions de chlorure de sodium, généralement à 10g/l, éventuellement additionnées d'hydrogénophosphate pour fixer le pH. [STEINMETZ, 1995]

**Tableau V - Comparaison des compositions entre la salive naturelle et deux salives artificielles : salive Fusayama modifiée par Meyer et salive AFNOR standard S90-701 [STEINMETZ, 1995]**

Constituants (mmol)	Salive naturelle	Salive Fusayama modifiée	Salive AFNOR
Cl <sup>-</sup>	25	18,4	130,5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	-	17,8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5	5	3,3
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,3	16	-
NH <sub>3</sub>	4	-	-
SCN <sup>-</sup>	2	-	3,4
CN <sup>-</sup>	0,001	-	-
HS <sup>-</sup>	0,07	0,02	-
Na <sup>+</sup>	20	12	134,16
K <sup>+</sup>	20	5,4	20,97
Ca <sup>2+</sup>	2	6,16	-
Protéines	2,7 g	-	-
pH	4-7	5	-

Il est important de rappeler que la connaissance de l'environnement électrochimique réel de la cavité buccale est limitée. Il existe donc diverses salives artificielles pour tester ce milieu. Elles permettent d'obtenir des données in vitro, dont l'interprétation reste hypothétique par rapport aux conditions in vivo

Un métal en situation de corrosion se place à un potentiel d'équilibre ou potentiel de corrosion  $E_{\text{Corr}}$  pour lequel aucun courant global  $I$  ne passe. Compte tenu du fait que le métal est attaqué, cette situation pour laquelle  $I = 0$  traduit en fait un équilibre entre deux valeurs algébriquement antagonistes de courant (figure 16) :

- le courant anodique qui décrit l'attaque du métal suivant  $M = M^{n+} + ne^-$  (réaction anodique de dissolution)
- le courant cathodique qui correspond à la réduction du ou des oxydants présents dans la solution suivant  $Ox + ne^- = Red$  (réaction cathodique). [ROCHAIX, 1996]

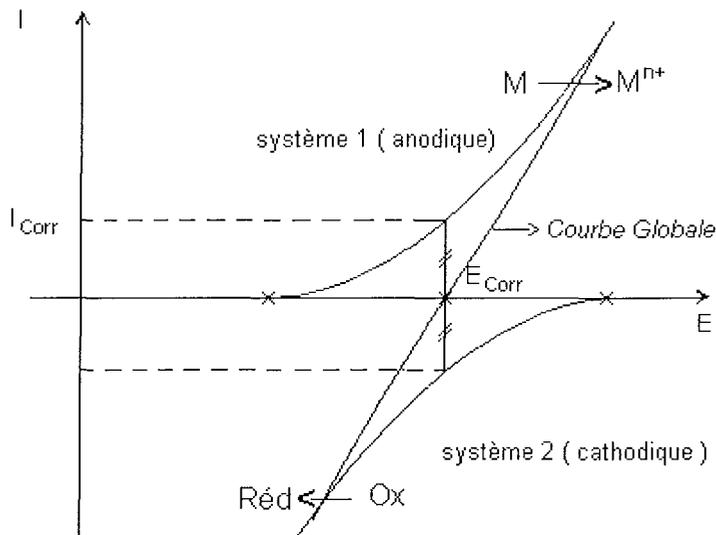


Figure 16- - Courbe intensité-potentiel représentant un métal en situation de corrosion. [MARCHAL, 1998]

Les méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion sont basées sur des perturbations plus ou moins importantes du système, qui conduisent à la connaissance des paramètres cinétiques de la réaction.

## 24321 - Mesure du potentiel de corrosion

Le potentiel auquel on se réfère est généralement le potentiel de repos, également appelé potentiel en circuit ouvert ou potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) ; c'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un milieu corrosif. C'est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

Le montage expérimental est simple (figure 17), on plonge en solution, dans une cellule électrochimique, l'électrode de travail (échantillon métallique à tester) et une électrode de référence (qui a un potentiel constant). Pour cette dernière une électrode au calomel saturée (ECS) est généralement employée. Le potentiel est enregistré par un voltmètre jusqu'à sa stabilisation. On obtient ainsi une courbe potentiel-temps ( $E = f(t)$ ) renseignant sur les changements se produisant à la surface de l'électrode. [ROCHAIX, 1996]

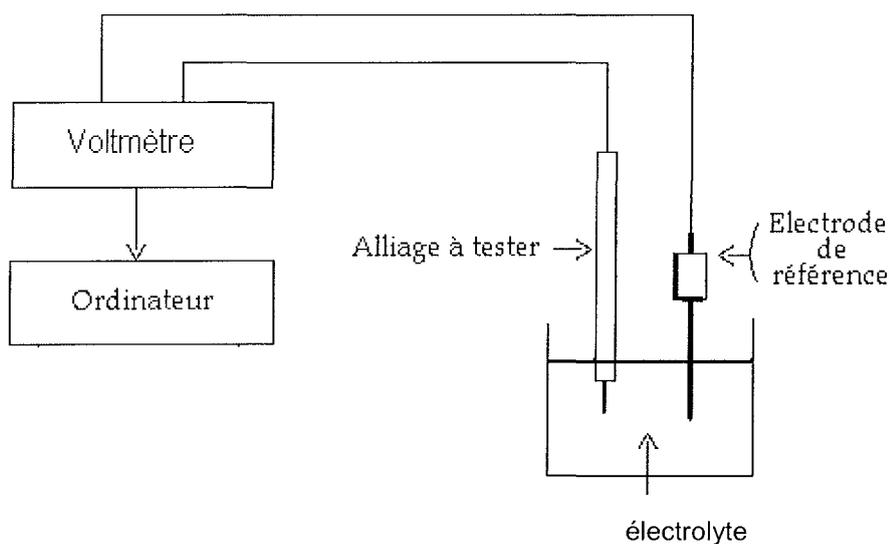


Figure 17 - Schéma de montage permettant l'enregistrement du potentiel de corrosion d'un alliage  
[MARCHAL, 1998]

Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. D'une façon générale, quatre cas (figure 18) peuvent se produire [ROCHAIX, 1996] :

- Le potentiel augmente puis se stabilise (courbe a). Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte.
- Le potentiel diminue puis se stabilise (courbe b). Il peut s'agir d'une corrosion continue.
- Le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise (courbe c). Il peut s'agir de la destruction d'une couche passivante préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant de la solution.
- Le potentiel augmente puis diminue et se stabilise (courbe d). Il peut s'agir de la formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrode suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûres.

Un dernier cas de figure théorique est à envisager : si le potentiel reste constant dans le temps, le métal ne subit aucune altération.

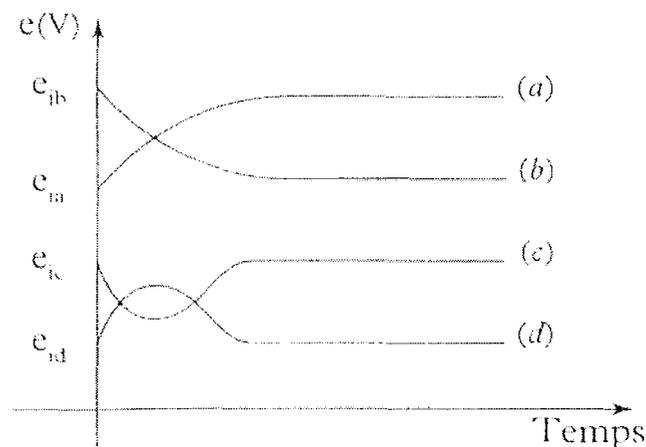


Figure 18 - Variation du potentiel de corrosion avec le temps [ROCHAIX, 1996]

A propos du titane pur, son potentiel en circuit ouvert dans une solution physiologique augmente et se stabilise dans le temps. Ceci met en évidence sa couche protectrice de passivation. [RIBEREAU-GAYON, 1995]

La mesure de potentiels de repos peut être effectuée en milieu buccal pour une évaluation quantitative des restaurations métalliques. Signalons ainsi les travaux de Muller qui s'est intéressé à des mesures de potentiel in situ, à l'aide de microélectrodes. La sonde constituée d'une pointe recouverte d'or vient au contact de la restauration métallique. Elle est isolée de la salive par de la cire. L'électrode de référence au calomel est mise au contact de la salive du patient. Un millivoltmètre de haute impédance est utilisé pour réaliser les mesures. Ces études in vivo sont intéressantes dans le sens où elles tiennent compte des conditions d'usure en bouche qui modifient le comportement en corrosion des surfaces métalliques. En effet les mesures sont réalisées sans laver ni polir préalablement les couronnes pour respecter au mieux les conditions cliniques. [MULLER, 1989]

Avec le potentiel de repos, on peut estimer la tendance à l'oxydation, le degré de noblesse, fixer un caractère général d'anode ou de cathode à chacun des membres d'un couple galvanique. Cependant la mesure du potentiel de repos ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]. Pour cela il est nécessaire de mesurer la valeur de l'intensité du courant de corrosion.

#### 24322 – Tracé des courbes intensité-potentiel : détermination des cinétiques de corrosion

En électrochimie, la condition thermodynamique apporte des informations, comme nous l'avons au chapitre précédent, mais ne suffit pas à caractériser un phénomène de corrosion. Le facteur cinétique doit impérativement être pris en compte, avec un mode de représentation approprié. D'une façon générale, les réactions électrochimiques mettant en jeu des charges électriques, les vitesses correspondantes peuvent être appréciées à partir du tracé de courbes intensité-potentiel. [STEINMETZ, 1995]

Pour obtenir ces courbes un système à 3 électrodes est utilisé (figure 19) : un potentiostat impose un certain potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ce qui se traduit par le passage d'un courant entre l'électrode de travail et une contre-électrode.

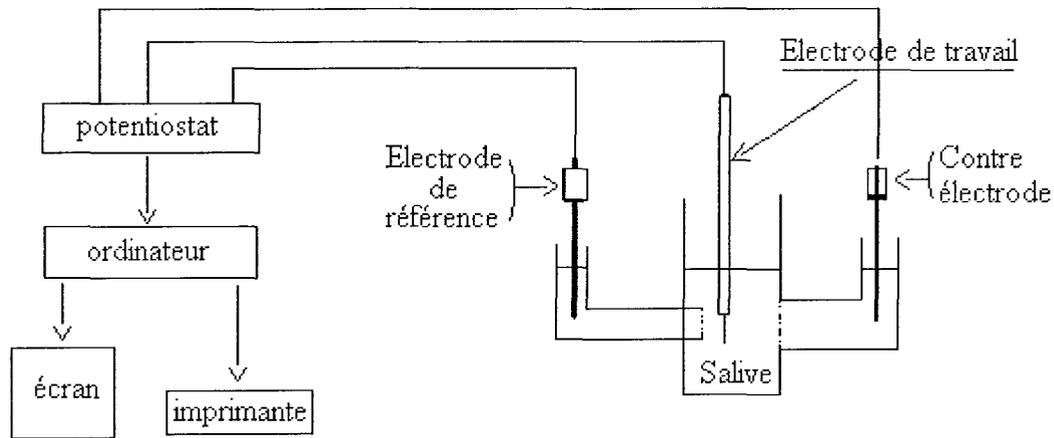


Figure 19 - Schéma de montage permettant l'enregistrement d'une courbe intensité - potentiel.

[MARCHAL, 1998]

Le calcul du courant global circulant dans un système de corrosion donnée, découle de la sommation des courants anodique et cathodique partiels du système, eux-mêmes dérivés de l'application de la relation de Butler-Volmer :

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp \frac{2,3(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} - \exp - \frac{2,3(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right\}$$

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  sont respectivement le courant et le potentiel de corrosion,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Cette expression est à la base des méthodes de détermination des cinétiques de corrosion par les méthodes stationnaires classiques comme la méthode des droites de Tafel ou la méthode de Stern de mesure des résistances de polarisation. [STEINMETZ, 1995]

#### a) Méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Lorsqu'un métal se corrode dans un électrolyte dans des conditions où les réactions anodique et cathodique obéissent toutes deux à la loi de Tafel, la vitesse de corrosion du métal à l'état isolé pourra être aisément déduite de la connaissance des droites de Tafel relatives à ces réactions. Il suffira d'extrapoler (figure 20) jusqu'à leur point d'intersection les tronçons rectilignes de la courbe  $\text{Log } I = f(E)$  : la cote d'abscisse de ce point d'intersection sera le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et la cote d'ordonnée correspondante, le logarithme du courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ . La mesure des pentes des droites de Tafel fournit les valeurs des constantes  $\beta_a$

et  $\beta_c$ , qui renseignent sur les réactions électrochimiques anodique et cathodique mises en jeu dans le processus de corrosion. [LANDOLT, 1993]

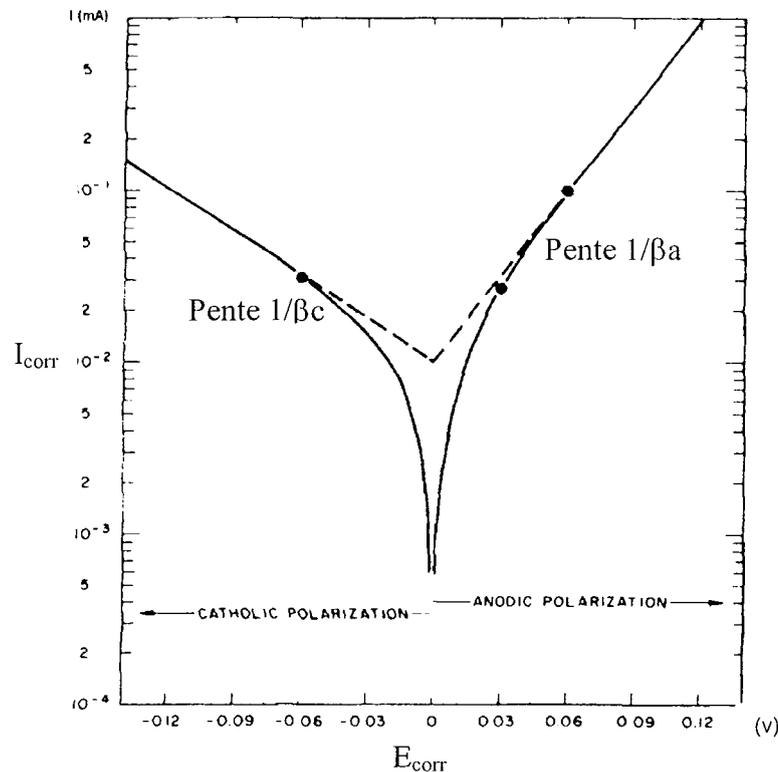


Figure 20 - Détermination du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire mais a toutefois des limitations :

- il est quelquefois difficile de trouver des parties linéaires sur les courbes  $E = f(\log I)$ . Les tracés de courbes peuvent être perturbés par des dégagements gazeux ( $H_2$ ) ou des phénomènes de migration (polarisation de concentration)
- d'autres réactions électrochimiques peuvent se produire si on s'éloigne trop de  $E_{corr}$ , faussant ainsi les résultats
- les écarts de potentiel imposés à l'électrode sont parfois relativement importants (généralement plus de 100 mV, soit plus de 50 mV de part et d'autre de  $E_{corr}$ ). On peut donc avoir une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $I_{corr}$ . Ainsi un suivi de  $I_{corr}$  en fonction de la durée d'immersion dans un milieu corrosif est impossible à mettre en œuvre dans la pratique. [MARCHAL, 1998]

## b) Méthode de Stern

Avec cette méthode, les sollicitations électrochimiques auxquelles sont soumis les échantillons sont considérablement plus limitées, puisqu'un balayage en potentiel de quelques mV (ex :  $\pm 20$  mV autour de  $E_{\text{corr}}$ ) est suffisant pour obtenir une courbe de polarisation linéaire  $I = f(E)$ . En déterminant la pente de cette courbe au voisinage de  $E_{\text{corr}}$ , où  $I = 0$ , on obtient la résistance de polarisation  $R_p$ . La mesure a donc un caractère réversible qui permet son exploitation pour des suivis de  $I_{\text{corr}}$  en fonction du temps

Le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  peut être dérivé de la mesure de la pente  $dI/dE$  par la relation

suivante :  $I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$  où B est un terme constant ( $B = \beta_a \beta_c / 2,3(\beta_a + \beta_c)$ ) dépendant du système

étudié et qui peut être estimé à partir du tracé des droites de Tafel. [ROCHAIX, 1996].

D'une façon générale, plus la résistance de polarisation est grande et plus le courant de corrosion, donc la vitesse de corrosion, est faible. La valeur de  $R_p$  traduit donc la résistance d'un matériau à la corrosion.

## c) Détermination de l'aptitude à la passivation ou à la piqûration d'un matériau

Outre la vitesse de corrosion à proprement parlé, d'autres phénomènes sont à prendre en compte, tel que la passivation ou la piqûration. Les métaux passivables, comme le titane, sont des métaux susceptibles de se recouvrir d'un film superficiel empêchant la dissolution du métal, l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'Angström. (1Angström =  $10^{-10}$  m). Ce type de comportement se caractérise par une courbe intensité - potentiel particulière (figure 21).

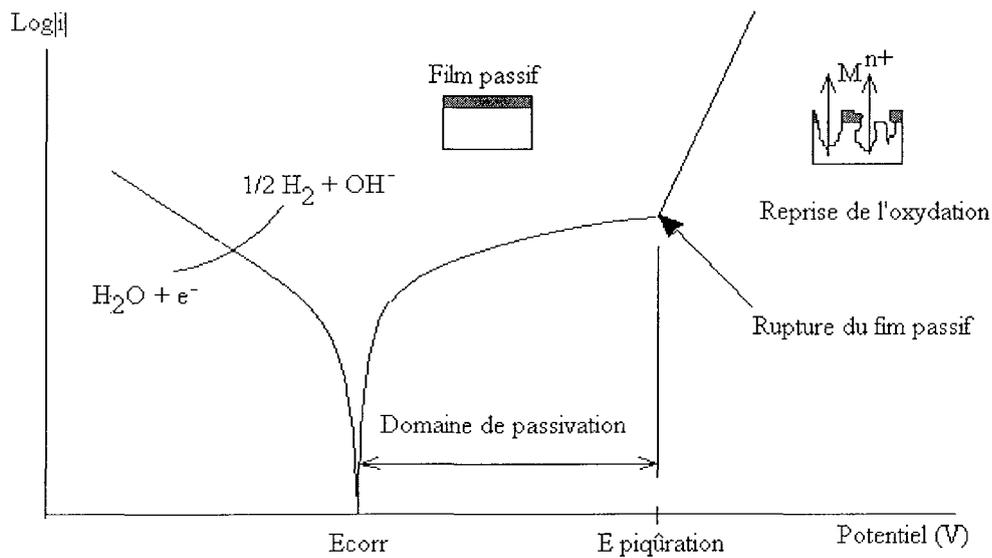


Figure 21 - Courbe intensité-potentiel d'un alliage passif ou courbe de polarisation cyclique

Cette courbe intensité-potentiel peut-être interprétée de la façon suivante :

- dans la partie cathodique (pour des valeurs de potentiel inférieures à  $E_{\text{corr}}$ ) :
  - réduction de l'eau selon :  $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$
  - ou réduction de l'oxygène dissous selon :  $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
  - ou d'un oxydant présent en solution ( $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$ )
- dans la partie anodique (pour des valeurs de potentiel supérieures à  $E_{\text{corr}}$ ) :
  - apparition d'un film protecteur limitant le courant anodique et conduisant à un palier de passivation.
- au delà du potentiel de piqûration :
  - rupture du film protecteur entraînant une augmentation brutale du courant, due à la dissolution de l'alliage.

D'une façon générale, la présence d'un palier de passivation sur la courbe intensité-potentiel traduit un bon comportement vis à vis de la corrosion. La densité de courant sur le palier de passivation caractérise l'efficacité de la couche de passivation. Plus cette valeur de courant sera faible, plus la couche passive est protectrice. Par ailleurs, plus le palier de passivation est long (c'est à dire plus  $E_{\text{piqûration}}$  est élevé) et moins l'alliage est sensible à la corrosion par piqûration. [ROCHAIX, 1996]

#### d) Calcul de la vitesse de corrosion

Sur le plan quantitatif, la mesure du courant, rapportée à la surface de l'électrode, permet de remonter à la vitesse de corrosion par un calcul simple basé sur l'application de la loi de Faraday : « la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule » [TOUMELIN-CHEMLA, 1998].

Calcul de la vitesse de corrosion grâce à la loi de Faraday [ROCHAIX, 1996] :

$$e_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \cdot t \cdot MM}{4 \cdot \rho \cdot F}$$

<p><math>e_{\text{corr}}</math> : vitesse de corrosion en cm/an <math>I_{\text{corr}}</math> : courant de corrosion en A/cm<sup>2</sup> <math>t</math> : temps en secondes <math>MM</math> : masse molaire en g/mol <math>\rho</math> : masse volumique en g/cm<sup>3</sup> <math>F</math> : constante de Faraday = 96500 C/mol</p>
---

Ainsi dans le cas d'un métal comme le titane ( $MM = 47,9$  g/mol,  $\rho = 4,51$  g/mol), une valeur de densité de courant de corrosion de  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> correspond approximativement à une vitesse de dissolution du métal de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  par an.

#### 24323 - Couplage galvanique et diagramme d'Evans

Nous avons vu précédemment que la corrosion galvanique est engendrée par le couplage électrique de deux métaux de noblesses différentes dans une solution corrosive donnée. Le courant de corrosion galvanique peut être estimé par la mesure directe du courant entre deux électrodes immergées dans une solution corrosive ou par le tracé des diagrammes d'Evans (figure 22) [ROCHAIX, 1996].

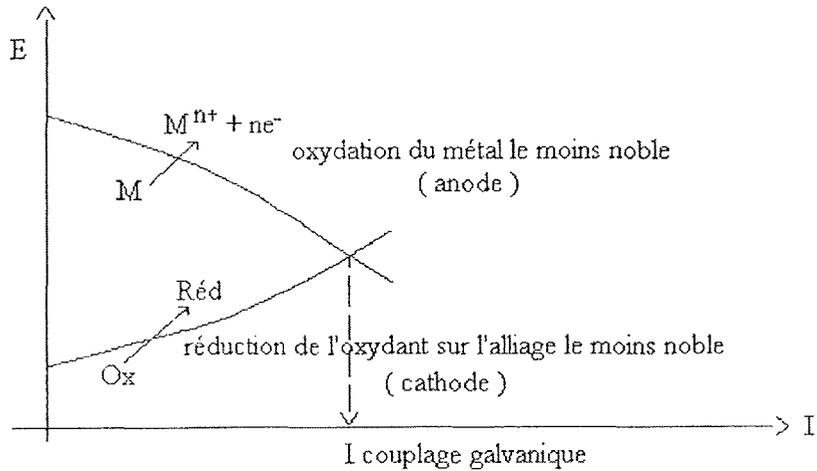


Figure 22 – Diagramme d'Evans

Le montage électrochimique nécessaire à l'étude de la corrosion galvanique (figure 23) se compose de deux électrodes de travail (avec des potentiels de corrosion différents) et une électrode de référence immergées dans une solution électrolytique au sein d'une cellule électrochimique. Un rhéostat permet de faire varier la résistance du circuit électrique : plus celle-ci diminue, plus le courant mesuré augmente, tandis que les potentiels mesurés aux électrodes se rapprochent. Enfin, quand la résistance est nulle, la pile est en court-circuit et débite un courant maximal, c'est le courant de corrosion du couple galvanique. A partir de cette valeur de courant de corrosion, qui se stabilise dans le temps, il est possible de calculer la vitesse de corrosion de l'anode (cf. partie 2433-d).

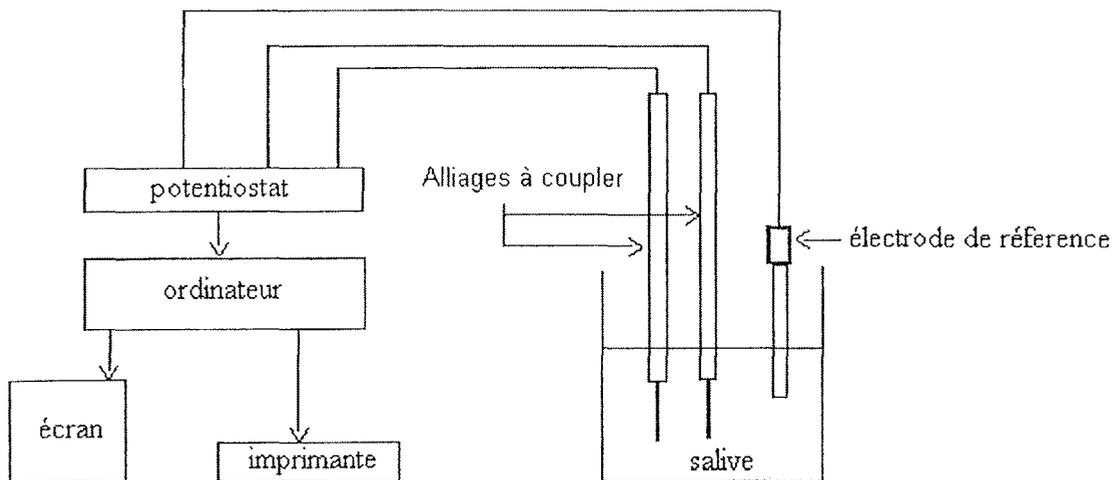


Figure 23 - Schéma du montage pour couplage galvanique [MARCHAL, 1998]

Il est important de souligner que dans ce type de corrosion l'inégalité de grandeur des surfaces anodique et cathodique a une influence importante sur la vitesse de corrosion galvanique. La vitesse de corrosion est d'autant plus grande que la surface anodique est plus petite par rapport à la surface cathodique.

*2433 – Méthode non stationnaire : spectrométrie d'impédances complexes*

Des techniques de mesure non stationnaires sont également retrouvées dans la littérature récente [LAURENT, 2001] comme la méthode des impédances complexes. C'est une méthode non destructrice et peu perturbatrice, tout comme la mesure des résistances de polarisation. Elle consiste à imposer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable à une électrode métallique en situation de corrosion, et à mesurer l'impédance du système considéré [STEINMETZ, 1995].

Du point de vue électrique, l'impédance représente l'opposition totale qu'un circuit présente au passage d'un courant alternatif. Ainsi, si l'on impose un courant alternatif à une cellule électrochimique, on peut obtenir des informations sur l'état de surface de l'électrode de travail. Les surfaces de l'électrode se comportent généralement, pour une fréquence donnée du courant alternatif comme un circuit composé d'éléments résistifs et capacitifs, dont on peut mesurer et analyser l'impédance. [TOUMELIN-CHEMLA, 1998]

Le diagramme de Nyquist permet notamment de déterminer la résistance vraie du processus électrochimique de corrosion, comme le montre la figure 24 où sont reportés le circuit équivalent pour un métal en situation de corrosion (résistance du processus de corrosion =  $R_i$ ) dans un électrolyte de résistance  $R_e$  et le diagramme de Nyquist correspondant. L'allure du diagramme de Nyquist renseigne l'expérimentateur sur l'intervention de processus compliquant les réactions de corrosion, telles que les limitations par diffusion de réactifs ou l'adsorption de certaines espèces en solution sur les électrodes métalliques.

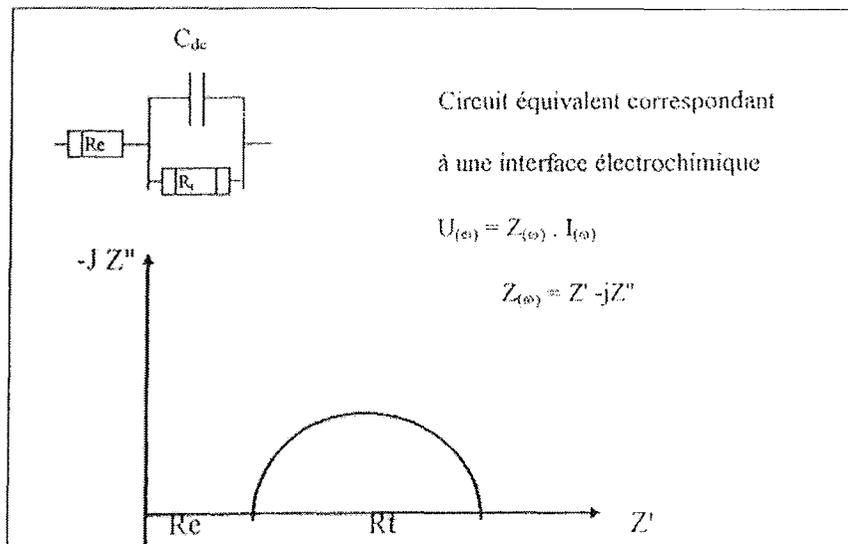


Figure 24 - Circuit Re(RtC) et diagramme de Nyquist correspondant [STEINMETZ, 1995].

### **3 - ELEMENTS DU MILIEU BUCCAL INFLUENCANT LA CORROSION DU TITANE**

Toutes les restaurations métalliques soumises aux conditions présentes dans la cavité buccale, sont susceptibles de subir des phénomènes de corrosion. L'environnement buccal, par l'intermédiaire de l'électrolyte salivaire est propice aux réactions électrochimiques.

Le titane, bien qu'il présente une très bonne résistance à la corrosion, comme le montre l'étude comparative entre 17 alliages dentaires de Kedici et coll. en 1998, est également soumis à ces conditions. Ceci est bien illustré par l'étude in vivo de Canay et coll. en 1998, puisqu'après 6 mois passés en bouche, des plaque-bases (d'appareil amovibles complets) en titane présentent de moins bonnes propriétés électrochimiques (potentiel de corrosion diminué et courant de corrosion augmenté), donc une moins bonne résistance à la corrosion que les mêmes pièces non soumises à l'agressivité du milieu buccal.

Ainsi, certains éléments du milieu buccal sont susceptibles d'affecter le comportement en corrosion du titane. La revue de littérature qui va suivre, après une série de rappels indispensables, permet d'identifier ces éléments et de préciser leur influence.

#### **31 - Généralités : Aspect thermodynamique du titane en solution aqueuse**

Les diagrammes de Pourbaix [POURBAIX, 1963] sont des diagrammes d'équilibres tension-pH de systèmes métal-eau à 25°C. Deux de ces diagrammes (figures 25 et 26) renseignent les circonstances de stabilité thermodynamique du titane et de ses dérivés qui peuvent exister en présence d'eau et de solutions aqueuses, exemptes de corps pouvant former avec le titane des complexes solubles ou des sels insolubles.

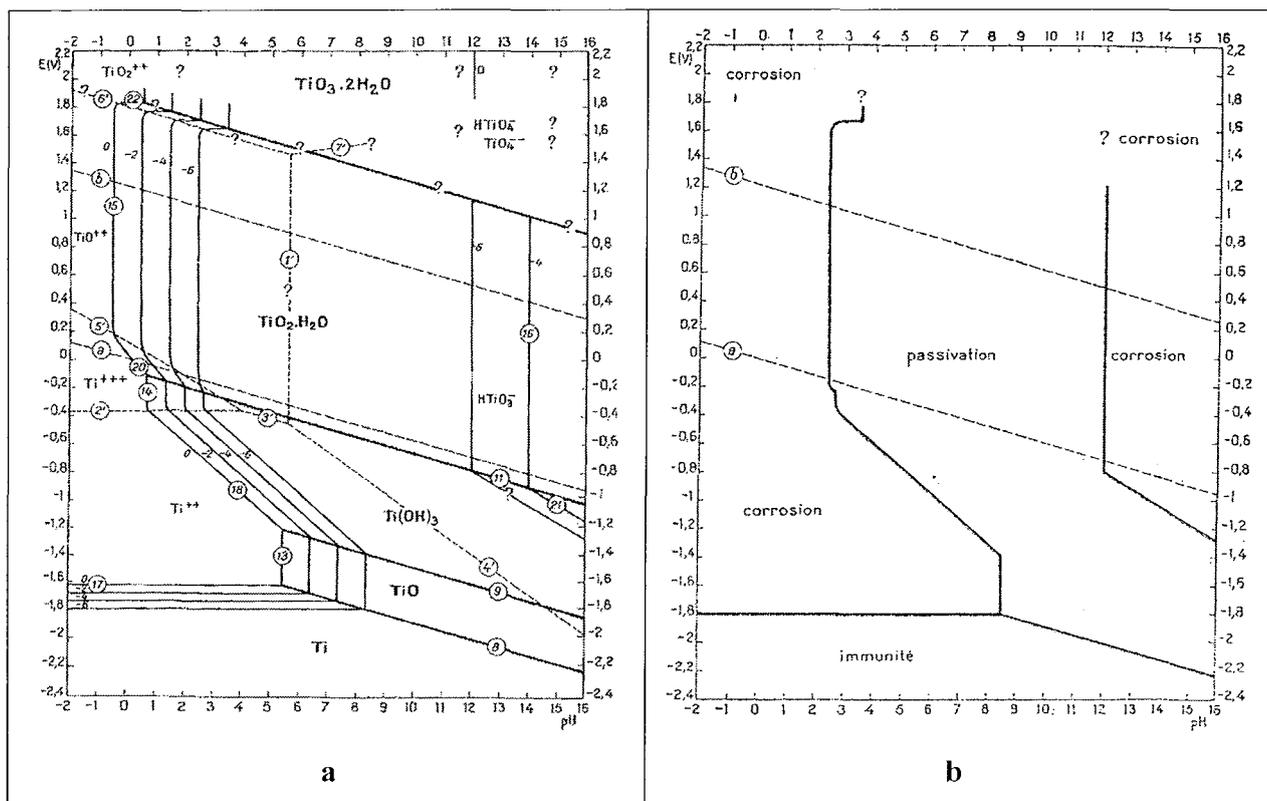


Figure 25 - Diagramme d'équilibres tension-pH du système titane-eau, à 25°C, et ses domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation (figure b déduite de la figure a) Figures établies en considérant comme dérivés du titane tri- et tétravalent, l'hydroxyde  $Ti(OH)_2$  et l'oxyde hydraté  $TiO_2 \cdot H_2O$ . [POURBAIX, 1963]

Les figure 25 et 26 illustrent le fait que le titane n'est pas un métal noble, son potentiel d'équilibre en solution aqueuse est très bas :  $E_0 = -1,63$  V (inférieur aux potentiels d'équilibre de la plupart des alliages utilisés en odontologie (tableau VI). En effet le domaine de stabilité thermodynamique du titane est situé fortement en dessous de celui de l'eau (aucune partie commune), on pourrait en déduire que le titane est un métal fortement corrodable. Or, si ce métal possède une excellent résistance à la corrosion, c'est parce qu'il se forme un film d'oxyde protecteur à sa surface. La stabilité de ce revêtement isole le métal de la solution agressive et le protège contre une altération plus profonde. [POURBAIX, 1963] [LANDOLT, 1993].

Tableau VI - Comparaison entre le classement thermodynamiques des alliages dentaires (a) et leur classement « pratique » (b) [STEINMETZ, 1995]

	(a) Potentiels d'équilibre électrochimique $E_0$	(b) Propension du métal à se passiver d'une manière générale (en dehors du milieu buccal)	(c) Comportement du métal en milieu buccal	
<i>Nobilité</i> ↑	Au	Nb	<b>Titane</b>	<i>Résistance à la corrosion</i> ↑
	Pt	Au	Nb	
	Hg	Pt	Alliages Co	
	Ag	<b>Titane</b>	Pt	
	Cu	Hg	Acier Ni-Cr	
	Ni	Ag	Ag	
	Co	Sn	Au	
	Fe	Cu	Amalgame	
	Sn	Cr	Cu	
	Mo	Fe	Ni	
	Nb	Ni	Fe	
	Cr	Co	Co	
	<b>Titane</b>	Mo	Mo	

Les diagrammes de Pourbaix (figures 25 et 26) montrent que le domaine de stabilité du  $TiO_2$  anhydre (rutile) recouvre tout le domaine de pH (domaine de stabilité de l'eau), et que celui du  $TiO_2 \cdot H_2O$  (oxyde hydraté) couvre une large plage en pH, de pH = 2 à pH = 12. Cet oxyde tétravalent est donc la forme d'oxyde thermodynamiquement stable en présence d'eau ou de solutions aqueuses. [POURBAIX, 1963]

En pratique le titane est donc un métal passif quel que soit le pH de la solution sauf si le milieu contient des complexants (tels que les fluorures  $F^-$ ) qui s'attaquent à la couche de  $TiO_2$  [POURBAIX, 1963].

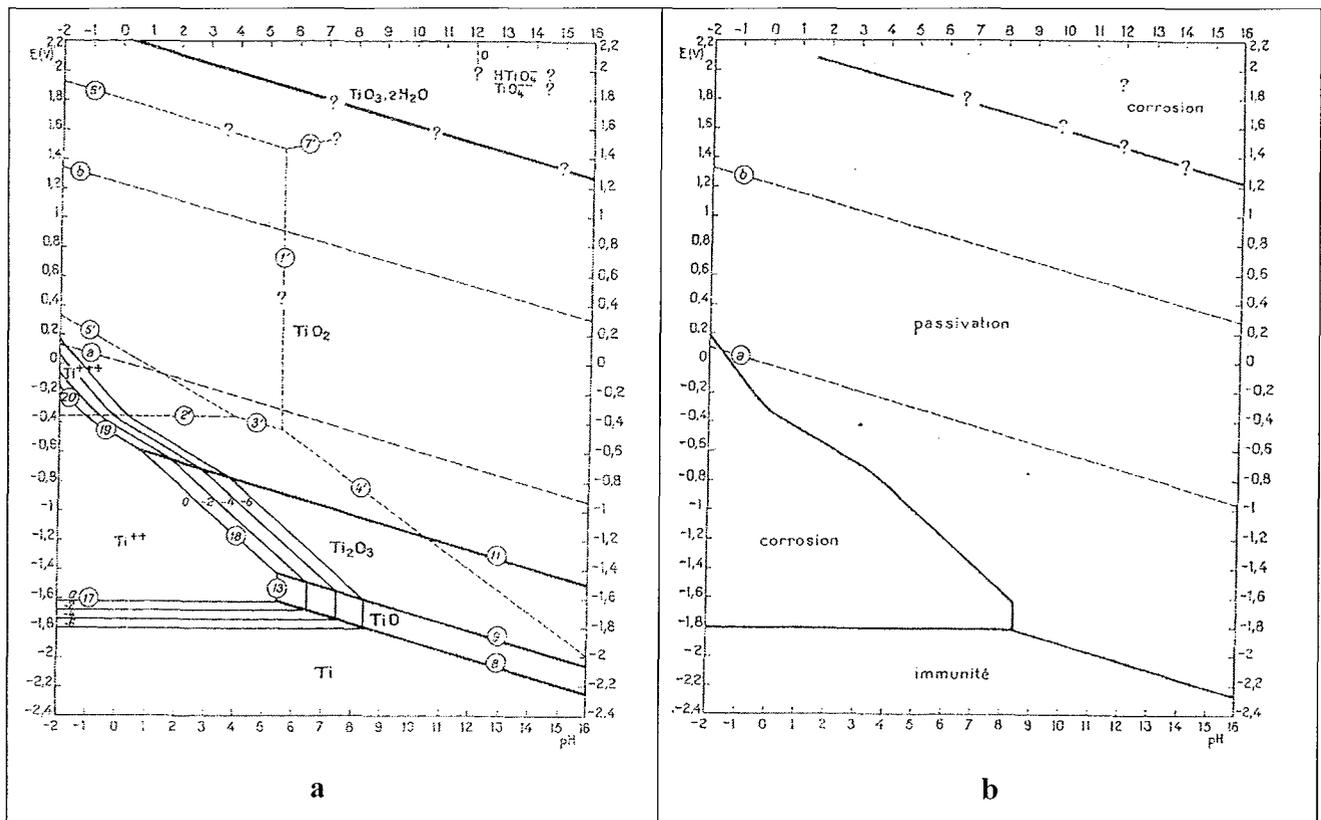


Figure 26 - Diagramme d'équilibres tension-pH du système titane-eau, à 25°C, et ses domaines théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation (figure b déduite de la figure a)  
 Figures établies en considérant comme dérivés du titane tri- et tétravalent, les oxydes anhydres  $Ti_2O_3$  et  $TiO_2$ . [N°, POURBAIX, 1963]

## 32 - Comportement du titane en salive artificielle

### 321 – Rappel sur la passivation du titane et nature du film passif

Si l'on immerge un échantillon de titane poli dans une solution de salive artificielle, le potentiel de corrosion augmente jusqu'à se stabiliser après un certain temps. Ceci est dû à la formation d'une couche d'oxyde de titane à la surface du métal. Ce phénomène de passivation a été observé dans de très nombreuses études [ELAGLI, 1993] [WATAHA, 1996] [KUPHASAK, 2001]. Par exemple dans l'étude de Grosgeat et coll. en 2004, le potentiel de corrosion d'un échantillon de titane pur poli au grain 1200 (papier SiC) immergé dans une solution de Fusayama se stabilise après 15 heures à une valeur proche de  $-150$  mV/SCE (par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé) :

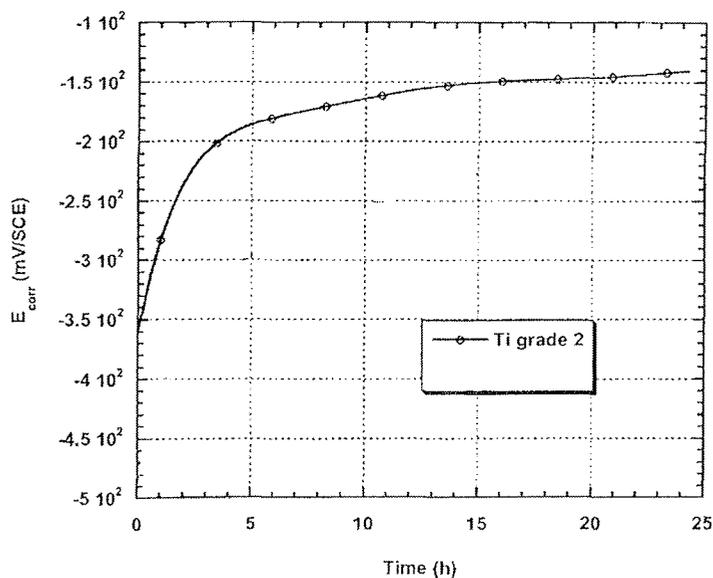


Figure 27 – Potentiel de corrosion en fonction du temps d'échantillons de titane pur en salive artificielle à 37°C, d'après Grosgeat et coll. en 2004

A l'état passif le produit de corrosion, insoluble, est à l'origine de la formation d'un film protecteur d'épaisseur comprise entre 100 et 200 Å [COHEN, 2001].

La nature du film passif dépend des conditions de formation (pH du milieu, potentiel, métal, solution, température) et évolue dans le temps [LANDOLT, 1993]. Qu'il se soit formé naturellement, chimiquement ou électrochimiquement, le film passif du titane est principalement composé d'oxyde de titane  $TiO_2$  [KUPHASAK, 2001], une structure tétragonale de type rutile, mais peut contenir également d'autres oxydes de stœchiométries différentes comme  $TiO$  et  $Ti_2O_3$  [COHEN, 2001].

Cependant, et à titre d'exemple, on peut retrouver d'autres éléments dans le film passif, en particulier dans les alliages de titane. Ainsi Kuphasuk et coll. en 2001, après avoir analysé plusieurs alliages au microscope électronique à transmission doté d'un système de mesure de la diffraction aux électrons, retrouvent des mélanges de  $TiO_2$  et  $Ti_9O_{17}$  formés à la surface d'échantillons de Ti-5Al-2,5Fe, et des mélanges de  $TiO_2$  et  $Ni_2Ti_4O$  formés à la surface d'échantillons de NiTi.

### 322 – Stabilité du film de passivation en salive artificielle

L'étude de Grosogeat et coll. présente des spectres d'impédance (ou diagrammes de Nyquist) au potentiel de corrosion pour le titane pur de grade 2 et pour l'alliage Ti-6Al-4V en salive artificielle de Fusayama, à 37°C durant 24 heures. Les résultats obtenus pour ces deux métaux indiquent que la couche d'oxydation du titane et de ses alliages s'épaissit rapidement (dans les premières heures d'immersion) et reste très stable et résistante dans un environnement de salive artificielle à 37°C.

### 323 - Influence de la composition de l'alliage

*3231 - Potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), résistance de polarisation ( $R_p$ ) et courant de corrosion ( $I_{corr}$ )*

Dans une étude récente de Koike et coll. (tableau VII), le titane pur de grade 2 a présenté une meilleure résistance à la corrosion ( $R_p$  2 fois + grande,  $I_{corr}$  et  $I_{pass}$  2 à 3 fois + faibles) que les différents alliages de titane utilisés (Ti-6Al-4V avec (1% et 4% de Cu) et sans Cu). Les valeurs élevées de  $R_p$  montrent que la couche de passivation formée à la surface du titane pur est plus résistante que celle formée à la surface de l'alliage Ti-6Al-4V.

Ces données s'accordent avec celles d'autres auteurs comme Grosogeat et coll. ou encore Kuphasuk et coll (tableau VII). Cette dernière étude a été réalisée dans le but de tester la biocompatibilité de nouveaux alliages de titane et démontre que le titane pur de grade 1, et l'alliage Ti-5Al-2,5Fe sont plus résistants à la corrosion que les alliages Ti-6Al-4V et Ti-5Al-3Mo-4Zr dont les valeurs des courants de corrosion en solution de Ringer à 37°C sont significativement plus élevés.

**Tableau VII – Récapitulatif des valeurs de paramètres électrochimiques concernant le titane et ses alliages en salive artificielle, dans plusieurs études récentes**

Dans la dernière colonne nous avons calculé, d'après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d), la vitesse de corrosion approximative du métal (= épaisseur de métal perdue en une année, en supposant une attaque uniforme)

<i>Référence</i>	<i>Alliage</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> (mv/SCE)	<i>R<sub>p</sub></i> (10 <sup>5</sup> Ω.cm <sup>-2</sup> )	<i>I<sub>corr</sub></i> (μA.cm <sup>-2</sup> )	<i>I<sub>pass</sub></i> (μA.cm <sup>-2</sup> )	<i>V<sub>corr</sub></i> (μm/an)
<i>KOIKE, 2005</i>	Cp-Ti grade 2	- 268	29	-	16.10 <sup>-9</sup>	0,06
	Ti-6Al-4V-1Cu	- 175	14	-	46.10 <sup>-9</sup>	0,13
	Ti-6Al-4V-4Cu	- 64	17	-	34.10 <sup>-9</sup>	0,10
	Ti-6Al-4V	- 338	11	-	42.10 <sup>-9</sup>	0,16
<i>GROSGOGÉAT, 2004</i>	Cp-Ti grade 2	- 130	9,3	0,05	5-10. 10 <sup>-6</sup>	0,4
	Ti-6Al-4V	- 180	1,7	0,10	60. 10 <sup>-6</sup>	0,9
<i>KUPHASAK, 2001</i>	Cp-Ti grade 1	-	-	0,04	-	0,3
	Ti-5Al-2,5Fe	-	-	0,06	-	0,5
	Ti-5Al-3Mo-4Zr	-	-	0,10	-	0,9
	Ti-6Al-4V	-	-	0,20	-	1,7
	Ni-Ti	-	-	0,21	-	1,8

Cette tendance peut s'observer également à travers les valeurs de potentiel de corrosion. En effet, plusieurs études dont celle de Grosogéat et coll. mettent en évidence des valeurs de  $E_{corr}$  (tableau VII), en salive artificielle, plus faibles pour l'alliage que pour le titane pur de grade 2. Dans ce cas, on parlera d'un caractère plus noble pour le titane pur.

Concernant l'alliage Ni-Ti (49% à 50,7% de Ti), très utilisé en endodontie et en orthodontie pour son élasticité et sa mémoire de forme, l'étude de Kuphasuk et coll. montre qu'il a sa résistance à la corrosion significativement moins bonne que le titane pur, révélé par un courant de corrosion en solution de Ringer à 37°C plus important.

Ainsi l'addition d'éléments peut compenser certains inconvénients mécaniques du titane pur mais risquent de diminuer la résistance à la corrosion de l'alliage. On retrouve, encore, cette notion dans les travaux de Tadaka et coll. et Oda et coll., qui allient aussi le titane au cuivre, à l'aluminium et au nickel.

32321 – Technique classique

Beaucoup d'études ont été publiées dans le domaine de la passivation du titane et de ses alliages. Ainsi Solar et coll. ont observé le domaine de passivation de Ti-6Al-4V dans la solution de Ringer avec une rupture du film après 1400 mV, tandis que Speck et Francker ont étudié la passivation du Ti-6Al-4V dans la solution de Hank's avec une rupture du film à plus de 2000 mV. Plus récemment Cai et coll. ont étudié la passivation du titane pur et des alliages Ti-6Al-7Nb et Ti-13Nb-13Zr, dans la salive artificielle désaérée de Tani-Zucchi. Ils ont observé un large domaine de passivation de 200 mV à 2000 mV.

Tous ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de différence significative entre les métaux testés qui ont tous un large domaine de passivation, et une bonne résistance à la corrosion. On se demande néanmoins s'il n'existe pas dans le cas présent, une certaine influence du milieu.

32322 - Méthode des impédances complexes

D'après les travaux de Grosogeat et coll. utilisant des mesures d'impédances, la couche de passivation se formant à la surface d'un échantillon de titane pur, en salive Fusayama, est plus résistante ( $9 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $t = 24\text{h}$ , contre  $2,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  pour l'alliage) et plus épaisse (139 nm à  $t = 24\text{h}$ , contre 103 nm pour l'alliage) que la couche de passivation se formant à la surface d'un échantillon de Ti-6Al-4V. Néanmoins ces valeurs de résistance sont toutes élevées, ce qui met en évidence, une fois de plus, la très bonne résistance à la corrosion du titane et de ses alliages, ainsi qu'un faible taux de libération d'ions titane dans le milieu.

Nous savons que les alliages de titane ont souvent de meilleures propriétés mécaniques que le titane pur et d'excellentes propriétés d'ostéointégration. Cependant la différence explicitée précédemment, entre le titane pur et l'alliage de titane, sur le plan de la corrosion, amène à pencher vers l'utilisation du titane pur en implantologie pour optimiser la résistance à la corrosion des implants posés en bouche et surtout éviter la libération d'ions aluminium et vanadium néfastes pour l'organisme [TSUNODA, 1999] [RABOWSKI, 1999].

### 324 - Influence de l'état de surface

Plusieurs études [KOIKE, 2005] [CAI, 2003] observent des différences de résistance à la corrosion en salive artificielle (solution de Tani-Zuchi) selon l'état de surface des échantillons et ceci, quelque soit la nature de l'alliage de titane.

Strietzel et coll. montrent qu'après une immersion de 4 semaines en milieu aqueux et acide, des échantillons de titane polis libèrent environ trois fois moins d'ions que les échantillons non polis. Par ailleurs, il n'y a pas de différence significative entre la quantité d'ions libérés par du titane coulé et du titane usiné par procédé CAD/CAM. Par contre des différences plus importantes peuvent être observées entre la quantité d'ions libérés par des échantillons issus de différents laboratoires dentaires utilisant la même technique de coulée. [STRIETZEL, 1998]

Dans son étude la plus récente [KOIKE, 2005], et en accord avec les résultats d'une étude plus ancienne, Koike et son équipe ont observé une meilleure résistance à la corrosion des échantillons polis (au papier SiC grain 1000 en éliminant 30 à 60  $\mu\text{m}$  par rapport à l'alliage coulé) par rapport aux échantillons sablés (par abrasion avec des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 50  $\mu\text{m}$ ) et coulés (bruts, sans traitement de surface), que le titane soit pur ou que ce soit du Ti-6Al-4V avec (1% et 4% de Cu) et sans Cu. Les valeurs de paliers de passivation ( $I_{\text{pass}}$ ) étaient particulièrement élevées (donc un point faible vis-à-vis du comportement en corrosion) pour les échantillons sablés : ceci a été attribué à la plus grande surface de contact qu'ils développent. Les valeurs importantes de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) des échantillons coulés ont été attribués aux imperfections de surface (contaminations et rugosités).

L'influence de l'état de surface implantaire sur la résistance à la corrosion du titane est également le sujet de nombreuses études. Ainsi Cabrini et coll., ont montré que les traitements de surfaces implantaires par sablage, projection de plasma ou d'hydroxyapatite engendrent une augmentation de la corrosion comparativement aux surfaces implantaires lisses. Cette équipe émet aussi l'hypothèse que l'augmentation des valeurs de corrosion peut être due à la plus grande surface de contact développé par les implants rugueux.

Plus récemment, Simon et coll. confirment que le traitement de surface implantaire par projection de plasma diminue la résistance à la corrosion du titane (tableau VIII), avec le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) le plus élevé (1,12  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) la plus basse (en salive Fusayama). Par contre ces auteurs retrouvent des valeurs de  $I_{\text{corr}}$  faibles et homogènes (autour de 0,35  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), sans différence significative, pour les traitements de

surfaces implantaires rugueuses suivantes (figure 28) : titane poreux, surface sablée à l'oxyde d'alumine et mordancée, surface sablée à l'hydroxyapatite et mordancée.

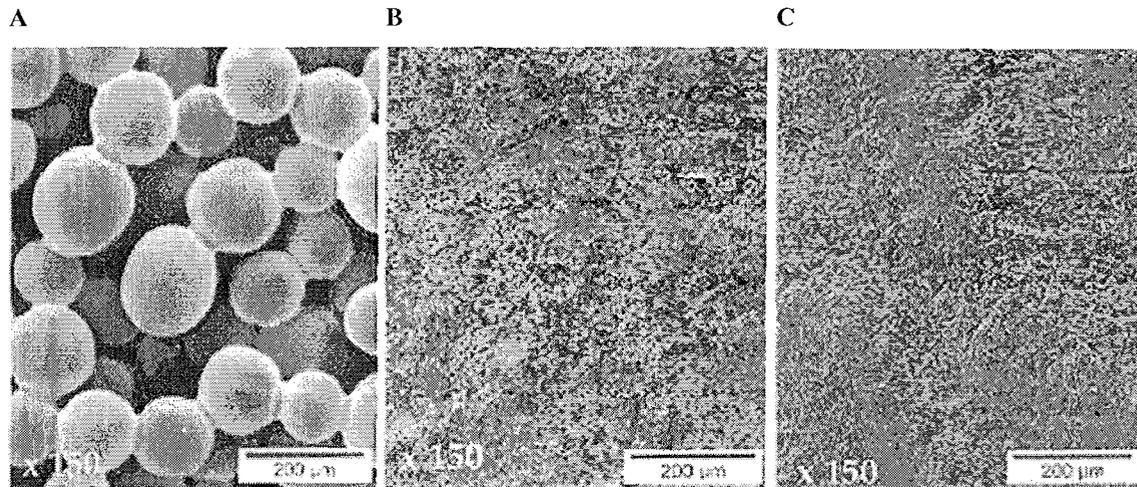
**Tableau VIII – Variations des paramètres électrochimiques selon le traitement de surface de l'échantillon de titane [SIMON, 2005]**

Dans la dernière colonne nous avons calculé, d'après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d), la vitesse de corrosion approximative du métal dans les conditions expérimentales (= épaisseur de métal perdue en une année)

<b>Etat de surface</b>	<b>Rp</b> ( $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	<b>Icorr</b> ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	<b>Vcorr</b> ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Titane poreux	6,03	0,37	3,2
Titane sablé à l'oxyde d'alumine et mordancé	6,16	0,32	2,8
Titane sablé à l'hydroxyapatite et mordancé	4,74	0,42	3,7
Titane traité par projection de plasma	0,36	1,12	10

A la différence des auteurs précédents, Simon et coll. ne pensent pas que les différences de résistance à la corrosion du titane implantaire puissent être attribuées à l'augmentation de surface de contact développée par les surfaces rugueuses. En effet, dans leur étude, le courant de corrosion du titane poreux était bien plus faible que celui du titane avec projection de plasma alors que sa surface de contact est plus grande avec une importante porosité. Ils avancent plutôt l'hypothèse d'une différence d'accessibilité à l'oxygène selon le traitement de surface. Notons enfin que, malgré certaines différences entre elles, toutes les surfaces implantaires rugueuses étudiées par Simon et coll. ont montré un excellent comportement face à la corrosion (vitesses de corrosion n'excédant pas le micron par an) en particulier le titane poreux, procédé le plus récent, et le titane sablé à l'oxyde d'alumine et mordancé.

Ces nombreuses études mettent en évidence une influence de l'état de surface sur le comportement en corrosion du titane avec une supériorité des états de surface polis et lisses. Bien que les états de surface implantaires rugueux présentent des résistances à la corrosion tout à fait acceptables, ces études nous donnent des critères de choix judicieux en faveur des surfaces sablées et du titane poreux.



**Figure 28 – Différents traitements de surface sur des échantillons de titane observés en microscopie électronique dans l'étude de Simon et coll. en 2005: (A) Titane poreux ; (B) Titane sablé à l'oxyde d'alumine et mordancé; (C) Titane sablé à l'hydroxyapatite et mordancé.**

Ces nombreuses études mettent en évidence une influence de l'état de surface sur le comportement en corrosion du titane avec une supériorité des états de surface polis et lisses. Bien que les états de surface implantaires rugueux présentent des résistances à la corrosion tout à fait acceptables, ces études nous donnent des critères de choix judicieux en faveur des surfaces sablées et du titane poreux.

Enfin, ces conclusions nous amènent à penser qu'il est primordial d'être vigilant quand à l'état de surface de nos restaurations prothétiques et implantaires, aussi bien au niveau du choix du traitement de surface s'il y a lieu, que des finitions des pièces prothétiques.

## **33 - Acidité du milieu : pH**

### **331 - Rappels sur les variations physiologiques du pH en milieu buccal**

Le pH de la salive humaine est compris entre 6,2 et 7,6 (6,7 en moyenne). Au moment des repas le pH de la salive diminue ; une étude a montré que le pH salivaire descendait à 4 après ingestion de sucrose [IMFELD, 1977].

Le pH de la plaque dentaire est de 6,7 (en moyenne) 2 à 2,5h après la prise alimentaire (carbohydate), et s'élève à 7-8 dans la plaque 8 à 12h après la consommation de carbohydate [EDGAR, 1996].

Le pH des aliments et boissons que nous avalons varie de 2 à 10 [MAC CABE, 1990].

La réduction post-prandiale du pH n'est que passagère grâce à l'effet tampon des composants de la salive et de la plaque dentaire. Cependant à chaque ingestion d'aliments ou de boisson ce phénomène se réitère, donc si des habitudes de grignotage sont prises le pH n'a pas toujours le temps de remonter entre les pics d'acidité, d'où un pH buccal acide en permanence et une susceptibilité à la carie accrue.

Les métaux utilisés en odontologie sont donc soumis à des variations importantes de pH au cours de la journée.

### **332 - Comportement du titane en milieu acide**

Le titane libère peu d'ions en milieu aqueux par rapport aux autres métaux et alliages utilisés en odontologie [BAYRAMOGLU, 2000] et résiste bien aux conditions environnementales acides car même en présence d'acide forts comme HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'attaque du titane est extrêmement faible [JAMES, 1976]. L'étude de Schiff et coll. en 2002 montre que la couche de passivation du titane pur continue à jouer son rôle protecteur dans une salive artificielle (Fusayama) acidifiée à un pH de 2,5.

Cependant la diminution du pH entraîne l'augmentation du courant de corrosion des échantillons de titane, donc de la quantité d'ions libérés, comme le montrent les résultats de nombreuses études in vitro dont celles de Bayramoglu et coll. et Strietzel et coll. Ces derniers émettent l'hypothèse que la dissolution du titane in vivo peut varier en fonction des variations de pH, compliquées par les influences diverses d'acides organiques et inorganiques.

### 333 - Comportement du titane en présence d'acides organiques.

On retrouve des acides organiques produit par les bactéries dans différents fluides biologiques et dans la plaque dentaire. Bien que la composition exacte des ces derniers soit complexe et variable, certains auteurs ont cherché à déterminer quelques valeurs :

- la salive totale (toutes glandes salivaires confondues) stimulée contient 0,11 à 0,56 mM d'acide lactique [CORNELIUS, 1981] et deux fois plus dans la salive post-prandiale [EASTOE, 1968].
- le sang veineux contient également de l'acide lactique [CORNELIUS, 1983], autour de 1 mM.
- la sueur contient environ 7 mM d'acide lactique [CORNELIUS, 1981].
- la plaque dentaire contient près de 10 nmol par mg d'acide lactique sec.

La plaque dentaire contient des acides organiques, comme l'acide lactique et l'acide formique, en quantité variable selon que l'environnement est aérobie ou anaérobie.

Pour aller plus loin, Koike et Fujii ont réalisé différentes études [KOIKE, 1997] [KOIKE, 2001a] [KOIKE, 2001b] sur le comportement du titane en présence d'acides organiques (acides lactique, formique et acétique). Les résultats de la première étude [KOIKE, 1997] montrent les quantités de titane libérées selon les milieux d'immersion à pH identique (pH = 2,5) :

**Tableau IX – Quantités de titane libérées selon les milieux d'immersion dans l'étude de Koike et Fujii en 1997**

Milieu d'étude	Acide lactique	Salive artificielle	Acide formique	Acide acétique	Sérum physiologique
Quantité de Ti libérée (ppm.cm <sup>-2</sup> )	0,538	0,028	0,008	0,003	< 0,005 *

\* seuil de détection minimal

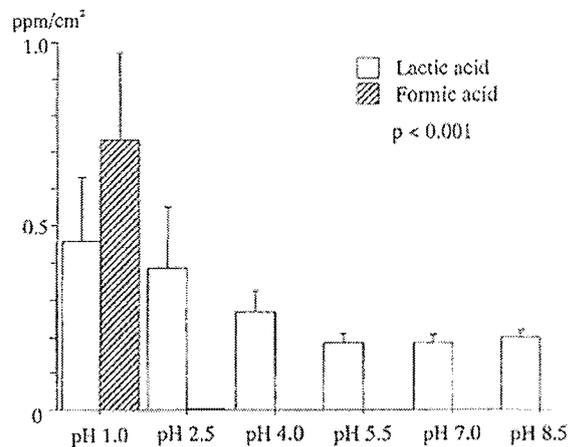
La seconde étude de Koike et Fujii [2001a] met en évidence que la couche d'oxyde de titane s'affine en surface des échantillons immergés dans la salive artificielle et l'acide lactique. Ce phénomène peut s'expliquer par la dissolution de la couche superficielle suite à une réaction de complexation du titane IV par l'acide lactique.

Au contraire, pour les échantillons de titane immergés dans l'acide formique, la dissolution de la couche de TiO<sub>2</sub> par complexation ne se faisant plus, on a un renforcement de

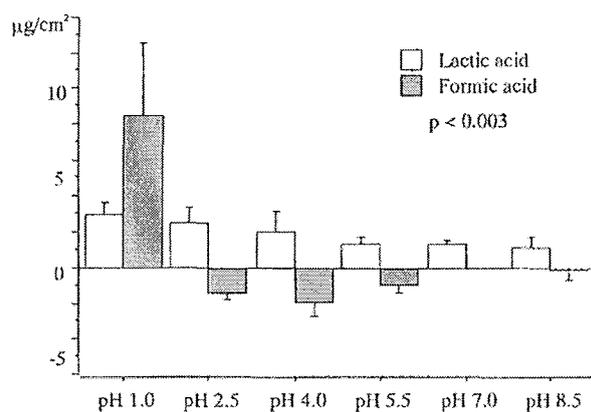
la couche barrière. Ce qui explique que ces échantillons subissent un ternissement visible à l'œil nu, accompagné d'un épaissement de surface (de nature indéterminée) et d'un gain de masse ; de plus ils ne libèrent qu'une très faible quantité d'ions titane [KOIKE, 1997].

Dans la troisième étude de Koike et Fujii [2001b] les échantillons de titane sont toujours immergés dans des bains d'acides lactique et formique à 128 mM, pendant 3 semaines à 37°C, mais en faisant cette fois varier le pH de 1 à 8,5 :

- Dans l'acide lactique, la libération d'ions et la perte de masse des échantillons de titane sont observés à tous les pH testés, avec des valeurs plus importantes pour les pH bas (figures 29, 30). Par contre le pH n'affecte ni la couleur, ni la profondeur de corrosion (analyse ESCA). Pour pondérer ces résultats il est important de souligner que la concentration d'acide lactique utilisée dans cette expérience (128 mM) est 200 fois plus grande que celle contenue dans la salive totale stimulée mais représente seulement un dixième de l'acide lactique présent dans la plaque dentaire. L'élimination de cet irritant, très concentré en acides, est donc susceptible de bénéficier aussi bien aux reconstructions en titane qu'aux tissus dentaires.



**Figure 29 – Dissolution des ions titane après 3 semaines d'immersion dans des acides organiques à des pH différents d'après les travaux de Koike et Fujii [2001b]**



**Figure 30 – Variations massiques d'échantillons en titane après 3 semaines d'immersion dans des acides organiques à des pH différents d'après les travaux de Koike et Fujii [2001b]**

- Dans l'acide formique, la corrosion des échantillons de titane est beaucoup plus dépendante du pH. Par exemple à pH = 1, la quantité d'ions titane dissous et la perte de masse sont respectivement de 0,7 ppm.cm<sup>-2</sup> et 8 µg.cm<sup>-2</sup>, qui sont des valeurs supérieures à celles relevées pour les échantillons immergés dans l'acide lactique à pH identique. Néanmoins le ternissement et les variations d'épaisseur de la couche superficielle de TiO<sub>2</sub> sont assez similaires après immersion dans les différents acides.

Ceci est en accord avec le diagramme de Pourbaix (E-pH) du titane (figure 25) qui montre que l'oxyde de titane protecteur n'est pas stable en dessus de pH = 2 (limite à 10<sup>-6</sup>).

### 334 – Comportement du titane en milieu acide et protéines

Diverses protéines sont retrouvées dans le milieu buccal, notamment les mucines salivaires. Dans le domaine de la chirurgie orthopédique, Khan et coll. ont étudié le comportement en corrosion d'alliages Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb et Ti-13Nb-13Zr en fonction du pH, en solution saline tampon (solution témoin = PBS), et en solution saline enrichie en protéines d'albumine bovine d'une part, et de sérum fœtal de veau d'autre part. Les résultats montrent que l'augmentation du pH affecte largement le comportement en corrosion de ces trois alliages, et que l'addition de protéines à la solution témoin diminue l'influence du pH sur la corrosion de ces alliages.

Selon les alliages et les pH, l'addition de protéines peut augmenter ou diminuer la résistance à la corrosion de ces alliages.

Dans cette étude la surface des échantillons est examinée en microscopie suivant le cycle de polarisation et la formation de piqûres est observée au sein de la couche de

passivation. Celle-ci est par la suite repassivée. Les auteurs en concluent que les protéines doivent jouer un rôle dans ce processus de repassivation et donc influencer les propriétés de la couche de passivation.

Les protéines ont en effet la possibilité d'interagir avec la couche de passivation de différentes manières selon leur charge électrique variant avec le pH de l'environnement :

- D'une part, les protéines ont la possibilité de se lier aux ions métalliques et de faciliter leur transport au delà de l'interface métallique en favorisant la dissolution de celle-ci ; ou encore les protéines peuvent s'adsorber à la surface du métal empêchant ainsi la diffusion de l'oxygène et rendant plus difficile la repassivation. Ces deux mécanismes s'orientent vers la diminution de la résistance à la corrosion des alliages.

- Au contraire, les protéines augmentent la résistance à la corrosion des alliages, en particulier à des pH élevés (au dessus de leur point iso-électrique) où les conditions sont réunies pour que les protéines forment des complexes métal/protéine/hydroxyde adsorbés à la surface et empêchant la dissolution du métal.

### **335 – Alliages de titane en milieu acide**

Schiff et coll. étudient, par le biais de méthodes électrochimiques, le comportement en corrosion d'alliages de titane, utilisés en implantologie ou en orthodontie, dans une salive artificielle (Fusayama Meyer) acidifiée (pH = 2,5). Leurs résultats (tableau X) montrent que le Ti-6Al-4V présente le même comportement que le titane pur, c'est-à-dire qu' $I_{\text{COR}}$  augmente et  $R_p$  diminue dans les mêmes proportions que le titane pur quand le pH diminue. Par contre, la résistance à la corrosion en milieu acide des alliages NiTi et NiTiCo est moins bonne que celle du titane pur ou du Ti-6Al-4V.

**Tableau X – Valeurs de paramètres électrochimiques concernant le titane et ses alliages en salive Fusayama Meyer témoin (pH = 5,3), et en salive acidifiée (pH = 2,5). [SCHIFF, 2002].**

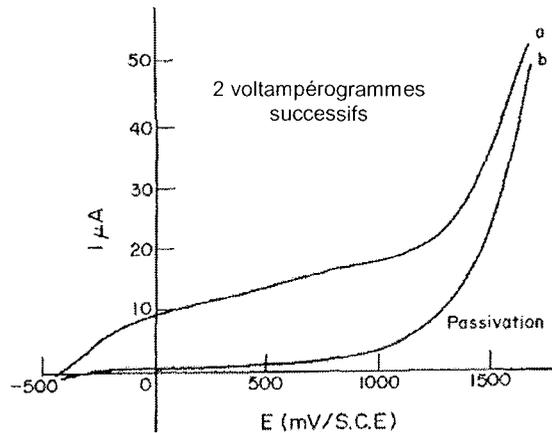
Dans la dernière colonne nous avons calculé, d'après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d), la vitesse de corrosion approximative du métal (= épaisseur de métal perdue en une année)

		<b>I<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	<b>R<sub>p</sub></b> ( $10^5\Omega.\text{cm}^{-2}$ )	<b>V<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{m/an}$ )
<b>Titane grade 2</b>	Salive témoin	1	5	9
	Salive acidifiée	3	3	<b>26</b>
<b>Ti-6Al-4V</b>	Salive témoin	1,5	4,3	3
	Salive acidifiée	3,5	3,5	<b>30</b>
<b>Ni-Ti</b>	Salive témoin	20	0,6	170
	Salive acidifiée	45	0,45	<b>390</b>
<b>Ni-Ti-Co</b>	Salive témoin	15	0,7	130
	Salive acidifiée	30	0,4	<b>260</b>

## **34 – Milieu fluoruré**

### **341 - Comportement du titane en milieu fluoruré**

Cohen et Toumelin-Chemla ont étudié les comportements du titane dans une solution de Ringer pure ( $I_{\text{corr}} = 0,006 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ), puis dans la même solution à pH voisin de la neutralité (6,7) mais additionnée de fluorures (NaF et NH<sub>4</sub>F), en concentration identique à celle du Fluogel® (10g/l ou 10000 ppm) utilisé en prophylaxie dentaire. Les valeurs du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}} = 0,05 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) se révèlent 12 fois supérieures dans la solution fluorurée (figure 31) cependant la couche de passivation se forme normalement et continue à jouer son rôle protecteur.



**Figure 31 – Courbe  $I = f(E)$  du titane pur, en solution neutre (pH 6,75) et fluorurée ( $10\text{g.l}^{-1}$ ) d'après les travaux de Toumelin et coll. en 1996**

De la même manière Reclaru et Meyer en 1998, et Schiff et coll. en 2002 observent une diminution de la résistance à la corrosion ( $I_{\text{corr}}$  et  $R_p$  varient d'un facteur 10) du titane pur sans rupture du film protecteur en présence de fluorures à des concentrations équivalentes à celles des dentifrices (0,1% NaF et KF, soit 1g/l ou 1000 ppm). Ainsi la seule présence de fluorures, en milieu neutre, ne suffirait pas à provoquer la rupture de la couche d'oxyde protectrice du titane.

Par conséquent, l'utilisation de dentifrices fluorurés ne pose pas de problème car ils ont un pH neutre [DEGORCE, 1994].

Cependant l'augmentation de  $I_{\text{corr}}$  en présence de fluorures signifie que la libération d'ions est accélérée, comme le montre l'étude de Strietzel et coll. :

- La libération d'ions issus d'échantillons en titane est accélérée environ 10000 fois par les ions fluorures comparés aux ions chlorures ou thiocyanates.
- La libération d'ions à partir d'échantillons en titane passe de valeurs comparables aux alliages d'or [(0,01-0,1) $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{d})$ ] à des valeurs extrêmes [plus de 500  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{d})$ ] si l'on ajoute des fluorures dans le milieu. La baisse du pH accentue encore davantage cet effet, comme nous allons le développer dans le paragraphe suivant.

Il serait donc préférable d'éviter le contact entre des restaurations en titane et un milieu fluoruré ou alors de diminuer au maximum le temps d'exposition. Ainsi en matière de prophylaxie dentaire une fluoruration topique par du vernis semble préférable à l'application de gel enrichi en fluorures d'après Strietzel.

### 342 - Comportement du titane en milieu acide et fluoruré

#### *3421 - Données expérimentales avec des concentrations faibles en fluorures*

Reclaru et Meyer utilisent des solutions fluorurées à des concentrations équivalente à celles des dentifrices (0,1% NaF et KF, soit 1g/l ou 1000 ppm). Ils n'observent pas de rupture du film de passivation du titane à des pH compris entre 6,15 et 3,5. Par contre ils concluent que dans des espaces confinés, comme entre un implant et sa suprastructure implantaire, où sont présents des ions fluorures, le titane subit une corrosion par crevasses et piqûres quand le pH descend en dessous de 3,5. Ce cas de figure peut se présenter dans la cavité buccale car, après un repas le pH descend particulièrement bas dans les espaces confinés.

Les données de Schiff et coll. vont dans le même sens puisqu'ils relèvent des mesures électrochimiques suggérant la disparition du film de passivation du titane pur immergé dans une salive artificielle (Fusayama Meyer) acidifiée (pH = 2,5) et fluorurée à 1g/l.

#### *3422 - Données expérimentales avec de fortes concentrations en fluorures*

Dans les études de Cohen et Toumelin-Chemla, du titane pur est immergé dans une solution de Fluogel®, dont le pH est acide (5,5) (figure 32). On constate alors des courants de corrosion élevés ( $2,57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  soit une vitesse de corrosion de  $2,24 \mu\text{m}/\text{an}$ ), nettement plus importants que dans la solution de Ringer témoin ( $0,006 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  soit une vitesse de corrosion de  $0,005 \mu\text{m}/\text{an}$ ) et qui augmentent très rapidement (30 fois plus vite que dans la solution de Ringer) ainsi qu'une  $R_p$  bien diminuée. Dans cet environnement acide et fluoruré que représente le Fluogel®, la pellicule d'oxyde protectrice est dégradée et ne se reforme pas (absence de repassivation), conduisant à un processus de corrosion rapide du métal. L'observation de la surface de l'électrode, à l'œil nu et au microscope, confirme ce résultat : la surface est rendue rugueuse par la formation de piqûres issues de la dissolution du métal.

Des conclusions identiques sont tirées de la même expérience (figure 33) réalisée dans un milieu électrolytique imitant le Fluogel® : solution de Ringer additionnée de fluorures (10g/l ou 10000 ppm) et d'acide lactique pour obtenir un pH acide égal à 5,5.

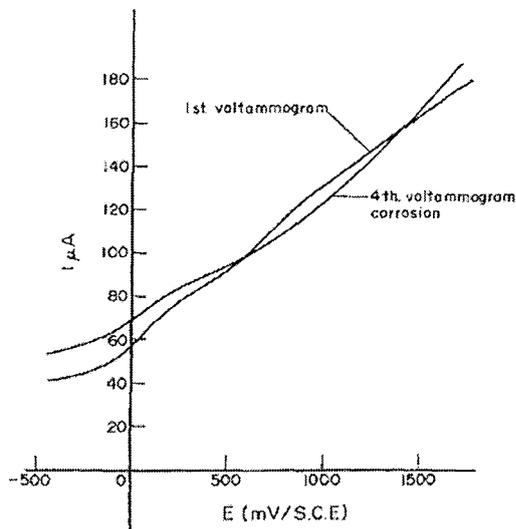


Figure 32 – Voltampérogrammes du titane pur dans une solution de Fluogel® d'après les travaux de Toumelin et coll. en 1996.

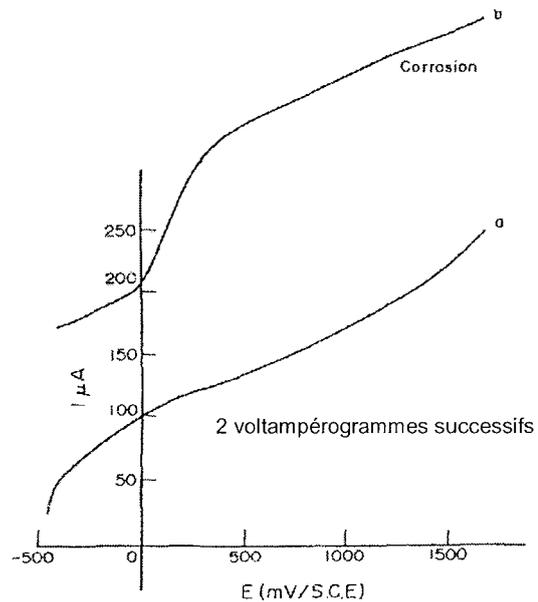
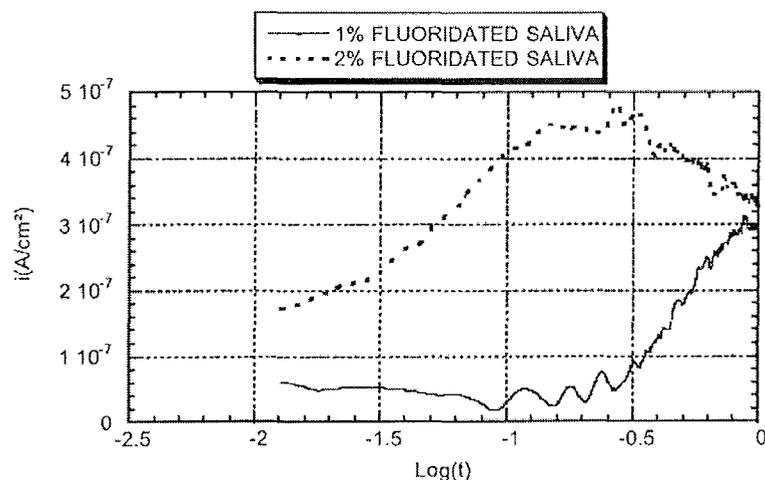


Figure 33 – Voltampérogrammes du titane pur, dans une solution fluorurée ( $10\text{g.l}^{-1}$ ) additionnée d'acide lactique ( $\text{pH}=5,5$ ) d'après les travaux de Toumelin et coll. en 1996.

L'alliage Ti-6Al-4V soumis aux mêmes mesures après immersion dans du Fluogel®, est également victime d'une corrosion rapide et sévère.

Enfin, pour compléter leur investigations, Toumelin-Chemla et coll. laissent un implant en titane, commercialisé par Bränemark, pendant 7 jours dans du Fluogel®. La surface de cet échantillon révèle une importante corrosion par piqûres.

Par ailleurs d'autres auteurs [SCHIFF, 2002] observent, avec ces très hautes concentrations en fluorures ( $10$  et  $20\text{g.l}^{-1}$ ), que plus le taux de fluorures est important dans la solution, plus le temps d'induction précédent l'augmentation du courant de corrosion est court (figure 34).



**Figure 34 – Evolution du courant de corrosion en fonction du temps pour du titane dans différentes solutions fluorurées, à 100 Mv/ECS (échelle semi-logarithmique). [SCHIFF, 2002]**  
 N.B. : un courant de corrosion de  $1.10^{-7} A.cm^{-2}$  correspond à une vitesse de corrosion du titane de  $0,9 \mu m/an$

### 3423 – Données expérimentales avec différents alliages de titane

Le comportement en corrosion du Ti-6Al-4V en milieu acide ( $pH = 2,5$ ) et fluoruré (1g/l) est semblable à celui du titane pur (tableau XI), engendrant des vitesses de corrosion élevées, de l'ordre de  $400 \mu m/an$ . Par contre, les alliages NiTi et NiTiCo, résistants moins bien à la corrosion ( $R_p$  faibles), semblent moins affectés par la salive artificielle acidifiée et fluorurée que le titane pur ou le Ti-6Al-4V. En effet leurs valeurs de résistance à la corrosion ( $R_p$ ) sont moins diminuées et leur valeurs de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) moins augmentés dans le milieu expérimental fluoruré et acidifié

**Tableau XI – Valeurs de paramètres électrochimiques concernant le titane et ses alliages en salive Fusayama Meyer témoin (pH = 5,3), et en salive fluorurée (1g/l) et acidifiée (pH = 2,5). [SCHIFF, 2002].**

Dans la dernière colonne nous avons calculé, d'après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d), la vitesse de corrosion approximative du métal (=épaisseur de métal perdue en une année)

		<b>I<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	<b>R<sub>p</sub></b> ( $10^5\Omega.\text{cm}^{-2}$ )	<b>V<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{m/an}$ )
<b>Titane grade 2</b>	Salive témoin	1	5	9
	<b>Salive fluorurée et acidifiée</b>	500	0,01	<b>4350</b>
<b>Ti-6Al-4V</b>	Salive témoin	1,5	4,3	3
	<b>Salive fluorurée et acidifiée</b>	480	0,02	<b>4180</b>
<b>Ni-Ti</b>	Salive témoin	20	0,6	170
	<b>Salive fluorurée et acidifiée</b>	250	0,05	<b>2170</b>
<b>Ni-Ti-Co</b>	Salive témoin	15	0,7	130
	<b>Salive fluorurée et acidifiée</b>	300	0,03	<b>2610</b>

### 3424 - Interprétation chimique du phénomène

En milieu acide et fluoruré, le titane ne possède plus aucune résistance à la corrosion et se dégrade aisément. Ce phénomène est interprété comme le résultat de l'incorporation d'ions fluorures  $\text{F}^-$  dans la couche d'oxyde, dont les propriétés de recouvrement sont alors considérablement amoindries [TOUMELIN-CHEMLA, 1996].

Une faible quantité de fluorures, en présence d'un milieu acide induit la réaction chimique suivante :  $\text{NaF} + \text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_3\text{-COONa}$ . Les molécules d'acide fluorhydrique produites peuvent ensuite réagir avec l'oxyde de titane :  $\text{TiO}_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{TiOF}_2$ , et augmenter la proportion dans le titane de composés oxyfluorés non protecteurs. Ceux-ci risquent alors d'induire de nombreux défauts dans la couche d'oxydes du titane dont la protection est considérablement amoindrie. [TOUMELIN-CHEMLA, 1996]

Les résultats des différentes études citées précédemment doivent nous interpeller quant à l'usage des gels prophylactiques fluorurés dont le pH est acide (environ 4-5). Ces dernières décennies, l'application prophylactique, à intervalles de temps réguliers, de gels et solutions contenant de fortes concentrations de fluorures s'est en effet généralisée, aboutissant à un impact significatif sur la prévention de la carie dentaire [STOUKEY, 1990].

Cependant l'utilisation et la délivrance de ces gels fluorurés doit être contrôlée pour éviter leurs effets préjudiciables sur les restaurations prothétiques, les implants ou encore les brackets et fils orthodontiques en titane ou alliages de titane.

Par ailleurs des études pourraient être faites pour optimiser la formulation des gels en conciliant la lutte contre la carie et la pérennité des restaurations métalliques ; une attention toute particulière doit être portée au pH de ces préparations.

Dans tous les cas il est préférable de limiter l'utilisation de gels ou solutions fluorurés chez les jeunes patients portant des brackets orthodontiques en Ni-Ti pour plusieurs raisons :

- d'une part cet alliage ayant une faible résistance à la corrosion en milieu acide et fluoruré, une quantité non négligeable d'ions nickel peuvent être libérés dans l'organisme et causer des réactions toxiques ou allergiques ;
- d'autre part, l'utilisation de gels de fluoration topique avec des fils orthodontiques en Ni-Ti peut diminuer sérieusement les propriétés mécaniques des fils et contribuer au prolongement du traitement orthodontique [WALKER, 2005].

### **35- Autres métaux présents en bouche : couplage galvanique**

#### **351 - Données expérimentales sur les associations métalliques utilisées en prothèse implantaire**

Il a été rapporté des cas d'échecs implantaires avec participation étiologique de phénomènes de corrosion [GUINDY, 2004]. Il apparaît donc essentiel de diminuer les risques de corrosion galvanique entre un implant et d'autres métaux présents en bouche. Ceci passe d'abord par un choix raisonné de l'alliage constituant la suprastructure implantaire afin de ne pas mettre en péril la pérennité des restaurations.

Beaucoup d'études ont été réalisées à ce sujet et leurs résultats sont assez concordants. Reclaru et Meyer en 1994, comme Venugopalan et Lucas en 1998, ont créé dans leurs études des conditions expérimentales (salive désaérée et acidifiée) imitant ce qui peut se passer dans un espace confiné comme le joint entre un implant et sa suprastructure, propice à l'initiation de corrosion par crevasses. Différents alliages ont été testés en association avec le titane pur et des mesures électrochimiques ont été enregistrées. Les courants galvaniques mesurés sont faibles et du même ordre de grandeur ( $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup>, soit des vitesses de corrosion de 0,9 et 0,09 µm/an), cependant des dégradations de surface sont observées au microscope électronique à balayage quand le titane est en présence d'alliages non précieux (Cr-Mo, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni-Mo), susceptibles de provoquer ou accélérer un phénomène de corrosion par crevasses. Par contre, le couplage du titane au titane ou aux alliages précieux, à base or ou base palladium ne présentent pas de risque de provoquer ou d'accélérer un phénomène de corrosion par crevasses.

D'autres études [TAHER, 2003] [CORTADA, 1999] mesurant des courants électrochimiques de couples métalliques dans des conditions plus standards (salive artificielle neutre) présentent des résultats concordants à savoir :

- les couples générant les plus faibles courants de corrosion galvanique sont : Ti/Ti coulé, Ti/Ti usiné, Ti/alliages précieux à base or ou Ag-Pd,
- les couples générant les plus forts courants de corrosion galvanique sont : Ti/amalgame, Ti/Ni-Cr.

Par ailleurs Giner coll. observent qu'un implant en titane au contact d'un alliage Ni-Cr libère une quantité non négligeable d'ions tandis que l'implant coiffé d'une suprastructure de titane présente la plus faible libération d'ions de tous les matériaux testés (titane, alliage base or, base palladium, Ni-Cr) en salive artificielle à pH neutre à 37°C.

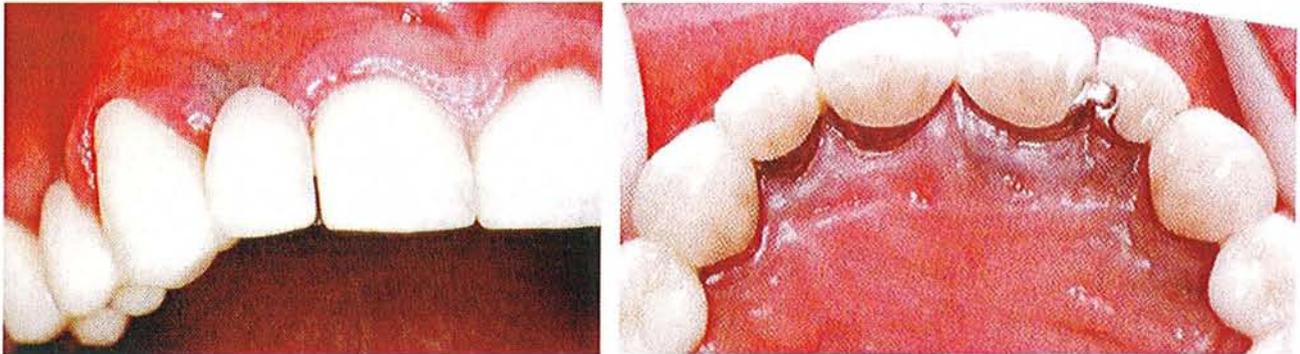
Ainsi il est recommandé de réaliser les suprastructures implantaires en titane, de manière à ce que les couples de métaux en présence soient de potentiels voisins, ou en alliages précieux.

### **352 - Conséquences de la corrosion galvanique sur l'environnement péri-implantaire**

Nous avons vu précédemment que des phénomènes de corrosion galvanique peuvent se produire au niveau de réhabilitations implantaires et en particulier au niveau du joint entre l'implant et sa suprastructure, site appauvri en oxygène et soumis à des pH acides. Les ions

issus de ces métaux corrodés sont amenés à diffuser au niveau des tissus adjacents, tissus mous et tissus durs, pouvant causer des réactions toxiques localement [WIRZ, 1993].

Cortada et coll. rapportent un cas de coloration gingivale grisâtre autour d'une reconstruction céramo-métallique sur implant. La composition des alliages utilisés n'est pas rapportée mais cette coloration (figure 35) serait due à l'infiltration de produits de corrosion dans les muqueuses péri-implantaires [CORTADA, 1999].



**Figure 35 - Dyschromies de la gencive en regard de couronnes sur implants [CORTADA, 1999]**

Le phénomène d'ostéointégration ne semble pas être affecté par le polymétallisme si l'on en croit les résultats in vivo chez le singe de Foti et coll. En effet, il n'y a pas de différence significative, au niveau de l'index d'ostéointégration, entre les implants recouverts d'une suprastructure en titane et ceux supportant une suprastructure en alliage précieux, mises en place 4 mois après la pose des implants. Par contre des ions métalliques sont retrouvés dans l'os autour des implants supportant les suprastructures en alliage précieux, ce qui n'est pas le cas avec les reconstructions « tout titane ».

Par contre, les phénomènes de corrosion galvanique semblent avoir des effets néfastes après la période d'ostéointégration comme l'expliquent certains auteurs :

- A l'occasion d'une revue de littérature sur les fractures d'implants en 2002, Tagger Green et coll., suggèrent que des phénomènes de corrosion galvanique pourraient participer à la résorption osseuse entraînant la fracture d'implants par fatigue du métal (causes de fractures déjà reconnues auparavant [PIATELLI, 1998] [RANGERT, 1995] [MORGAN, 1993]. Ils présentent en effet un cas de fracture implantaire 4 ans après la pose d'une couronne céramo-métallique en alliage Ni-Cr. Des traces de corrosion sont observées sur la couronne et la cytotoxicité du nickel [MORAIS, 1998] est mise en cause, autant que la péri-implantite, dans la résorption osseuse.

- Guindy et coll., en 2004, ont analysé les surfaces métalliques et l'os autour de six implants déposés, après ostéointégration, pour échecs dus à la corrosion de la suprastructure et à la résorption osseuse. Les suprastructures étaient toutes en alliage à base d'or (86%), de platine (7%), de palladium (4%), d'argent (1%), de cobalt et d'indium (2%). Les résultats montrent des lésions de corrosion par crevasses sur les 6 implants étudiés et dans l'intrados des couronnes céramo-métalliques au niveau cervical. Les échantillons d'os collectés autour des implants contiennent des taux élevés d'ions métalliques (Au, Cu, Co, In, Pd, Ag) par rapport à l'os normal. Les auteurs émettent l'hypothèse que les phénomènes de corrosion ont largement accéléré la perte des implants, qui aurait été, selon eux, plus tardive s'il n'avait été question que d'occlusion défavorable et/ou péri-implantite.

Les auteurs suggèrent que ces phénomènes néfastes de corrosion pourraient être évités par différentes précautions :

- un scellement efficace et hermétique du joint implant-suprastructure pour éviter la colonisation bactérienne qui contribue à la réduction locale du pH, initiant ou accélérant le processus de corrosion ;
- la mise en place d'implants non enfouis avec des connexions supra-gingivales, éliminant ainsi le « fossé » marginal et juxta-osseux entre l'implant et sa suprastructure ;
- l'utilisation de matériaux biocompatibles pour la suprastructure : titane, niobium, céramiques pures ou alliages à base d'or en évitant les oxydes de liaison cytotoxiques comme l'indium, le cobalt et le gallium.

### **353 – Données expérimentales sur le couplage galvanique d'alliages orthodontiques**

Dans les techniques orthodontiques segmentées (de Ricketts ou Burstone) l'utilisation de différents alliages côte à côte est chose fréquente. Ces techniques sont donc susceptibles d'augmenter le risque de corrosion par couplage galvanique. Afin de recréer ces situations in vitro, Marchal et coll. ont étudié le comportement en corrosion de couplages entre l'acier et le Nitinol® d'une part et l'acier et le TMA® d'autre part, et ce, en salive artificielle standard, acidifiée, fluorée, acidifiée et fluorée. Le Nitinol® et le TMA® contiennent respectivement 45% et 77,5% de titane.

En salive artificielle standard (AFNOR ; pH neutre), le courant de corrosion issu des 2 couplages est presque nul, ainsi aucune corrosion d'origine galvanique ne peut être envisagée dans ce milieu, sûrement grâce à l'aptitude à la passivation des deux alliages placés en anode

(Nitinol® et TMA®). La variation du milieu affecte peu le couplage TMA-acier. En effet dans toutes les salives, le courant de corrosion chute rapidement et ne dépasse pas quelques  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  après une heure d’immersion. Par contre le couplage acier-Nitinol conduit à un courant galvanique important et qui augmente avec le temps dans la salive acidifiée et enrichie en fluorures (tableau XII). Ceci traduit l’incapacité du Nitinol à former une couche passive stable et protectrice dans ce milieu.

**Tableau XII – Courants de couplage galvanique ( $I_{\text{corr}}$ ) et vitesses de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) après une heure d’immersion (surface anode = surface cathode) dans l’étude de Marchal et coll. en 2002.**  
la vitesse de corrosion approximative du métal a été calculée d’après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d)

		Salive standard	Salive acidifiée	Salive fluorurée	Salive fluorurée acidifiée
<b>Acier- Nitinol</b>	$I_{\text{corr}}$	0,05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	$V_{\text{corr}}$	0,4 $\mu\text{m}/\text{an}$	7,1 $\mu\text{m}/\text{an}$	1,4 $\mu\text{m}/\text{an}$	560 $\mu\text{m}/\text{an}$
<b>Acier - TMA</b>	$I_{\text{corr}}$	0,12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,77 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	$V_{\text{corr}}$	1,0 $\mu\text{m}/\text{an}$	99 $\mu\text{m}/\text{an}$	6,7 $\mu\text{m}/\text{an}$	6,4 $\mu\text{m}/\text{an}$

NB : le calcul est fait en considérant que seul le titane de l’alliage se corrode. L’alliage est donc assimilé à du titane pur (calcul qui permet de donner un ordre de grandeur)

### **36 – Modes d’assemblage des pièces prothétiques à base de titane**

Le titane utilisé en prothèse, est amené à être en contact avec des ciments de scellement et d’obturation canalair. Deux études récentes ont cherché à montrer l’influence de ces ciments sur la résistance à la corrosion du titane, à l’aide d’électrodes électrochimiques en titane, couvertes ou non de différents ciments, en salive artificielle.

Turpin et coll. et Demirel et coll. ont observé une diminution de la résistance à la corrosion ( $R_p$  passe de 1,15 à 0,3  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) du titane quand il était couvert par un ciment verre ionomère ou un ciment au phosphate de zinc (tableau XIII). Au contraire, il n’y a pas eu de variation significative de la résistance à la corrosion quand le titane était couvert par un ciment eugénol-oxyde de zinc et les auteurs ont alors observé des valeurs de  $R_p$  similaires à celles obtenues avec des alliages précieux (les plus résistants à la corrosion) [TURPIN, 2000]. La diminution de la résistance à la corrosion du titane est imputée à la libération d’ions fluorures [BOERE, 1995] [COHEN, 1992] par les ciments verres ionomères et au caractère acide des ciments à base de phosphate de zinc.

Il est intéressant de noter que, dans tous les cas, la susceptibilité à la corrosion du titane est moindre pour du titane recouvert de ciment (valeurs de  $R_p$  élevées, de l'ordre de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) que pour du titane immergé dans du gel fluoruré type Fluogel® (valeurs de  $R_p$  plus faibles, de l'ordre de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) [TURPIN, 2000].

D'autre part, parmi les 3 modes d'assemblage libérant des fluorures, testés par Demirel et coll., c'est le composite de collage à base de molécule MDP (Panavia F®, Kuraray) qui diminue le moins la résistance à la corrosion du titane, suivi par le ciment verre ionomère modifié par adjonction de résine (Pro Tec Cem®, Vivadent) et le ciment verre ionomère classique (Vitremer®, 3M) (tableau XIII).

Par ailleurs dans les deux études [TURPIN, 2000] [DEMIREL, 2003] la présence de ciment ne perturbe pas significativement l'aptitude à la passivation du titane ( $E_{\text{corr}}$  augmente puis se stabilise dans le temps (cf. figure 18, partie 24321). Donc, le fait de recouvrir du titane par du ciment verre ionomère ne mène pas à la dépassivation du titane.

**Tableau XIII – Variations des paramètres électrochimiques selon le mode d'assemblage associé au titane, dans différentes études.** VI = verre ionomère ; VIM = verre ionomère hybride ou modifié par adjonction de résine ;  $\text{ZnPO}_4$  = phosphate de zinc ; eugénol-ZnO = eugénol-oxyde de zinc.

<i>Référence</i>		<b>E<sub>corr</sub></b> (mv/SCE)	<b>R<sub>p</sub></b> ( $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	<b>I<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	<b>V<sub>corr</sub></b> ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
<i>TURPIN, 2000</i> <i>(valeurs relevées après 24h d'immersion)</i>	Ti non recouvert	-	11,5	-	-
	Ti couvert par ciment VI*	-	2,8	-	-
	Ti couvert par ciment $\text{ZnPO}_4$	-	2,9	-	-
	Ti couvert par ciment eugénol-ZnO	-	12,3	-	-
<i>DEMIREL, 2003</i> <i>(valeurs relevées après 4jours d'immersion)</i>	Ti non recouvert	- 275	-	2,07	18
	Ti couvert par composite de collage dual* (Panavia F®)	- 291	-	2,19	19
	Ti couvert par ciment VI* (Vitremer®)	- 317	-	2,39	21
	Ti couvert par ciment VIM* (Pro Tec Cem®)	- 313	-	2,35	20
	Ti couvert par ciment $\text{ZnPO}_4$ (Adhesor®)	- 350	-	2,63	23
	Ti couvert par ciment eugénate (Austenal Dental®)	- 194	-	1,45	13

\* ciments libérant des fluorures

En conclusion le titane recouvert de ciments acides ou fluorurés montre une plus grande susceptibilité à la corrosion ( $R_p$  diminué,  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  augmentés). Par contre, il n'y a pas de contre-indication clinique, selon les auteurs, à l'utilisation de ces ciments pour des restaurations en titane puisqu'il n'y a pas de preuve qu'un ciment acide et fluoruré provoque la dépassivation du titane.

### **37 - Flore bactérienne**

Les études réalisées dans le domaine industriel, très touché par la corrosion bactérienne, montrent que les micro-organismes ne s'attaquent pas directement aux métaux mais modifient de façon drastique, par leur métabolisme, la physico-chimie à l'interface matériau-environnement (pH, concentration en oxygène, libération de complexants...) créant des conditions pouvant initier ou accélérer la corrosion.

C'est d'ailleurs une des hypothèses qu'émettent Shibli et coll. dans leur étude en 2005, où ils analysent, en microscopie électronique, la surface d'implants ayant subi des échecs précoces (avant mise en charge) et tardifs (après mise en charge) dus à un manque d'ostéointégration, caractérisé par une mobilité implantaire. Les analyses (spectres EDS) montrent différents degrés de résidus organiques à la surface des implants déposés et des éléments contaminants (O, N, Na, Ca, Al, P, Si) non retrouvés à la surface des implants témoins. Selon les auteurs ces contaminants ne proviendraient pas que du matériel lui-même mais aussi des fluides organiques. Le calcium et le silicium auraient notamment l'effet de promouvoir un phénomène de corrosion par contrainte à la surface de l'implant après rupture du film passif, engendrant la dissolution du titane dans les tissus environnants. Enfin, les produits issus des microorganismes comme les pathogènes parodontaux pourraient, selon ces auteurs, augmenter ces réactions.

Bien que peu nombreuses, les études concernant les effets des microorganismes de la flore buccale sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires, ont des résultats qui vont dans le même sens :

- En 2001, dans l'étude de Laurent et coll., les potentiels de corrosion  $E_{\text{corr}}$  des échantillons en alliages précieux (Au-Pd) et non précieux (Ni-Cr) diminue en présence d'*Actinomyces viscosus*, qui exercerait essentiellement une influence à travers sa consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte.

- En ce qui concerne plus précisément le titane, les résultats de Chang et coll. en 2003 (tableau XIV), montrent que la présence dans le milieu d'étude (solution de Ringer) de *Streptococcus mutans* ou des produits issus de son métabolisme réduit la « noblesse » (potentiel en circuit ouvert) des échantillons contenant du titane (titane commercialement pur, Ti6-Al-4V et Ni-Ti). *Streptococcus mutans* fait également diminuer les potentiels de corrosion  $E_{\text{corr}}$  des échantillons de titane commercialement pur, de Ti-6Al-4V et de Ni-Ti, alors que les produits issus du métabolisme de *Streptococcus mutans* abaissent uniquement le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  des échantillons de Ni-Ti. La présence de produits du métabolisme de la bactérie dans le milieu expérimental augmente aussi le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  du titane qui passe de valeurs de l'ordre de  $10^{-8}$  A.cm<sup>-2</sup> à des valeurs de l'ordre de  $10^{-7}$  A.cm<sup>-2</sup>. Enfin, la présence dans le milieu de *Streptococcus mutans* ou des produits issus de son métabolisme augmente le courant de passivation  $I_{\text{pass}}$  du titane pur, ce qui diminue la résistance de la couche protectrice du métal.

Cependant certains résultats de cette étude [CHANG, 2003] nous paraissent contradictoires (tableau XIV). En effet, la présence de *Streptococcus mutans* dans le milieu d'étude diminue le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  du titane pur et augmente sa résistance de polarisation  $R_p$ . Par ailleurs, la présence de produits issus du métabolisme de la bactérie augmente le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  du métal. L'évolution de ces paramètres évoque plutôt l'augmentation de résistance à la corrosion du titane en présence de *Streptococcus mutans* et des produits issus de son métabolisme.

**Tableau XIV – Variations des paramètres électrochimiques du titane en présence de *Streptococcus mutans* ou des produits issus de son métabolisme. [CHANG, 2003]**

La vitesse de corrosion approximative du métal a été calculée d'après la loi de Faraday (cf. partie 24322-d)

	<b>E<sub>corr</sub></b> (mv/SCE)	<b>R<sub>p</sub></b> (10 <sup>5</sup> Ω.cm <sup>-2</sup> )	<b>I<sub>corr</sub></b> (μA.cm <sup>-2</sup> )	<b>I<sub>pass</sub></b> (μA.cm <sup>-2</sup> )	<b>V<sub>corr</sub></b> (μm/an)
Solution de Ringer (témoin)	- 77	0,2	8,95	12,6	78
Solution de Ringer + <i>Streptococcus mutans</i>	- 322	1,2	0,23	41	2,0
Bouillon de soja (témoin)	- 340	1800	0,054	0,0013	0,5
Bouillon de soja + produits issus du métabolisme de <i>Streptococcus mutans</i>	- 250	3,7	0,35	8,95	3,0

Ces résultats démontrent, avec réserves, que les bactéries appartenant à l'espèce *Streptococcus mutans*, même si elles ne provoquent pas de rupture du film de passivation dans ces conditions expérimentales, diminuent la résistance à la corrosion des alliages à base de titane et leur aptitude à la passivation. Selon les auteurs, l'acide lactique produit par ces bactéries pourrait expliquer ce phénomène. *Streptococcus mutans* est une des bactéries les plus communes de la cavité buccale. Son potentiel cariogénique a été démontré dans de nombreuses études. Ainsi, quand des restaurations métalliques sont adjacentes à des caries actives, le risque de corrosion bactérienne serait accru.

Une étude plus récente de Najih et coll. conforte les résultats des précédentes en montrant que le courant de corrosion I<sub>corr</sub> d'échantillons de titane est augmenté en présence d'une bactérie du genre *Staphylococcus*.

Nos travaux personnels qui seront exposés en quatrième partie vont également dans le sens de ces résultats, qui nous amènent à penser que les micro-organismes de la flore buccale joueraient bien un rôle dans le comportement en corrosion des alliages dentaires et plus particulièrement du titane. Ce rôle s'exercerait vraisemblablement en diminuant la résistance à la corrosion du titane et en accélérant les phénomènes de corrosion (piqûres, crevasses) initiés par d'autres facteurs du milieu buccal vus précédemment. Dans tous les cas, des études complémentaires seraient nécessaires pour préciser l'influence des bactéries buccales sur le comportement en corrosion du titane.

### Conclusion pour le chapitre 3 :

Malgré certaines variations de conditions expérimentales (utilisation de salives artificielles et temps d'expérience variés...) dans les différentes études recensées ici, nous proposons un tableau récapitulatif des vitesses de corrosion (paramètre le plus évocateur) du titane en fonction de différents paramètres spécifiques au milieu buccal et à l'exercice de l'art dentaire (tableau XV).

**Tableau XV – Tableau récapitulatif des variations de vitesses de corrosion du titane selon différents paramètres spécifiques au milieu buccal et à travers différentes études.**

	<b>Ordre de variation de V<sub>corr</sub></b>	<b>Références</b>
<b>Nature de l'alliage de titane</b>	10 <sup>-7</sup> m/an (pour du titane pur) à 10 <sup>-6</sup> m/an (pour certains alliages de titane)	GROSGOGEAT, 2004 KUPHASAK, 2001
<b>Traitement de surface implantaire</b>	10 <sup>-6</sup> m/an à 10 <sup>-5</sup> m/an (projection de plasma)	SIMON, 2005
<b>Acidité du milieu</b>	10 <sup>-6</sup> m/an (pH = 5,3) à 10 <sup>-5</sup> m/an (pH = 2,5)	SCHIFF, 2002
<b>Teneur en fluorures du milieu</b>	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-5</sup> m/an (de 1g/l à 10g/l de fluorures)	SCHIFF, 2002 COHEN, 1992 TOUMELIN-CHEMLA, 1996 RECLARU, 1998
<b>Milieu acidifié et fortement fluoruré = gels prophylactiques</b>	10 <sup>-3</sup> m/an (Fluogel®)	SCHIFF, 2002 COHEN, 1992 TOUMELIN-CHEMLA, 1996
<b>Couplage galvanique en prothèse et en ODF</b>	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-5</sup> m/an	MARCHAL, 2002 RECLARU, 1994 VENUGOPLAN, 1998
<b>Modes d'assemblage des pièces prothétiques en titane</b>	10 <sup>-5</sup> m/an	TURPIN, 2000 DEMIREL, 2003
<b>Flore bactérienne</b>	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-5</sup> m/an	CHANG, 2003 NAJIH, 2004

Cette revue bibliographique confirme que le titane présente une excellente résistance à la corrosion étant donné les faibles valeurs de courants et vitesse de corrosion relevée dans les nombreuses études. Un risque de corrosion accrue du titane est cependant attendu dans des milieux acides et riches en fluorures surtout. Dans ces conditions, ainsi que dans les espaces

confinés (exemple : joint prothétique) la rupture du film de passivation est possible, surtout si ces conditions perdurent dans le temps. Les autres paramètres tels que le traitement de surface, l'acidité, le couplage galvanique ou encore le mode d'assemblage diminuent la résistance à la corrosion du titane sans risquer de rupture du film protecteur. Les bactéries de la flore buccale semblent avoir cette même influence.

Il paraît néanmoins important que le clinicien ne néglige aucun de ces paramètres dans ces choix de traitements, car on est en droit de penser que l'accumulation de ceux-ci peut nuire, à long terme, à la pérennité des restaurations en titane. De plus, il faut rappeler que dans toutes les conditions exposées ci-dessus, des ions titane sont relargués dans l'organisme. Or, malgré une excellente biocompatibilité, la biostabilité du titane est de plus en plus questionnée [TSCHERNITSCHKEK, 2005]. Certaines études rapportent en effet des interactions biochimiques dues au relarguage d'ions titane, des discolorations et des réactions allergiques [BLACK, 1990] [MILOSEV, 2000] [TAMAI, 2001] [THOMAS, 2006] Nous ne développerons pas ces aspects ici mais ils pourraient faire l'objet d'un travail à part entière.

**4 – TRAVAUX PERSONNELS :**  
**INFLUENCE D'UNE BACTERIE SULFATO-REDUCTRICE**  
**(*Desulfovibrio fairfieldensis*)**  
**SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DU TITANE**

**41 – Introduction**

Il est admis que leur comportement face à la corrosion influence largement la biocompatibilité des alliages dentaires. C'est pourquoi il est primordial de caractériser ce comportement. Comme nous l'avons exposé dans les chapitres précédents, le titane, malgré une résistance à la corrosion élevée, est soumis à l'agressivité du milieu buccal. Ainsi de nombreuses études montrent que le film d'oxydes protecteurs du titane risque principalement d'être altéré en présence d'un milieu acide et fluoré, ou par des phénomènes de corrosion galvanique. Des interrogations demeurent par rapport au rôle des microorganismes de la flore buccale car peu de travaux relatent leurs effets sur la résistance à la corrosion du titane (cf. partie 36).

Ce problème de corrosion bactérienne a été plus largement étudié dans le domaine industriel où les bactéries sulfato-réductrices sont fréquemment mises en cause en tant qu'accélérateurs de la corrosion (cf. partie 23228). Or, certaines espèces de bactéries sulfato-réductrices sont retrouvées en bouche et principalement dans les poches parodontales [VAN DER HOEVEN, 1995] [BOOPATHY, 2002]. Les BSR produisent du H<sub>2</sub>S, issu de la réduction dissimulatrice du sulfate [BOOPATHY, 2002]. Persson a démontré en 1992 la toxicité directe du H<sub>2</sub>S au sein des poches parodontales (inactivation de la cytochrome oxydase) et sa nocivité indirecte vis-à-vis des défenses immunologiques au sein des poches.

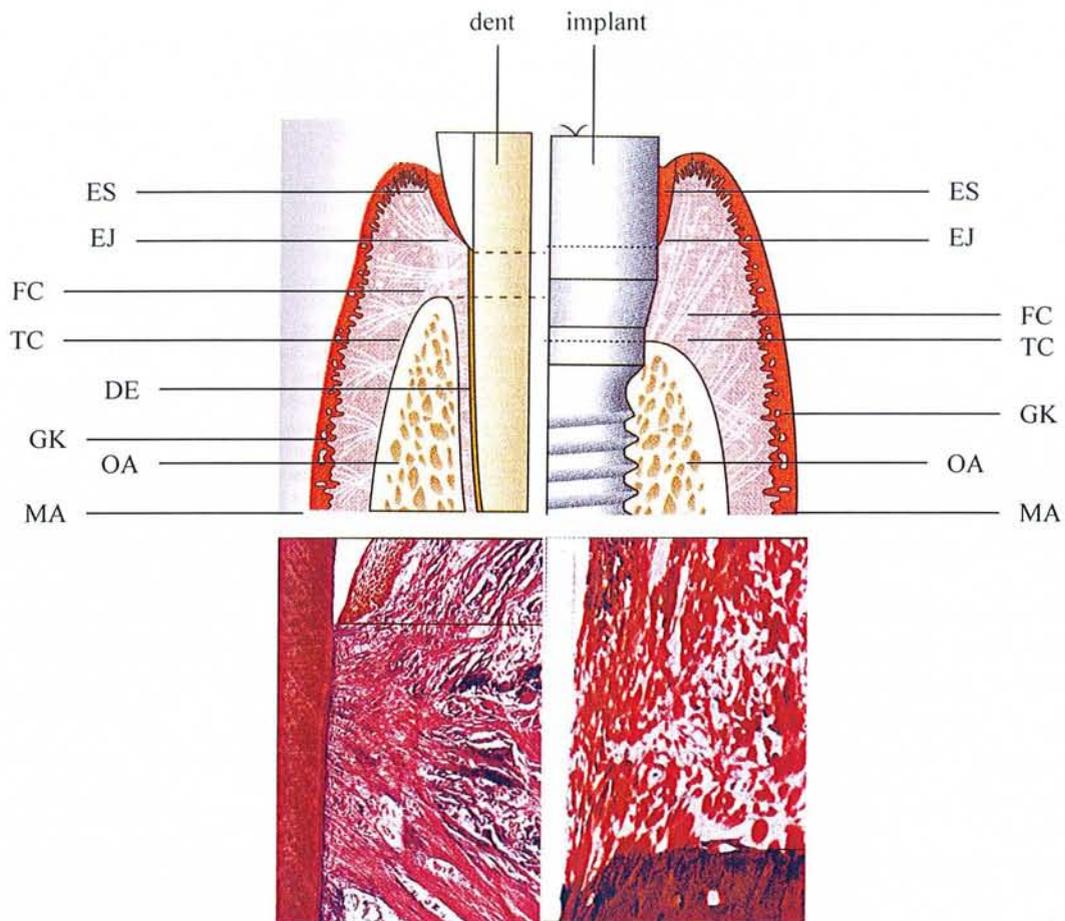
Des travaux récents [LANGENDIJK, 2001] [LOUBINOX, 2002] ont mis en évidence la présence dans les poches parodontales de *Desulfovibrio fairfieldensis* (*Df*). Cette espèce bactérienne reste encore mal connue, notamment en ce qui concerne ses conditions de croissance, ses possibilités d'adhésion aux surfaces solides. Par contre, des études sur les caractères physiologiques et la capacité d'adhésion d'autres espèces du genre ont été publiées : elles concernent *Desulfovibrio vulgaris* [SHELLEY, 2004] ou *Desulfovibrio*

*desulfuricans* [LOPES, 2002], ce qui donne des points de repère pour la mise en œuvre de la culture de *Df.*

D'autre part, le titane, présent aujourd'hui dans de nombreuses applications médicales, est actuellement le matériau de choix pour la fabrication des implants [CARLSSON, 1986], du fait de son excellente biocompatibilité *in vivo* et *in vitro* [TSCHERNITSCH, 2005]. Le titane permet un contact direct entre l'os et l'implant conduisant à l'ostéointégration [BRANEMARK, 1977] [ADELL, 1981], largement maîtrisée par d'autres spécialités comme la chirurgie orthopédique.

L'implantologie est un domaine qui donne lieu à de nombreuses innovations, notamment en ce qui concerne l'état de surface implantaire. Il se dégage deux grandes tendances entre les surface lisses, souvent réservées au col implantaire car elles permettent une meilleure interaction avec les tissus mous, et les surfaces rugueuses qui favorisent la formation du tissu osseux et l'ostéointégration [DEPORTER, 1986], et plus particulièrement les interactions précoces entre les cellules sanguines et l'implant lors de la phase d'ostéoconduction [SOSKOLNE, 2002]. De nombreux procédés visant à rendre les surfaces implantaires rugueuses existent et font toujours l'objet de nouvelles études : procédés par addition (spray de plasma, oxydation anodique, revêtement d'hydroxyapatite...) ou par soustraction (abrasion, mordantage chimique...).

En parallèle, on sait que, dans l'année qui suit la mise en place d'un implant dentaire, la perte osseuse moyenne est de 1,5 mm, puis 0,1mm par an [ZARB, 1990], ce qui forme une légère « cratèrisation » autour de l'implant, tout en restant dans les critères de succès clinique. Il est également admis que les tissus mous péri-implantaires n'adhèrent pas à un implant comme la gencive à une dent (Figure 36) ; c'est-à-dire qu'il n'existe ni attache épithéliale avec hémidesmosomes, ni attache conjonctive autour d'un implant mais un long épithélium de jonction, formant une barrière tissulaire fragile. Finalement on a montré une absence d'étanchéité du contact gencive-implant contrairement à celui de la dent avec la gencive [IKEDA, 2002]. Ainsi la salive et le fluide crévulaire ont la possibilité de véhiculer les bactéries de la flore buccale jusqu'aux premières spires implantaires.



**Figure 36 - Comparaison anatomique et histologique des tissus mous parodontaux et implantaires**

[BORGHETTI, 2000] :

Autour des implants, il n'y a pas d'attache conjonctive et les fibres de collagène sont orientées parallèlement à l'implant, de la crête osseuse jusqu'au rebord muqueux.

ES : épithélium sulculaire ; EJ : épithélium jonctionnel ; FC : fibres de collagène ; TC : tissu conjonctif ; GK : gencive kératinisée ; OA : os alvéolaire ; MA : muqueuse alvéolaire ; DE : desmodonte.

Signalons que l'échec à long terme ou les signes précédant l'échec d'un implant par perte osseuse ont reçu l'appellation de péri-implantite (European word workshop, 1993). L'étiologie de cette affection a été très vite définie comme étant liée à la plaque bactérienne [MOMBELLI, 1987] [HICKEY, 1991] et aux surcharges occlusales [ROSENBERG, 1991]. La péri-implantite s'avère en définitive être un phénomène très complexe impliquant, outre ces facteurs classiques responsables de la destruction tissulaire, les réactifs physico-chimiques responsables de la biocompatibilité même du matériau titane dont les oxydes sont très réactifs [MOUHYI, 2003]. D'autre part, et malgré les progrès incessants de l'implantologie, les cliniciens restent confrontés à des cas d'absence d'ostéointégration ou de « rejet » d'implants (échecs à court terme) d'étiologie inconnue.

Enfin et pour élargir le champ d'investigation de notre travail, nous rappellerons les travaux de Yokoyama et coll. en 2002 qui ont montré l'initiation d'une corrosion en surface d'un implant dentaire par le phénomène de fragilisation hydrogène. Bien connu des métallurgistes, ce type de dégradation est dû à la propagation de microfissures pouvant aboutir à la fracture de l'implant (échec à long terme). La formation de fissures est attribuée au changement de propriétés mécaniques du titane suite à l'insertion, dans son réseau, d'hydrogène atomique provenant des sites cathodiques.

De ces constats et des interrogations qu'ils suggèrent, est née l'idée de cette étude : mettre en présence des bactéries appartenant à l'espèce *Desulfovibrio fairfieldensis* (*Df*) et du titane implantaire pour tenter de recréer in vitro une situation qui peut se produire dans la bouche. De nombreux travaux concernant la biocorrosion font mention de différentes bactéries sulfato-réductrices mais aucune n'évoque l'espèce *Desulfovibrio fairfieldensis*. C'est pourquoi il est particulièrement intéressant de chercher à savoir comment se comporte cette espèce.

L'étude publiée en 2005 par Rao et coll. a conforté notre choix, dans le sens où elle a montré l'apparition de corrosion par piqûres à la surface d'échantillons de titane immergés pendant 90 jours dans un milieu contenant des bactéries appartenant à l'espèce *Desulfovibrio vulgaris*. Nous avons d'abord recherché l'existence d'un processus d'adhésion des bactéries *Df* aux implants. En effet l'adhésion bactérienne au métal est un prérequis pour qu'il y ait une corrosion induite microbiologiquement [MARCHAL, 1998]. Puis, nous avons cherché à savoir si cette adhésion éventuelle pouvait être influencée par l'état de surface du titane. Enfin, nous nous sommes interrogés sur les possibilités et modalités qu'avaient les bactéries *Df* d'influencer le comportement en corrosion du titane. Pour caractériser cette hypothétique influence bactérienne sur la corrosion du titane, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques ; données qui manquent encore à l'heure actuelle dans la bibliographie internationale comme le souligne Rao en conclusion de son étude.

Le but de notre étude est donc de constituer des données et de montrer l'influence des bactéries sulfato-réductrices (en particulier *Df*) sur le comportement en corrosion du titane implantaire en fonction de l'état de surface.

## 42 – Hypothèses de travail et objectifs du travail

Nous sommes partis des hypothèses suivantes :

- le titane est un matériau corrodable ;
- les bactéries du genre *Desulfovibrio* sont connues pour leur pouvoir corrosif ;
- la présence en bouche de *Desulfovibrio fairfieldensis* a été démontrée ;
- la topographie en bouche des implants dentaires permet l'accès des bactéries à la surface implantaire à proximité de l'interface titane-os.

Ces hypothèses amènent à penser que les bactéries *Df*, qui ont accès aux surfaces implantaires, pourraient jouer un rôle dans la corrosion du titane.

Notre travail a consisté, dans un premier temps, à appréhender les exigences de culture des bactéries anaérobies, ainsi que celles de la caractérisation de la corrosion des métaux pour faire se rencontrer ces deux domaines spécialisés et distants. Dans un second temps, il a fallu s'inspirer des rares articles publiés sur l'adhésion des *Desulfovibrio* d'une part, et la corrosion bactérienne d'alliages dentaires d'autre part, pour élaborer et mettre en place un protocole visant à répondre de façon spécifique aux questions posées :

- Les bactéries anaérobies appartenant au genre *Desulfovibrio fairfieldensis* ont-elles la capacité d'adhérer au titane ?
- L'aspect de surface implantaire peut-il influencer l'adhésion de ces bactéries ?
- Les bactéries *Df* vont-elles influencer le comportement en corrosion du titane ?

## 43 – Matériels et méthodes

### 431 – Matériels

#### 4311 – Echantillons métalliques

2 types d'échantillons ont été utilisés :

#### 43111 - Implants

Nous avons utilisé différents types d'implants (3I, Implants Innovations) en titane :

- Implants usinés lisses de 4mm de diamètre et 8,5mm de longueur (ICE, Implant Threaded)
- Implants de dimensions 4x13mm à surface hybride (Osseotite NT Certain) (figure 37) : partie coronaire lisse (3 premières spires), partie apicale rugueuse après double mordançage acide (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

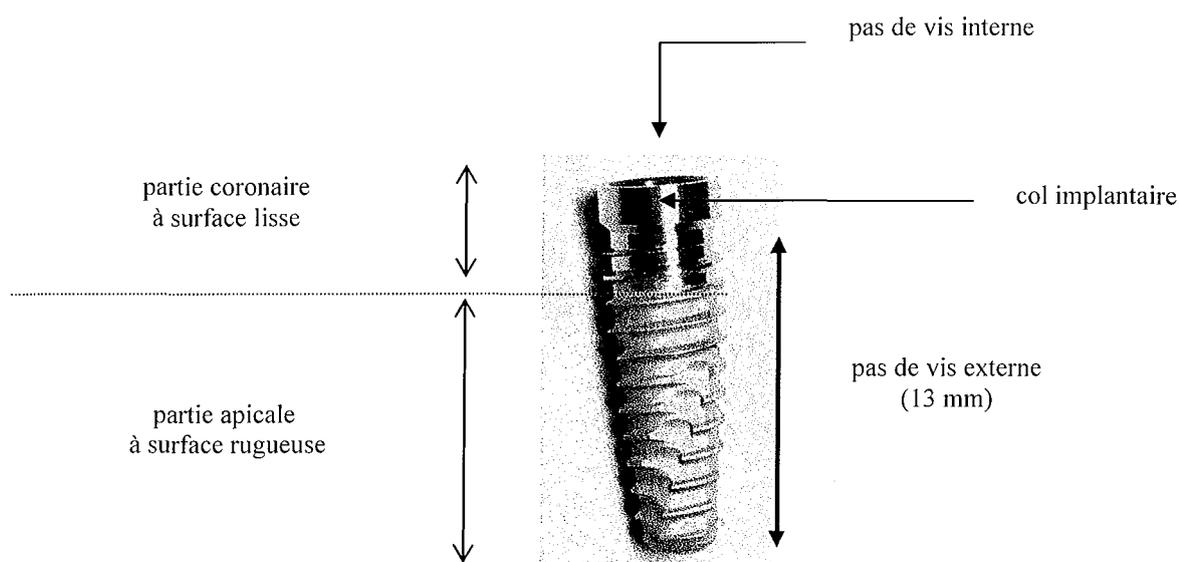


Figure 37 - Photo d'un implant en titane à surface hybride (Osseotite NT Certain ; 4x13mm)

## 43112 - Titane massif

Le matériau utilisé est du titane pur sous forme de cylindre de 6,4 mm de diamètre (Titanium rod. - pureté 99.7 %).

### 4312 - Souche bactérienne

Notre étude a porté sur la souche de *Desulfovibrio fairfieldensis* (Df) ATCC 700045 (American Type Culture Collection, Rockville MD USA), conservée à  $-80^{\circ}\text{C}$  dans du bouillon Brucella additionnée de 15% de glycérol. Avant les essais, elle a fait l'objet de 2 repiquages successifs sur gélose Brucella enrichie (BE) (BBL, Becton-Dickinson, Le Pont de Claix, France).

Matériel utilisé pour la culture de ces bactéries anaérobies (figure 38) :

- jarres hermétiques (Anaero Jar, Oxoid, Dardilly, France) ;
- sachets générateurs d'anaérobiose (Anaer Gen, Oxoid) ;
- indicateurs d'anaérobiose (Oxoid ou bioMérieux, Marcy d'Etoile, France).

Toute la partie bactériologique de notre étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de bactériologie de la Faculté de Médecine de Nancy.

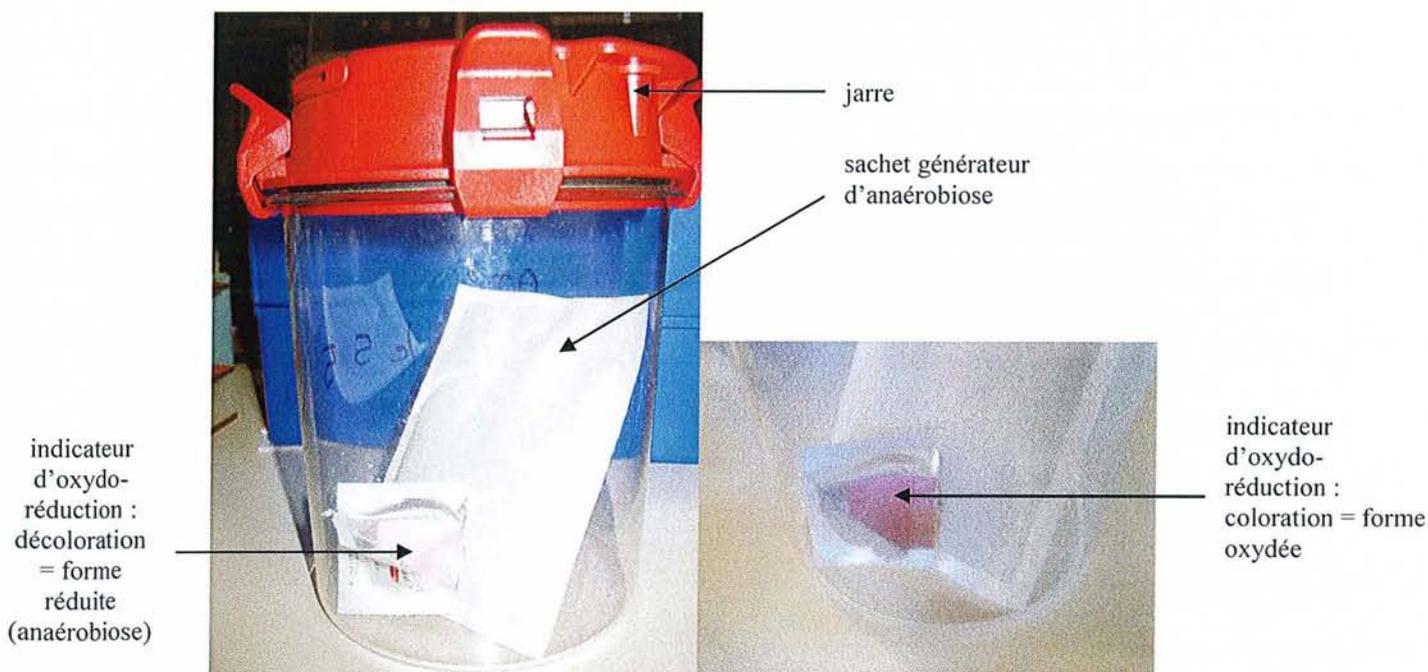


Figure 38 – Matériel utilisé pour la culture de bactéries anaérobies

### *4313 - Microscopes utilisés*

#### 43131 - Microscopes électroniques à balayage (MEB)

Avant tout essai, des observations de surface et en coupe des implants ont été réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB Philips XL30 équipé d'un détecteur EDS KeveX). L'observation des implants mis en présence de bactéries a été réalisée avec un autre microscope à balayage : Cambridge Stéréoscan S 240 (Laboratoire de microscopie électronique – Faculté de Médecine de Nancy).

#### 43132 - Microscope optique

Un microscope optique à immersion a permis l'observation des lames après coloration de Gram au grossissement x1000.

### *4314 - Appareils de mesures utilisés*

#### 43141 - Microsonde

Une sonde de Castaing CAMECA SX 100 a été utilisée pour analyser la composition atomique exacte des implants étudiés (Service commun d'analyses par sondes électroniques SCASE – Facultés des Sciences et Techniques UHP).

#### 43142 - Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre DU 7500 (Beckmann) a été utilisé pour mesurer la densité optique, à 600 nm, des milieux de culture liquides.

#### 43143 - Densitomètre

Un densitomètre Vitek Systems ATB 1550 (bioMérieux) a permis d'ajuster la concentration en bactéries des milieux liquides au point 0,5 de l'échelle de Mac Farland.

Un potentiostat, de type M263 ou M273 (Princeton Applied Research), interfacé par ordinateur, a été utilisé pour les mesures électrochimiques de cinétique de corrosion. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés par le biais du logiciel :M 352 Corrosion Analysis Software 2.23.

## 432 – Méthodes

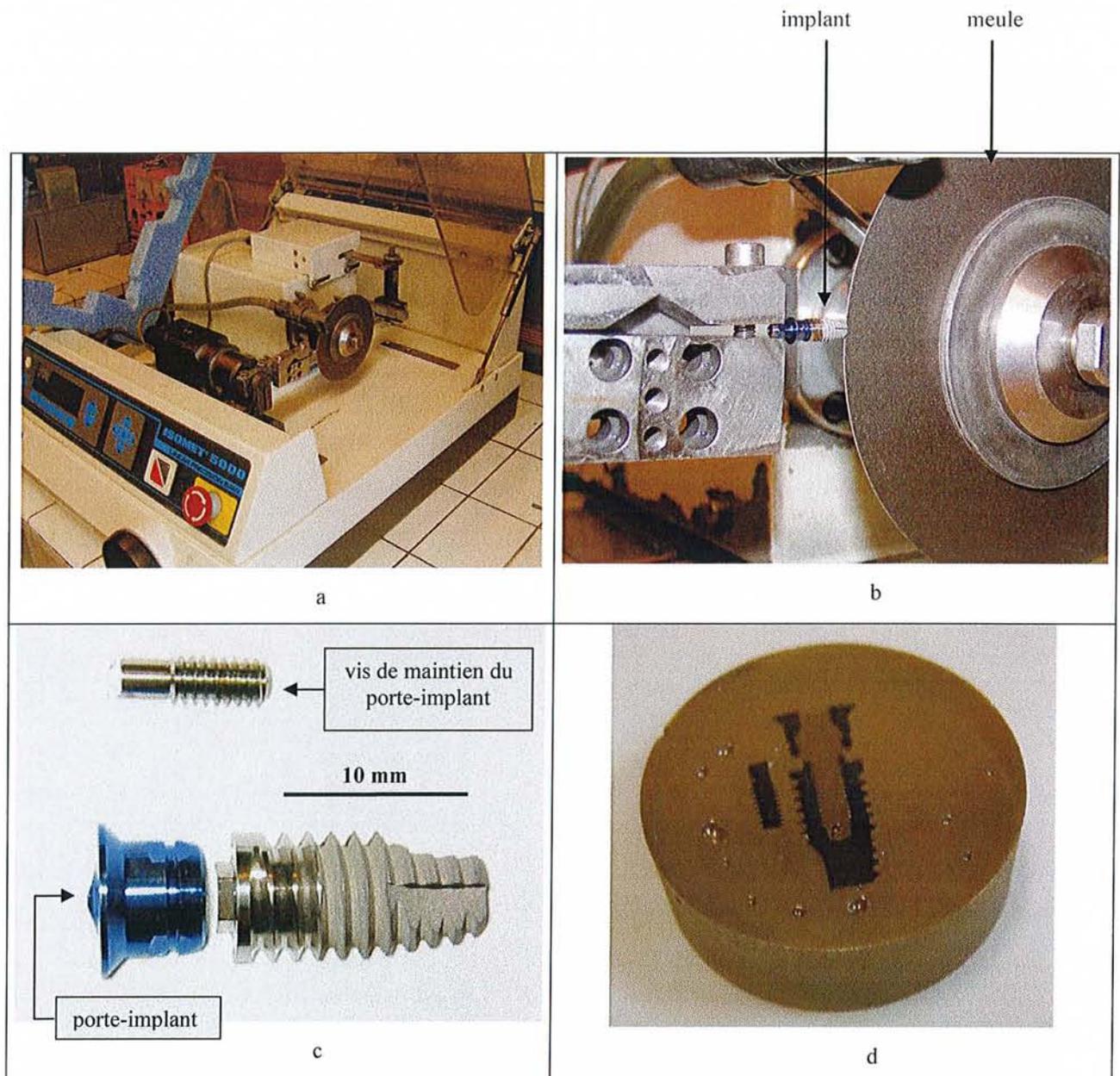
### *4321 - Préparation des implants pour les différentes étapes de l'étude*

#### 43211 - Préparation des implants pour observations en MEB et analyse à la microsonde

Afin de caractériser les implants utilisés, des observations de surface et en coupe longitudinale ont été réalisées en microscopie électronique à balayage. Pour cela un implant à surface hybride a été coupé en deux dans le sens de la longueur à l'aide d'une meule résinoïde (Acuthin , BUEHLER) de 0,48 mm d'épaisseur, montée sur microtronceuse, tournant à 4500 tr/min et refroidie par liquide de refroidissement contenant un inhibiteur de corrosion (figure 39). Les demi-implants ont été immergés dans l'éthanol et passés 3 minutes dans un bac à ultrasons. Ensuite ils ont été rincés à l'eau distillée et séchés.

Pour les analyses MEB en coupe, un demi-implant a été enrobé dans une résine araldite, puis poli au papier SiC (jusqu'au grain 2400) lubrifié à l'eau, puis à la suspension de silice colloïdale (suspension OP-S, Struers). Afin d'assurer une bonne conduction de la surface, l'échantillon a été métallisé au carbone.

Selon les données du fabricant, tous les implants sont en titane pur. Pour le vérifier, un demi-implant a été analysé à la sonde de Castaing.



**Figure 39 – Préparation d'un implant à l'observation en MEB :**

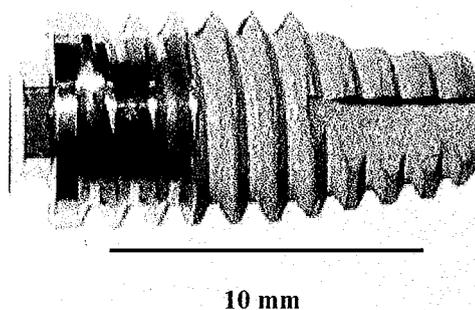
- (a) microtronçonneuse ;
- (b) implant monté sur le porte échantillon de la scie (face à la meule résinoïde) ;
- (c) implant avec son porte-implant bleu et sa vis de maintien prêts pour l'observation de surface ;
- (d) étape avant introduction dans le MEB : échantillon enrobé dans de la résine époxy et poli.

Pour les analyses MEB en coupe, un demi-implant a été enrobé dans une résine araldite, puis poli au papier SiC (jusqu'au grain 2400) lubrifié à l'eau, puis à la suspension de silice colloïdale (suspension OP-S, Struers). Afin d'assurer une bonne conduction de la surface, l'échantillon a été métallisé au carbone.

Selon les données du fabricant, tous les implants sont en titane pur. Pour le vérifier, un demi-implant a été analysé à la sonde de Castaing.

#### 43212 - Préparation des implants pour les tests d'adhésion bactérienne

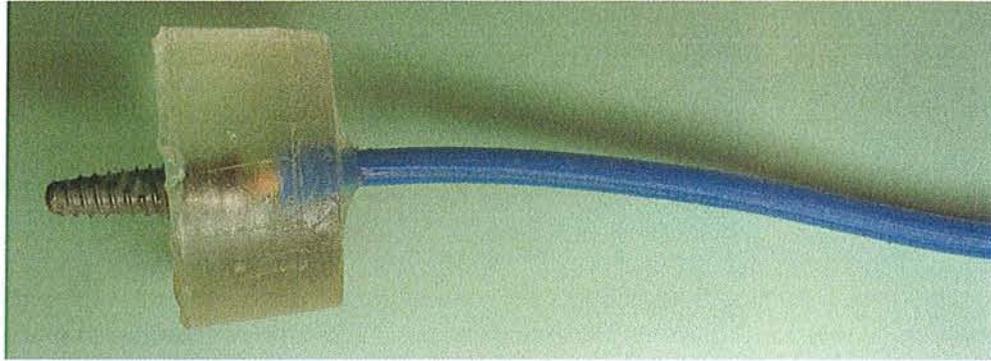
Des implants à surface hybride ont été coupés en deux dans le sens de la longueur à l'aide d'une meule résinoïde (Acuthin , BUEHLER) de 0,48 mm d'épaisseur, montée sur microtrancheuse (Isomet 5000, BUEHLER), tournant à 4500 tr/min et refroidie par liquide de refroidissement contenant un inhibiteur de corrosion. Les demi-implants (figure 40) ont été immergés dans l'éthanol et passés 3 minutes dans un bac à ultrasons. Ensuite ils ont été rincés à l'eau distillée, décontaminés (solution Apolfraise sans aldéhyde, APOL), à nouveau rincés, séchés et conditionnés en double emballage. Enfin les implants ont été stérilisés à l'autoclave (18min à 134°C).



**Figure 40 – Photo d'un demi-implant utilisé pour les tests d'adhésion bactérienne**

#### 43213 - Préparation des implants pour les mesures électrochimiques

Des implants entiers, lisses et hybrides ont été préparés pour réaliser des électrodes de travail (figure 41) : le contact électrique a été réalisé entre l'implant et un fil de cuivre grâce à de la laque d'argent, le tout a été enrobé dans de la résine époxy à partir de la partie supérieure du col implantaire pour les implants lisses, laissant le col et les spires implantaires à découvert.



**Figure 41 – Photo d'un implant monté en électrode pour les mesures électrochimiques**

Pour les implants hybrides, toute la surface lisse a été enrobée dans la résine de manière à n'exposer que la surface rugueuse. L'existence du contact électrique a été systématiquement vérifiée à l'aide d'un ohmmètre. Les électrodes obtenues ont été nettoyées à l'alcool sous ultrasons, puis rincées à l'eau distillée et séchées.

#### *4322 – Préparation des électrodes en titane pour les mesures électrochimiques*

Pour réaliser une électrode de travail (figure 42), un cylindre en titane a été relié électriquement à un fil en cuivre par de la laque d'argent, l'ensemble a été enrobé dans de la résine époxy à l'intérieur d'un tube en pyrex de manière à ne laisser exposée qu'une surface de titane bien définie ( $0,312 \text{ cm}^2$ ). Cette surface a été polie mécaniquement au papier abrasif SiC jusqu'au grain 1200 lubrifié à l'eau.

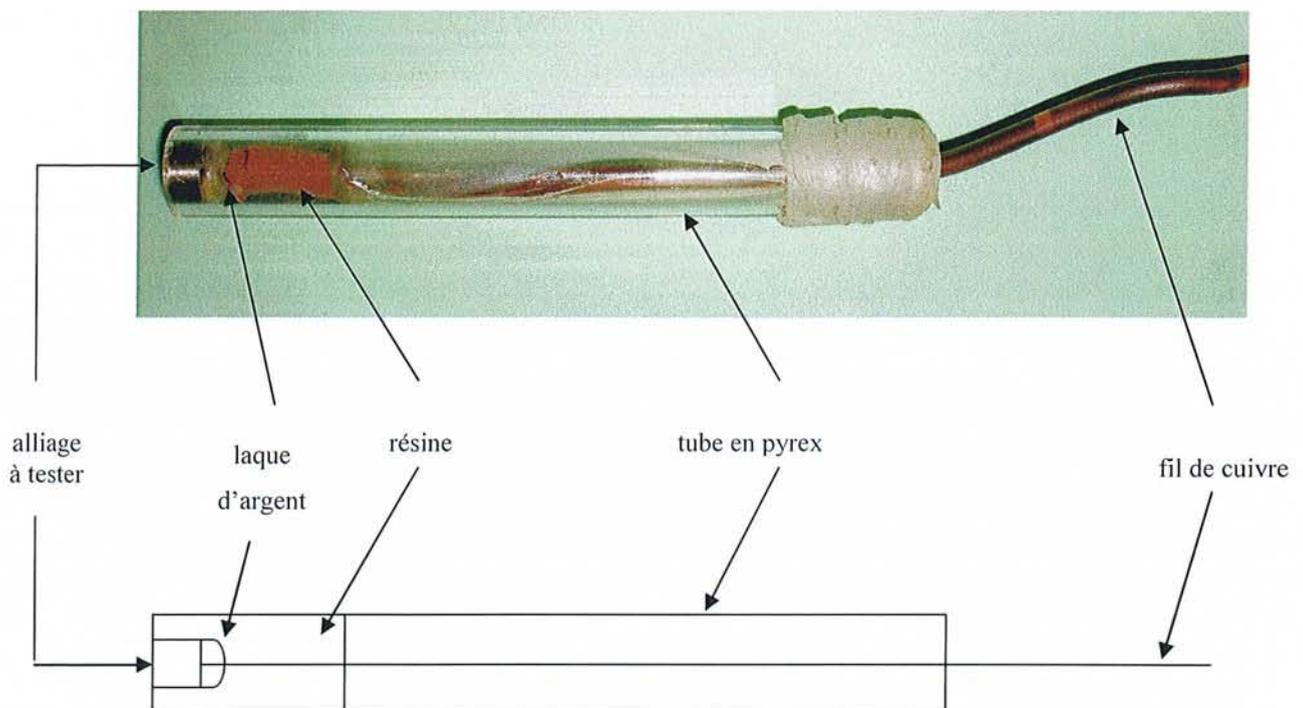


Figure 42 – Photo et schéma d'une électrode en titane utilisée pour les mesures électrochimiques

L'existence du contact électrique a été vérifiée à l'aide d'un ohmmètre. L'électrode obtenue a été immergée dans l'éthanol et passée 3 minutes dans un bac à ultrasons. Enfin elle a été rincée à l'eau distillée et séchée.

#### 4323 – Milieux et conditions de culture

Les compositions et préparations des milieux de culture sont portés en annexes (cf. annexe 2).

#### 43231 - Conditions de culture

En raison du caractère anaérobie de *Desulfovibrio fairfieldensis* (Df), tous les milieux de cultureensemencés ont été incubés, à 35°C, en jarre anaérobie. L'anaérobiose a été obtenue au moyen de sachets générateurs et contrôlée à l'aide d'un indicateur d'oxydo-réduction. Toutes les manipulations bactériennes ont été effectuées à proximité de la flamme d'un bec bunsen.

#### 43232 - Cultures initiales en milieu solide

Dans notre étude, toutes les cultures et subcultures en milieu solide ont été réalisées, dans des boîtes de Pétri contenant de la gélose Brucella enrichie (BE) par addition de 5% de sang de mouton (Oxoid), de 1 mg/ml de vitamine K1 (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France) et de 5 mg/ml d'hémine (Sigma). Les cultures en milieu solide ont été utilisées au départ de chaque expérience portant sur les bactéries. Des repiquages successifs de la souche ont été réalisés après des périodes d'incubation de 48 heures.

#### 43233 – Cultures en milieu liquide

Les mesures électrochimiques imposaient le choix d'un électrolyte, c'est pourquoi nous avons réalisé des cultures bactériennes en milieu liquide. Pour cela, les bactéries collectées à partir des géloses BE 48 heures après leur repiquage, ont été inoculées dans des tubes contenant 10 ml de bouillon Wilkins Chalgren (Oxoid) additionné de 2mg/ml de sulfate de magnésium ( $MgSO_4, 7H_2O$  ; Sigma). Les milieux liquides ont été désaérés avant emploi par passage au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, puis refroidis à température ambiante.

NB : Ce milieu de culture liquide a été choisi grâce aux données de la littérature [SEBALD, 1973] et aux résultats d'une étude comparative effectuée par nos soins :

Les bactéries collectées sur gélose Brucella, après 48 heures d'incubation, ont étéensemencées dans des tubes contenant 10ml de bouillon Wilkins Chalgren (WC) et dans des tubes contenant le même bouillon additionné de 2mg/ml de sulfate de magnésium (WC+SO<sub>4</sub>). La croissance bactérienne a été appréciée par la mesure de la densité optique du bouillon (à 600 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre, toutes les 48 heures pendant 14 jours. Cette fréquence de relevé a été choisie car la croissance des *Desulfovibrio* spp. est connue pour être relativement lente [SHELLEY, 2004].

#### 43234 – Vérification de la pureté et de la viabilité des cultures

La pureté de la souche de *Df* a été vérifiée, avant et après, chaque étape expérimentale par coloration de Gram (cf. réactifs et technique en annexe 1) d'un étalement, sur lame de verre, des cultures. Ces lames ont été observées en microscopie optique. *Desulfovibrio*

*fairfieldensis* se présente sous la forme de bâtonnets incurvés (0,5 à 1,5 µm de diamètre et 2,5 à 10 µm de longueur) à Gram négatif (apparaissant rose à la coloration de Gram).

La viabilité de la souche bactérienne a été vérifiée par repiquage sur gélose BE.

#### 4324 – Etude de la croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* (*Df*) et détermination de l'inoculum

##### 43241 – Réalisation d'une courbe de croissance bactérienne

Des tubes de bouillon WC+SO<sub>4</sub> ont été ensemencés à partir d'une culture de *Df* en milieu solide incubée 48h. La croissance des bactéries dans le milieu choisi a été appréciée par la mesure de la densité optique du bouillon à 600 nm, toutes les 24 heures. Cette manipulation a été réalisée 3 fois. Ceci a permis de déterminer la durée des mesures électrochimiques.

##### 43242 – Numération des bactéries

Afin de déterminer l'inoculum bactérien utilisé dans nos différents essais, nous avons quantifié les bactéries présentes dans un bouillon (WC+SO<sub>4</sub>) dont l'opacité a été ajustée au point 0,5 de l'échelle de Mac Farland. Pour ce faire, nous avons réalisé une suspension à partir d'une gélose BE ensemencée avec la souche de *Df* et incubée 48 heures.

Des dilutions décimales de cette suspension ont été réalisées en bouillon Brucella enrichi (composition et préparation en annexe 1) et 0,1 ml de chaque dilution ont été étalé sur gélose BE. Après 72h d'incubation, un dénombrement des colonies a été effectué sur les boîtes contenant entre 30 et 300 colonies (figure 43). Chaque colonie isolée est issue d'une bactérie. Le dénombrement des colonies et la multiplication par le facteur de dilution a permis d'obtenir le nombre de colonies formant unité (cfu/ml) présentes dans le tube initial. Cette opération a été répétée 3 fois.

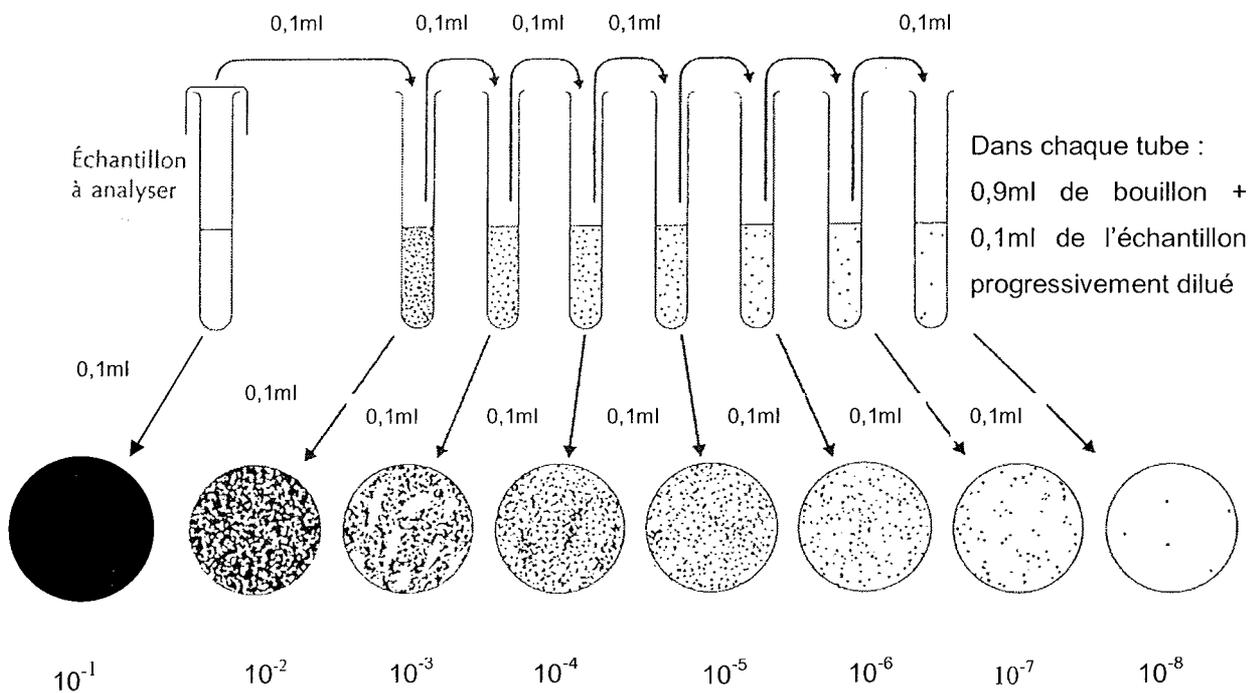


Figure 43 – Schéma illustrant la méthode utilisée pour les numérations bactériennes

#### 4325 – Tests d'adhésion bactérienne

L'adhésion des bactéries aux surfaces métalliques étant un prérequis pour l'initiation de la corrosion bactérienne [CHANG, 2003], nous avons cherché à savoir si les bactéries appartenant à l'espèce *Desulfovibrio fairfieldensis* étaient capables d'adhérer à la surface des implants étudiés. Trois types de tubes ont été préparés :

- groupe 1 témoin : bouillon WC+SO<sub>4</sub> sans bactérie ;
- groupe 2 sans centrifugation : bouillon WC+SO<sub>4</sub> ensemencé avec la souche de *Df*. L'opacité finale du bouillon a été ajustée au point 0,5 de l'échelle de Mac Farland ;
- groupe 3 avec centrifugation<sup>o</sup>: bouillon WC+SO<sub>4</sub> ensemencé à partir d'une culture de *Df* incubée 48h, centrifugé (8min, 3000tr.min<sup>-1</sup>), lavé (avec du bouillon WC+SO<sub>4</sub>), et centrifugé une seconde fois. Le culot de centrifugation a été remis en suspension et l'opacité a été ajustée au point 0,5 de l'échelle de Mac Farland.

Des demi-implants à surface hybride stériles ont été ajoutés dans chaque tube. Ces tubes ont été incubés 2, 4 et 8 jours en anaérobiose.

Après leur période d'incubation, les demi-implants ont été immergés, pendant 12h à 4°C, dans une solution de glutaraldéhyde à 2,5%, diluée dans du tampon cacodylate (0.1M,

pH 7,2). Ensuite, les échantillons ont été déshydratés par immersion dans différents bains d'alcool (de 30, 50, 70, 80, 90 et 100 °C), de 2 minutes chacun. Après un dernier bain de 5 minutes dans de l'hexamethyldisilazane ( $C_6H_{19}NSi_2$ ), les échantillons ont été séchés sous hotte aspirante, puis fixés sur un support, métallisés (recouvert d'une fine couche d'or-paladium: Sputter Coater SC7640 Polaron ), et observés au microscope à balayage Cambridge Stéréoscan S 240. Cette série de manipulations a été doublée.

4326 – Techniques électrochimiques

43261 – Montage

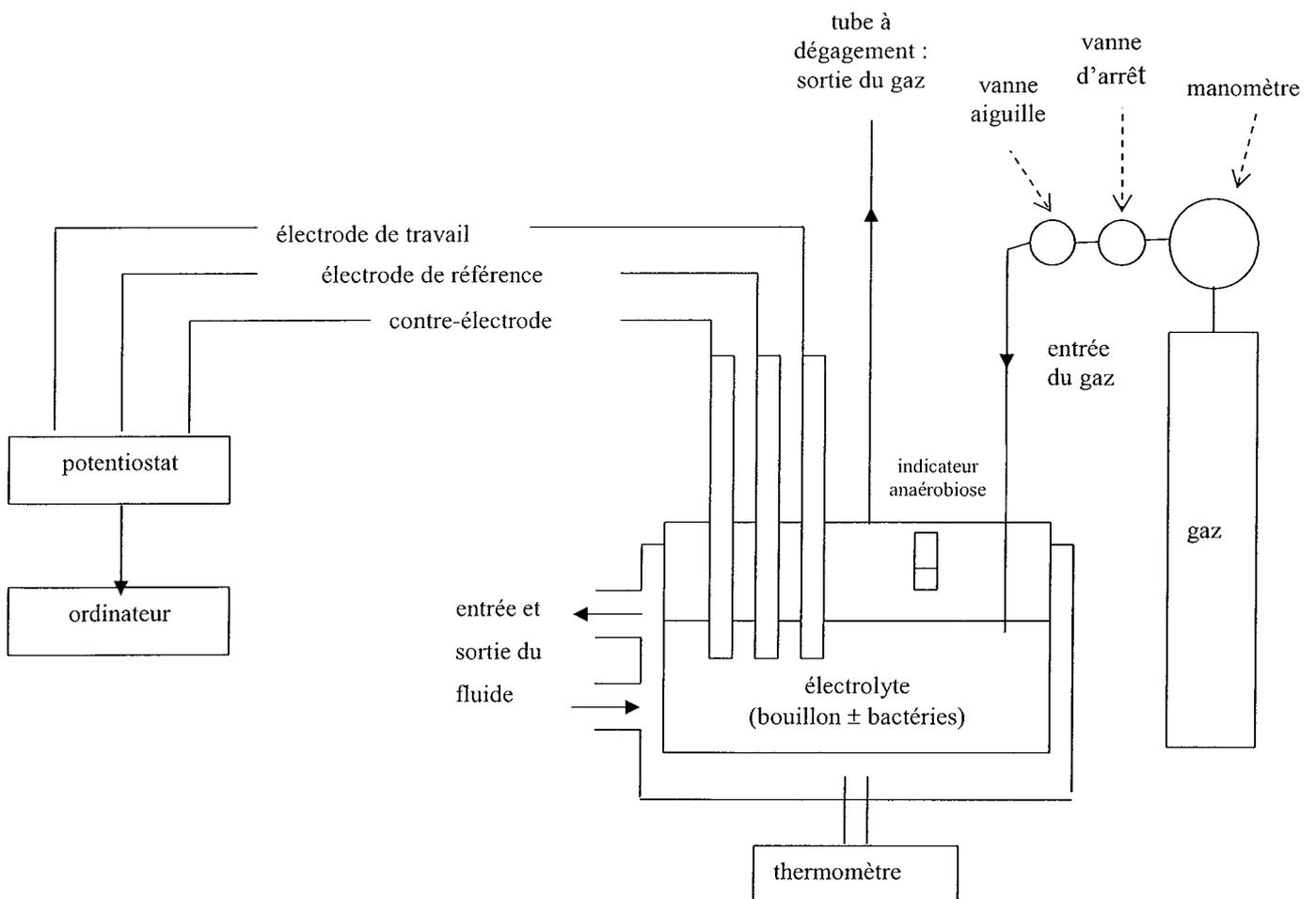


Figure 44 - Schéma du montage permettant les mesures électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre à double paroi, thermostatée à 35°C. La cellule a été aménagée pour permettre la croissance de bactéries anaérobies, c'est-à-dire qu'on y a créé l'anaérobiose en la rendant étanche et en y faisant barboter un mélange gazeux habituellement utilisé pour la culture des bactéries anaérobies en chambre anaérobie : N<sub>2</sub> (80%), H<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%) (BIO 303, Air Liquide). L'anaérobiose a été contrôlée au moyen d'un indicateur d'oxydoréduction. Des mesures ont également été réalisées sous atmosphère saturée à l'azote pur. Le montage utilisé était un montage classique à 3 électrodes avec une électrode de travail réalisée par nos soins (cf. parties 3213 et 322), une électrode de référence au calomel saturé (Radiometer) et une contre-électrode en platine (Radiometer). Les électrodes étaient reliées au potentiostat interfacé par ordinateur (figures 44,45).

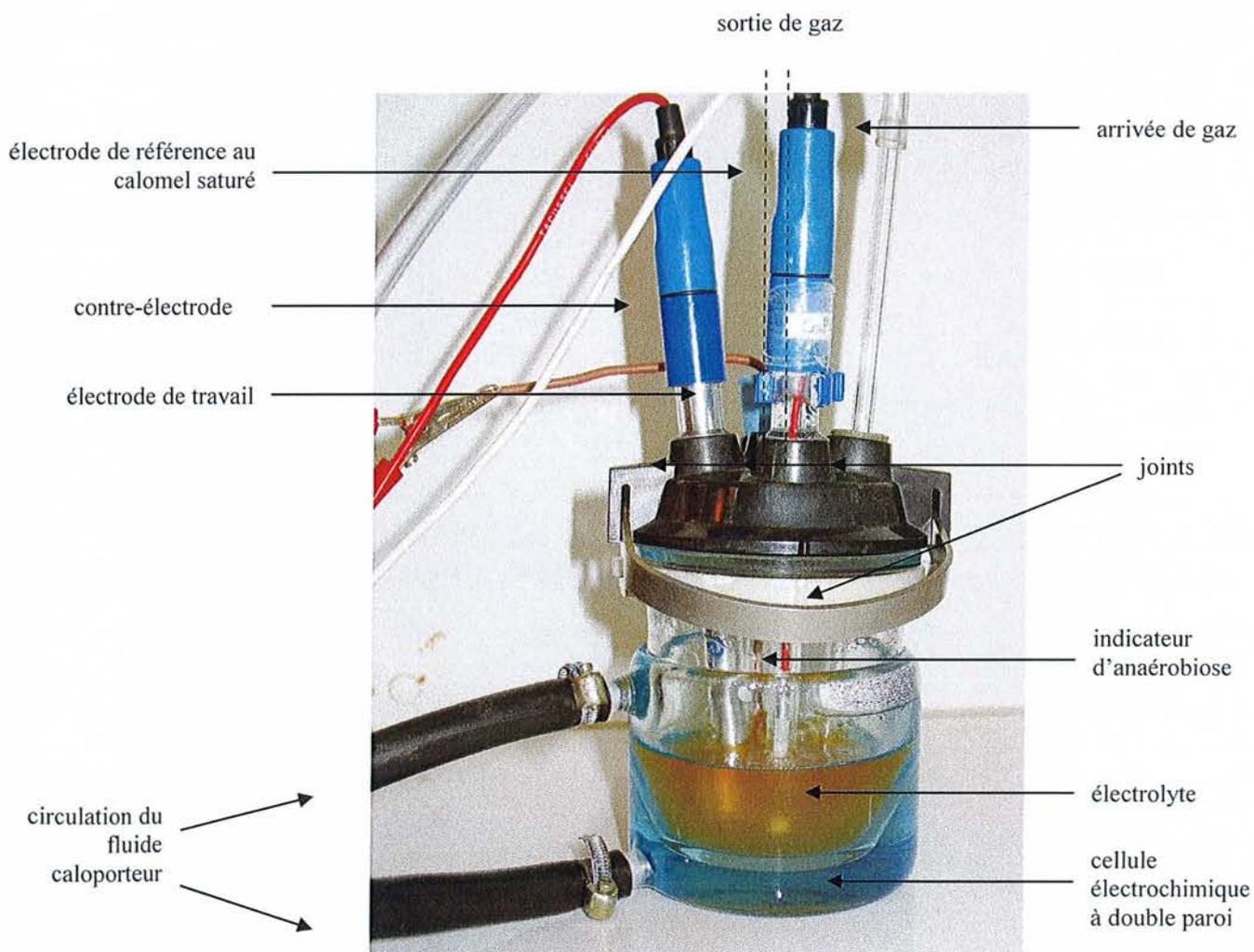


Figure 45 – Photo du montage permettant les mesures électrochimiques

## 43262 – Etapes préliminaires de validation du montage

Dans le but d'éviter toute contamination bactérienne, et de créer des conditions anaérobies, nous avons testé, préalablement aux mesures, le protocole de décontamination du montage et son étanchéité.

La cellule a été décontaminée, conditionnée en double sachet stérile et autoclavée. Les électrodes et le tuyau de sortie du gaz ont été immergés dans une solution de décontamination (Apolfraise) pendant 20 minutes, et rincés à l'eau stérile. Le couvercle de la cellule, son joint et le plan de travail ont été décontaminés à l'aide de lingettes désinfectantes (Laboratoires Prodène Klint). La mise en place du montage a été réalisée à proximité de la flamme d'un bec bunsen. 30 ml de bouillon WC+SO<sub>4</sub> ont été introduits dans la cellule, thermostatée à 35°C. Un indicateur d'anaérobiose a été placé dans le couvercle de la cellule, qui a été fermée hermétiquement et mise sous atmosphère d'azote. Après 4 jours, la couleur de l'indicateur a été notée et un prélèvement du bouillon a été réalisé pour vérifier l'absence de contamination (coloration de Gram, ensemencement d'une gélose BE).

## 43263 – Mesures électrochimiques

Le principe des mesures électrochimiques, ainsi que les paramètres cinétiques de corrosion pouvant être obtenus avec cette technique, sont rappelés dans les chapitres précédents (cf. partie 243).

Les mesures ont été réalisées sur 30ml d'électrolyte (WC+SO<sub>4</sub>) avec et sans bactéries *Df*, sous atmosphère d'azote ou de mélange gazeux anaérobie (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) pendant 4 jours. L'inoculum bactérien était toujours équivalent à une opacité de 0,5 sur l'échelle de Mac Farland. Le pH a été contrôlé.

Toute une série de paramètres a été enregistrée :

- Suivi de potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps, à raison d'une mesure toutes les 10 secondes.
- Toutes les 4 heures, mesure de résistance de polarisation ( $R_p$ ) effectuée sur une plage de potentiel de -10mV à +10mV par rapport à  $E_{\text{corr}}$ , avec une vitesse de balayage de 0,166mV.s<sup>-1</sup>, valeur conseillée par la norme ASTM G61-86 (1993). Le logiciel a permis le calcul de  $R_p$  en extrapolant la tangente à la courbe  $I = f(E)$  pour des valeurs de courant proches de zéro.

- A l'issue de la période d'exposition de 4 jours, une courbe de polarisation cyclique  $I(A/cm^2) = f(E)$  a été tracée sur une plage de potentiel de  $-150mV/E_{corr}$  jusqu'à  $1,2V$  avec une vitesse de balayage de  $1mV.s^{-1}$ . Cette courbe, une fois corrigée du facteur « surface de l'électrode », a permis d'extrapoler le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) par la méthode de Tafel et d'apprécier l'aptitude à la passivation du métal étudié.

A la fin de chaque série de mesures un prélèvement de l'électrolyte a été effectué pour en vérifier l'absence de contamination quand il s'agissait de bouillon stérile ou la pureté et la viabilité des cultures bactériennes.

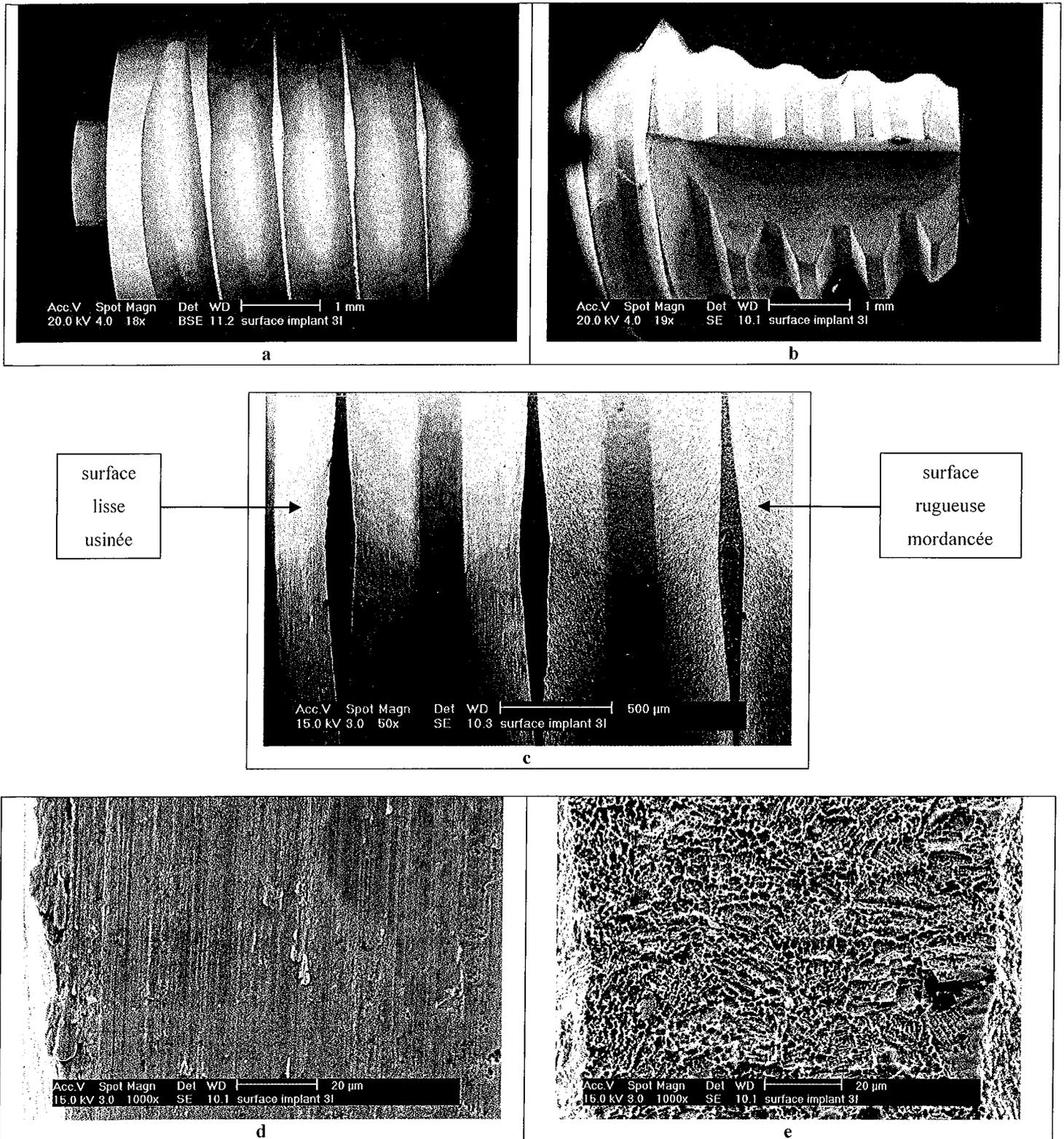
## **44 – Résultats**

### **441 – Etapes préliminaires: Validation des conditions opératoires**

#### *4411 – Composition chimique des implants*

Les figures 46 et 47 montrent l'aspect, de surface et en coupe, des implants observés en MEB.

Les analyses effectuées à la sonde de Castaing ont montré qu'il s'agissait d'échantillons homogènes en titane pur, ce qui correspond aux données du fabricant.



**Figure 46 - Observations de surface en MEB d'un implant à surface hybride :**

Aspect macroscopique :

(a) col implantaire et 3 premières spires lisses usinées ; (b) partie apicale rugueuse mordancée.

Aspect microscopique :

(c) jonction spire lisse-spire mordancée ; (d) zone lisse usinée ; (e) zone rugueuse mordancée

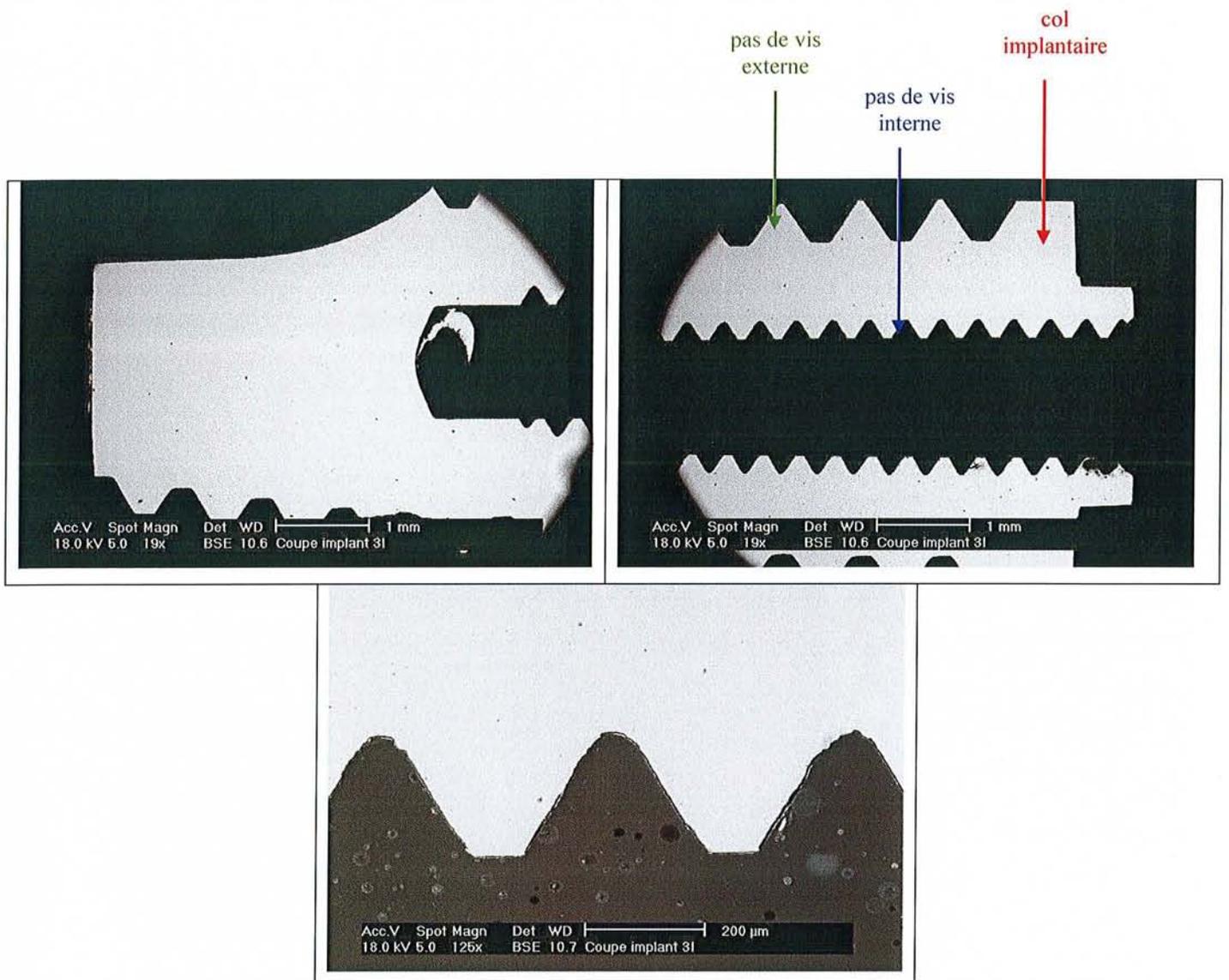


Figure 47 - Observations en MEB d'un implant à surface hybride, en coupe, à différents grossissements

#### 4412 - Croissance bactérienne

##### 44121 - Comparaison de 2 milieux de culture liquides

La croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* a été plus importante et plus rapide dans le bouillon WC+SO<sub>4</sub>, que dans le bouillon WC sans sulfate (figure 48). Nous avons donc choisi de réaliser la suite de nos essais avec le bouillon Wilkins Chalgren additionné de 2mg/ml de sulfate de magnésium.

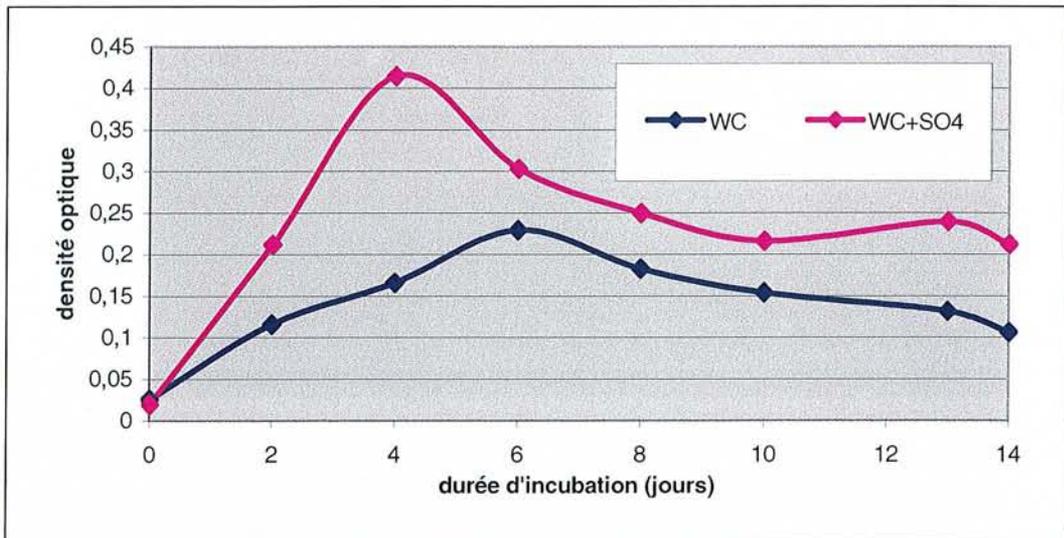


Figure 48 - Courbes de croissance *Df* dans 2 milieux différents, mesurée à  $\lambda = 600 \text{ nm}$

44122 - Croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* dans le milieu de culture liquide choisi

Un relevé quotidien a permis d'obtenir des courbes de croissance plus précises (figure 49), et ainsi de mieux appréhender les 3 phases consécutives caractéristiques de la croissance bactérienne : phase de latence, phase exponentielle, phase stationnaire.

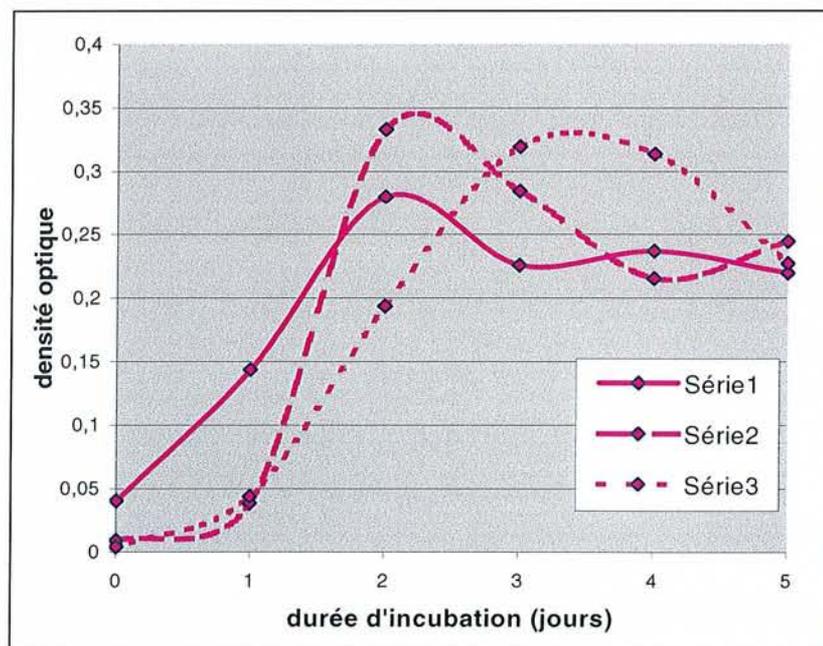


Figure 49 - Courbes de croissance *Df* dans milieu WC+SO<sub>4</sub> mesurée à  $\lambda = 600 \text{ nm}$

La valeur maximale de la densité optique a été observé après  $2,3 \pm 0,6$  jours (moyenne et l'écart-type des 3 séries pris en compte).

A partir de ces résultats nous avons choisi de réaliser les mesures électrochimiques pendant 4 jours, afin de pouvoir observer une influence éventuelle de la densité bactérienne sur les phénomènes de corrosion.

#### *4413 - Détermination de l'inoculum bactérien*

Les numérations bactériennes ont montré qu'une suspension en bouillon WC+SO<sub>4</sub> dont l'opacité a été ajustée au point 0,5 de l'échelle de Mac Farland contenait environ 10<sup>8</sup> cfu/ml. En effet, la valeur moyenne de l'inoculum bactérien sur nos 3 essais était de  $1,36 \cdot 10^8$  cfu/ml. Par ailleurs cette expérience a démontré, qu'avec le procédé choisi pour ensemercer les tubes, les bactéries inoculées étaient viables.

#### *4414 - Adhésion bactérienne*

Lors de la première série de manipulations, la coloration de Gram a permis de mettre en évidence des cocci à Gram + dans certains tubes. L'observation en MEB l'a confirmé (figure 50 b), ce qui nous a amené à réaliser une seconde série de manipulations, dans laquelle aucun échantillon n'était contaminé.

Des bactéries ont été observées, en MEB, à la surface des demi-implants dans leur partie coronaire lisse, après fixation et traitement de l'échantillon. Ces bactéries avaient la morphologie typique de *Df*: bâtonnets incurvés de 2,5 à 10 µm de longueur. Ces bactéries ont été observées sur les échantillons ayant été en contact 2, 4 et 8 jours avec des cultures liquides de *Df*, centrifugées ou non (figure 50 c, d, e, f, g).

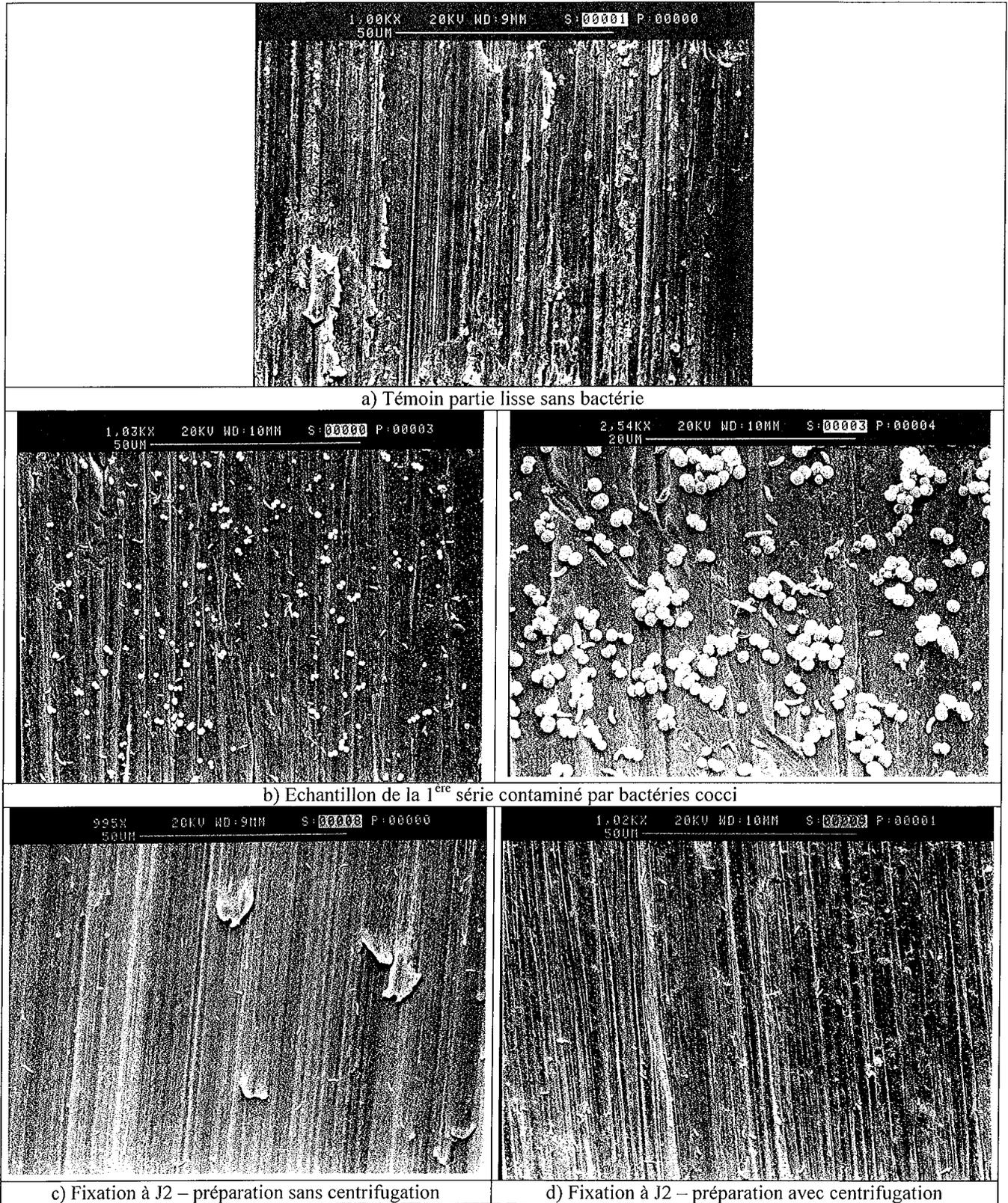


Figure 50 - Observations de surface au microscope à balayage après les tests d'adhésion bactérienne sur la partie lisse des implants. (1/2)

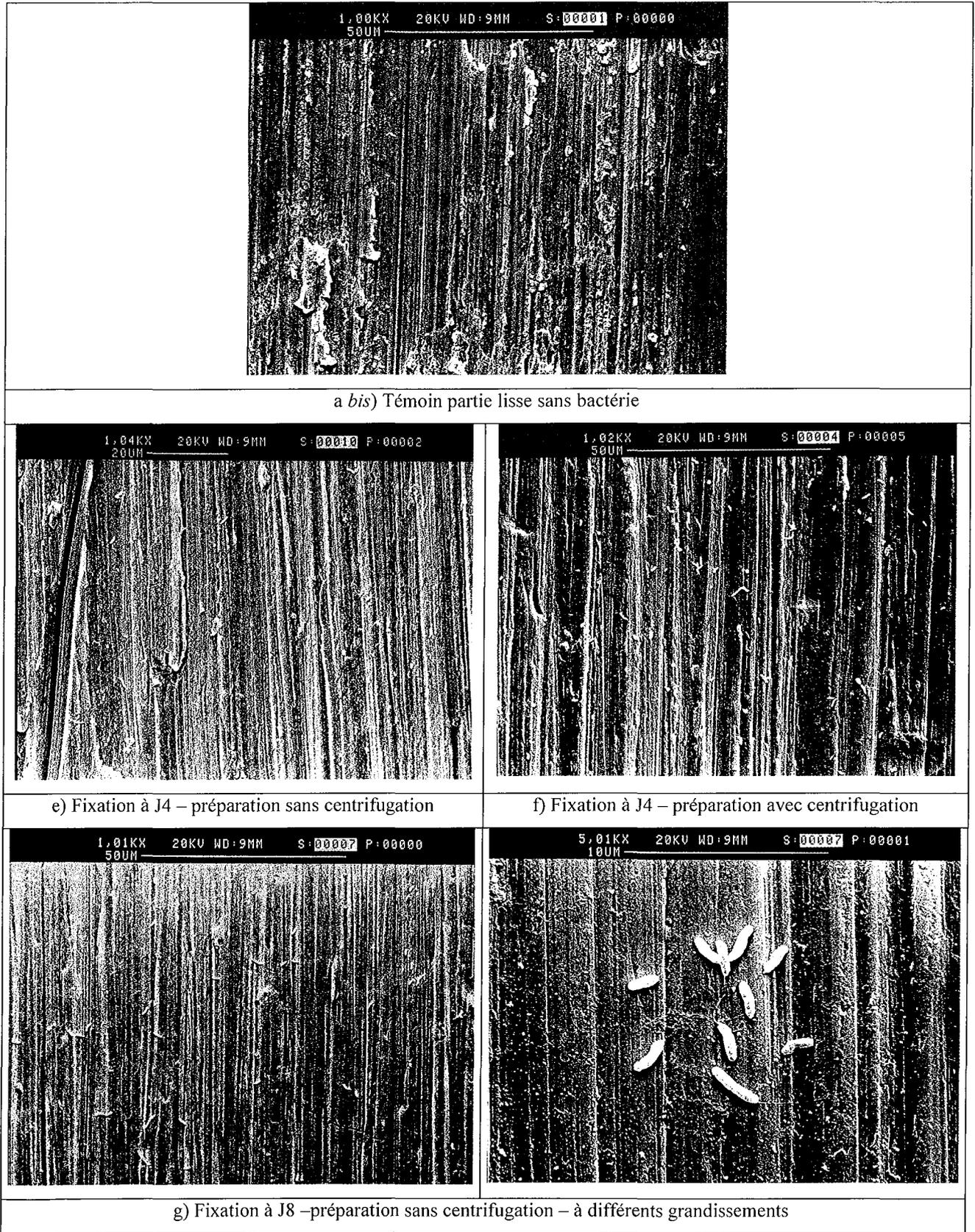


Figure 50 bis - Observations de surface au microscope à balayage après les tests d'adhésion bactérienne sur la partie lisse des implants. 2/2)

Un phénomène d'adhésion de *Df* a donc été montré sur la partie lisse des implants, quelle que soit la durée de contact bactéries – implants, et quel que soit le mode de préparation de l'inoculum bactérien.

Cependant les bactéries *Df* observées étaient en faible quantité et réparties de manière hétérogène sur l'échantillon (c'est-à-dire que si un endroit de l'échantillon était visé aléatoirement, des bactéries n'y étaient pas assurément observées). C'est pourquoi il ne nous a pas semblé judicieux de chercher à quantifier les bactéries, ni à interpréter les éventuelles différences entre les échantillons, selon le mode de préparation de l'inoculum bactérien ou selon le nombre de jours de contact avec la culture de *Df*.

Par ailleurs, quelques très rares bactéries *Df* ont été observées sur la partie rugueuse des demi-implants, qualitativement beaucoup moins que sur les parties lisses. Ces résultats sont à interpréter avec prudence.

#### *4415 - Décontamination et anaérobiose du montage*

A l'issue des 4 jours de test, l'indicateur d'anaérobiose, au sein du montage destiné aux mesures électrochimiques, était resté incolore, témoignant d'une atmosphère anaérobie. La stérilité du bouillon a été démontrée par l'absence de bactérie après coloration de Gram et l'absence de culture sur gélose BE incubée après étalement du bouillon prélevé dans la cellule.

#### **442 – Mesures électrochimiques**

Six séries de mesures, ou essais, de 4 jours ont été réalisées avec des conditions expérimentales différentes (récapitulatif dans le tableau X). L'électrolyte contenu dans la cellule électrochimique était toujours du bouillon WC+SO<sub>4</sub> (30 ml). A l'issue des 4 jours de mesures, l'électrolyte non ensemencé est toujours resté stérile sauf dans l'essai n°1 où il y a eu contamination par des cocci, révélés par coloration de Gram.

Les bactéries *Df* inoculées dans l'électrolyte à l'essai n°4 étaient viables à l'issue des 4 jours. Le pH est resté stable et proche de la neutralité dans tous les essais.

Les courbes (figure 51) montrent que les valeurs des potentiels de corrosion (tableau XVI) du titane massif et des implants sont restés relativement stables dans le temps quelles que soient les conditions expérimentales.

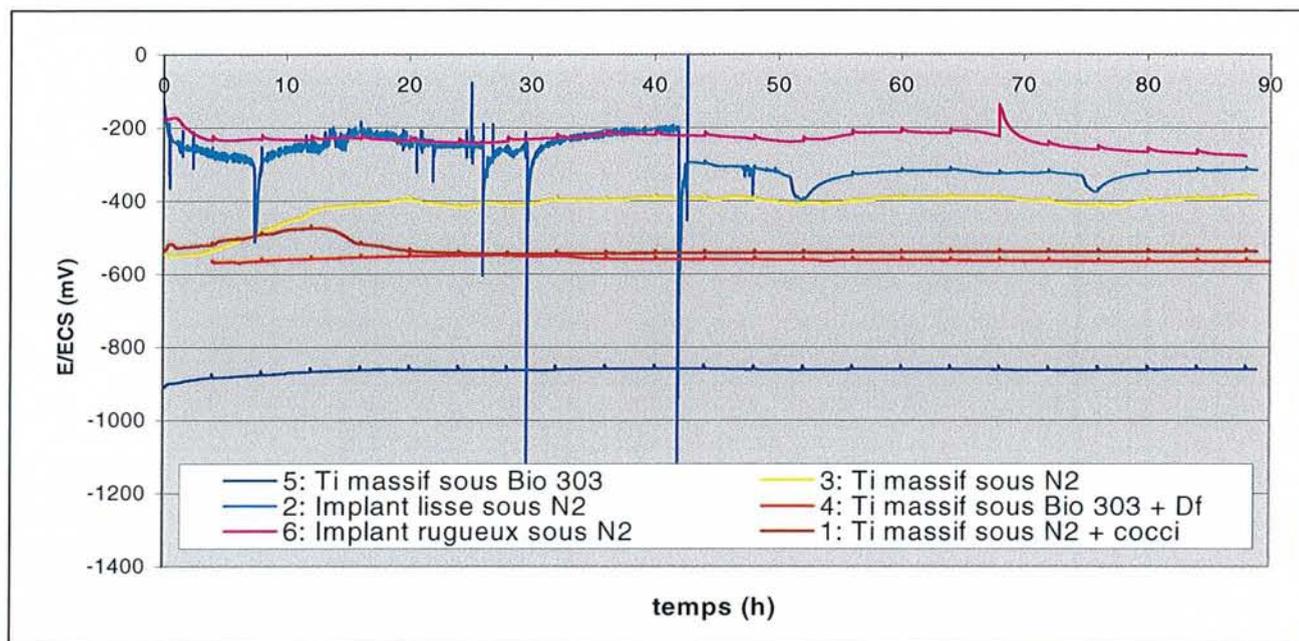


Figure 51 - Suivis de potentiels de corrosion en fonction du temps ; durée totale d'immersion : 4 jours ; électrolyte : bouillon WC+SO<sub>4</sub>.

Tableau XVI – Potentiel de corrosion des échantillons en titane après 4 jours d'immersion

Numéro de l'essai	Type d'électrode	Gaz	Présence de Bactéries	$E_{corr}$ (mV)
1	Titane massif	N <sub>2</sub>	oui : cocci	- 540
2	Implant lisse	N <sub>2</sub>	non	- 320
3	Titane massif	N <sub>2</sub>	non	- 410
4	Titane massif	BIO 303	oui : Df	- 570
5	Titane massif	BIO 303	non	- 860
6	Implant rugueux	N <sub>2</sub>	non	- 280

Le potentiel du titane massif, sous azote, était systématiquement plus bas que celui des implants (quelles que soient les conditions).

Le potentiel du titane massif, sous atmosphère Bio 303, était plus bas que sous atmosphère d'azote. Sa valeur est passée de  $-860$  à  $-410$  mV

Le potentiel du titane massif, sous atmosphère Bio 303, a augmenté en présence de bactéries *Df*. Sa valeur est passée de  $-860$  à  $-570$  mV.

Les implants lisses et rugueux ont présenté des valeurs de potentiels  $E_{\text{corr}}$  proches, autour de  $-300$  mV.

#### 4422 – Résistances de polarisation ( $R_p$ )

La figure 52 présente le suivi de  $R_p$  en fonction du temps en parallèle avec le suivi de  $E_{\text{corr}}$  pour l'essai numéro 1 (Ti massif + cocci +  $N_2$ ). Dans cette série, la moyenne des valeurs de résistance de polarisation ( $R_p$ ) sur 4 jours était de  $250 \pm 60$  kOhms.cm<sup>-2</sup>.

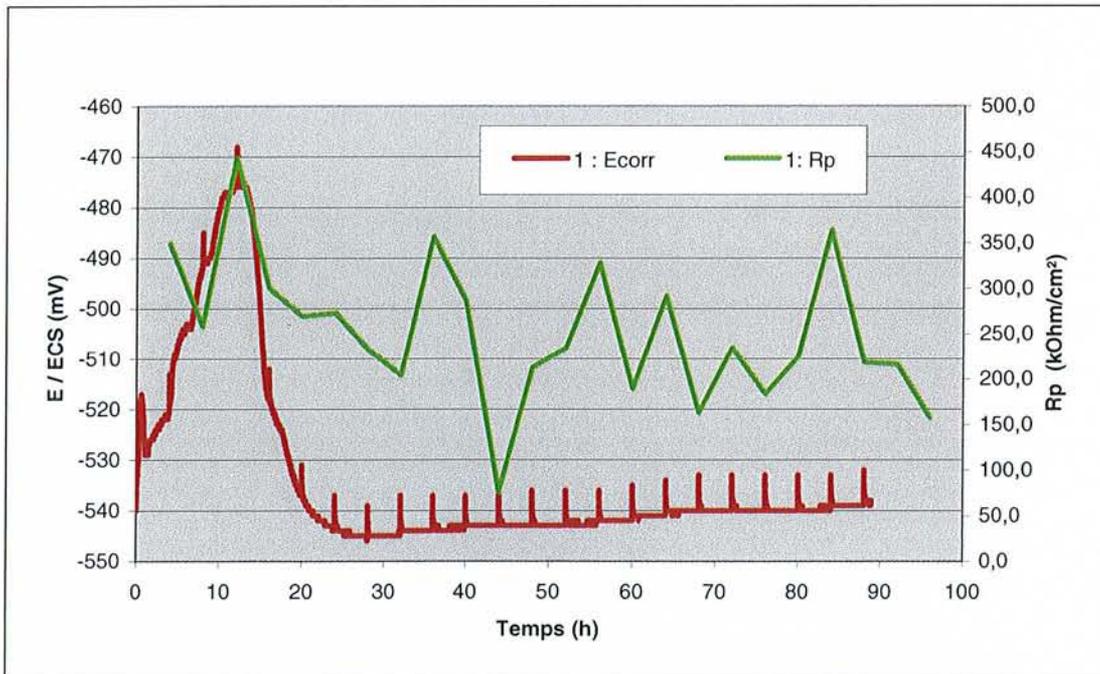
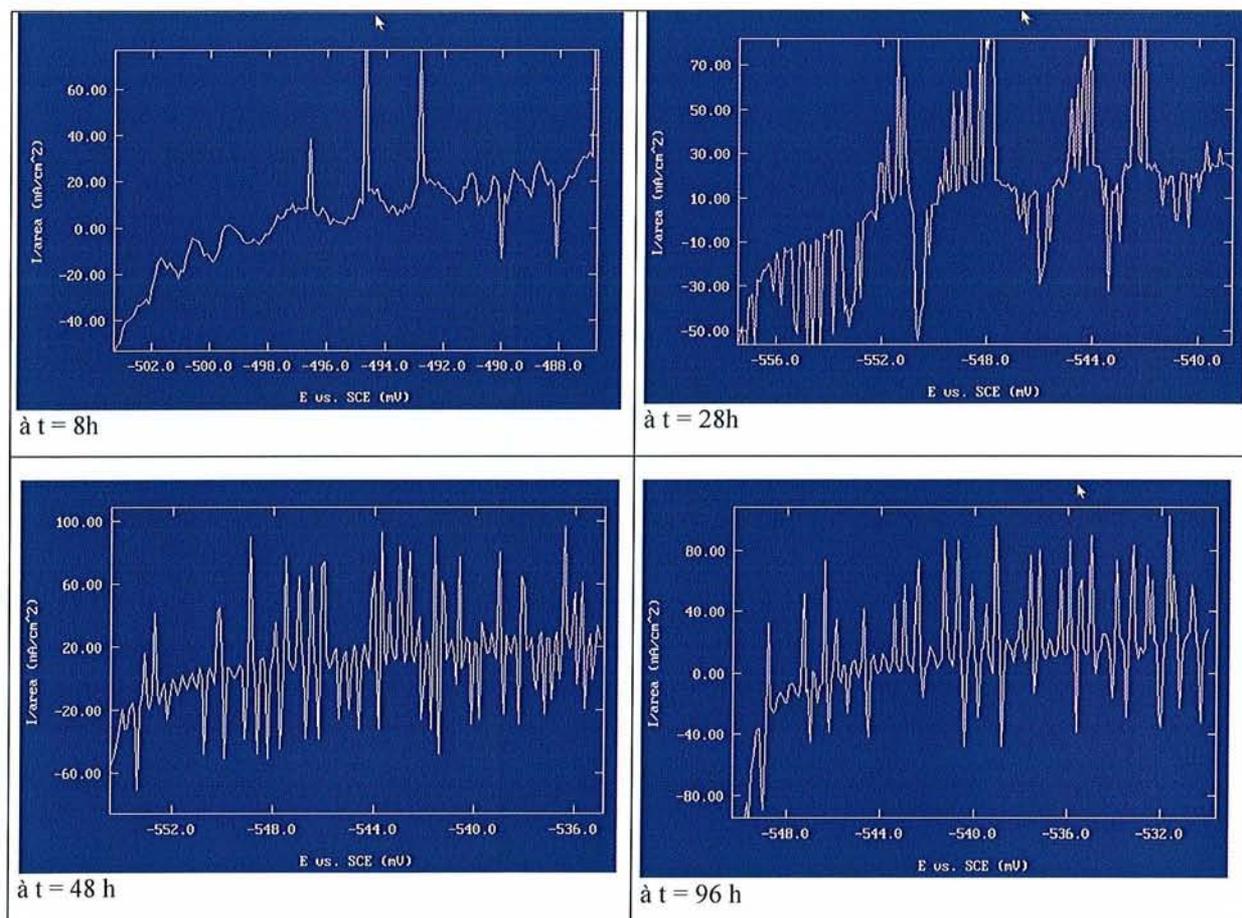


Figure 52 – Suivis de  $R_p$  et  $E_{\text{corr}}$  en fonction du temps dans l'essai 1 (Ti massif + cocci +  $N_2$ )

La figure 53 présente quelques courbes  $I/\text{surface\ electrode} = f(E \text{ vs. ECS})$  ayant servi au calcul des valeurs de  $R_p$ . Ces courbes étaient toutes très bruitées, dans tous les essais, c'est pourquoi la plupart des courbes I-E n'étaient pas exploitables.



**Figure 53 – Exemples de courbes  $I/\text{surface\ electrode} = f(E \text{ vs. ECS})$  permettant le calcul des valeurs de  $R_p$  à différentes durées d'immersion ( $t$ ) au cours de l'essai n°1 (Ti massif + cocci +  $\text{N}_2$ )**

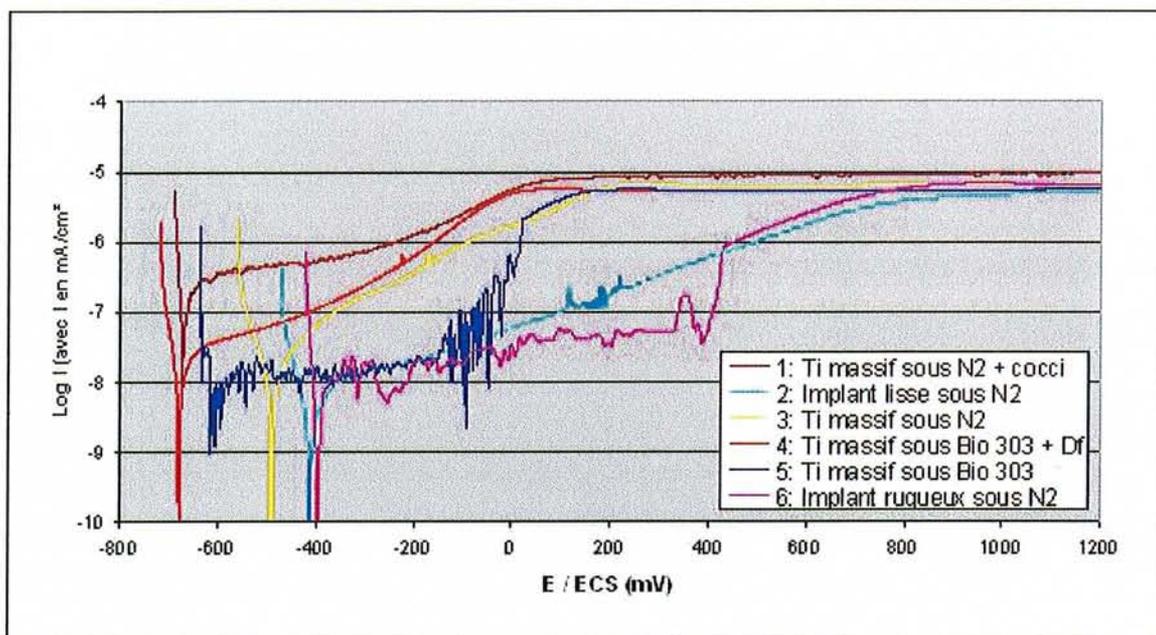


Figure 54 – Courbes de polarisation cyclique aller des différentes électrodes dans les différents milieux expérimentaux, obtenues après 4 jours d’immersion.  
Electrolyte : bouillon WC+SO<sub>4</sub>

Les courbes obtenues (figure 54) sont souvent bruitées. Ce phénomène est inhérent au montage et dû au fait que les courants à mesurer étaient très faibles (de l’ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  A). Cependant nous avons choisi de présenter ces résultats bruts sans chercher à lisser les courbes en prenant des valeurs moyennes.

Par contre le retour en balayage de potentiels, n’apportant pas d’informations nouvelles, n’a pas été présenté sur les courbes dans un souci de lisibilité et distinction des différentes courbes.

Tableau XVII – Valeurs de  $I_{corr}$  extrapolées sur les courbes de polarisation  $I = f(E)$  par la méthode de Tafel, et vitesses de corrosion correspondantes.

Essai n°	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Vitesses de corrosion ( $\mu\text{m} / \text{an}$ )
1	$3.10^{-7}$	3
2	$10^{-8}$	0,1
3	$3.10^{-8}$	0,3
4	$3.10^{-8}$	0,3
5	$10^{-8}$	0,1
6	$10^{-8}$	0,1

L'ensemble des échantillons testés a présenté un comportement passif avec un palier de passivation. Toutes les courbes  $I = f(E)$  sont proches. Les courants de corrosion étaient globalement du même ordre de grandeur et très faibles (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  pour  $I_{corr}$  et  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$  pour  $I_{pass}$ ), ce qui se traduit par des vitesses de corrosion très faibles (tableau XVII) (cf. calcul de la vitesse de corrosion présenté partie 25).

Aucun des six essais n'a montré une corrosion accrue (pas de phénomène de piqûration notable, tous les échantillons sont passifs).

Si l'on s'intéresse aux paramètres qui régissent la corrosion, il est possible de raisonner de la façon suivante :

#### 44231 - Comparaison entre les comportements en corrosion du titane massif et d'un implant lisse sous atmosphère d'azote

L'extrapolation par la méthode de Tafel, des courbes 2 (implant lisse) et 3 (titane massif) a révélé des valeurs de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) du même ordre de grandeur ( $10^{-8}$  contre  $3.10^{-8}$ ). Par contre, l'implant lisse a présenté une valeur de palier de passivation ( $I_{pass}$ ) nettement plus faible. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) du titane massif s'est avéré légèrement plus faible que celui de l'implant lisse.

En conclusion, le titane a présenté un excellent comportement dans ce milieu. L'implant lisse semble légèrement moins corrodable que le titane massif.

## 44232 - Comparaison entre les comportements en corrosion du titane massif sous atmosphère d'azote et sous atmosphère Bio 303

Pour le titane massif, sous gaz Bio 303, les valeurs de courant de corrosion et palier de passivation se sont avérées plus faibles que sous azote (courbes 3 et 5). Quoiqu'il en soit, dans les deux cas, les paramètres électrochimiques sont caractéristiques de matériaux très résistants à la corrosion.

### *4233 - Essais avec bactéries*

La comparaison des courbes 4 et 5 a montré que l'addition de bactéries au milieu s'est traduite par une diminution de  $E_{\text{corr}}$ , une légère augmentation de  $I_{\text{corr}}$  et une augmentation du courant de passivation du titane massif.

Un phénomène quasiment similaire a été observé dans les expériences conduites sous atmosphère d'azote correspondant aux courbes 1 et 3. En effet, l'introduction d'une autre espèce bactérienne (contamination) s'est traduite également par une diminution de  $E_{\text{corr}}$ , et une augmentation du palier de passivation du titane et du courant de corrosion.

La présence de bactéries dans le milieu a affecté légèrement la résistance à la corrosion du titane.

### *4234 - Essais avec électrodes-implants*

Les courbes 2 (implant lisse) et 6 (implant rugueux), au bruitage près, sont quasiment superposables avec sensiblement les mêmes valeurs de  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$  et les mêmes paliers de passivation ( $I_{\text{pass}}$ ).

L'état de surface ne semble pas avoir d'influence sur les paramètres électrochimiques. Les deux types d'implants ont présenté une très bonne résistance à la corrosion dans le bouillon WC+SO<sub>4</sub> sous azote.

## **45 – Discussion et perspectives**

Le but de l'étude était d'appréhender l'influence des bactéries sulfato-réductrices (en particulier *Df*) sur le comportement en corrosion du titane implantaire en fonction de l'état de surface. Le choix d'étudier l'influence de *Desulfovibrio fairfieldensis* sur la corrosion du titane a constitué une double originalité dans le sens où :

- aucune étude sur la biocorrosion ne faisait mention de cette espèce bactérienne ;
- les études concernant la corrosion bactérienne des alliages dentaires n'avaient été conduites qu'avec des espèces bactériennes aérobies-anaérobies facultatives, or les bactéries anaérobies strictes jouent un rôle important en pathologie dentaire et en particulier dans les parodontites.

La démarche adoptée a permis de procéder par étapes successives :

- choix des conditions de culture et appréciation de la croissance de *Desulfovibrio fairfieldensis* ;
- validation de l'adhésion de ces bactéries sur le titane ;
- recherche d'un pouvoir de corrosion éventuel de ces bactéries ;
- appréciation de l'influence de l'état de surface sur l'adhésion et sur la corrosion.

Une des principales difficultés a été de cultiver les bactéries anaérobies et surtout d'éviter la contamination par d'autres espèces. Cette difficulté a été accrue par le fait que le travail s'est déroulé sur plusieurs laboratoires et a nécessité des étapes de transport.

### **451 – Conditions de culture et croissance des bactéries appartenant à l'espèce *Desulfovibrio fairfieldensis***

Les courbes de croissance réalisées ont permis de vérifier l'apport bénéfique du sulfate de magnésium sur la croissance de *Df* [SEBALD, 1973].

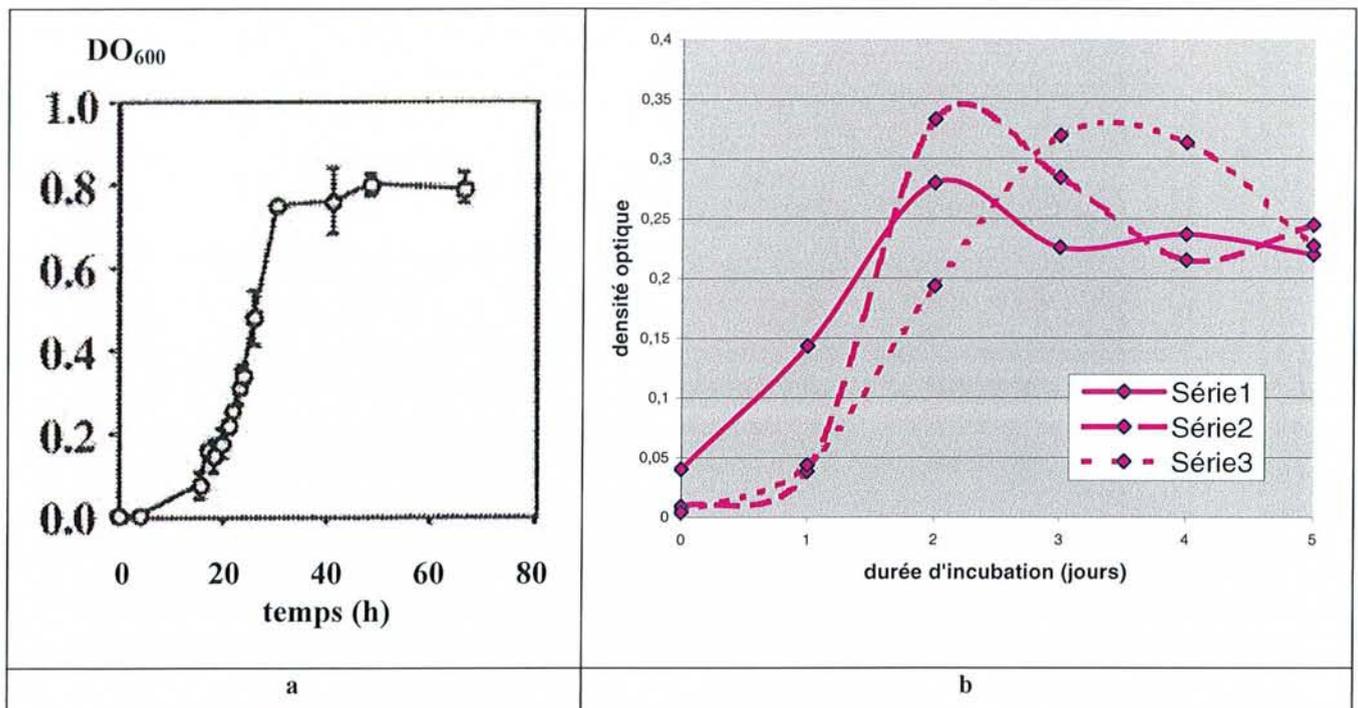


Figure 55 – Comparaison entre des courbes de croissance de 2 bactéries du même genre (*Desulfovibrio*), mais de 2 espèces différentes [N°, SHELLEY, 2004]:

- (a) Croissance de *D. fairfieldensis* en milieu WC+SO<sub>4</sub> mesurée à  $\lambda = 600$  nm.
- (b) Croissance de *D. vulgaris* en milieu Widdel-Pfennig, contenant 38mM lactate de sodium, 28mM de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1g/L d'extrait de levure, sous atmosphère anaérobie

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Shelley en 2004 (figure 55) à propos d'une souche de *Desulfovibrio vulgaris* cultivée dans le milieu Widdel-Pfennig (également riche en sulfate).

Le dénombrement des bactéries nous a permis de connaître la quantité de bactéries viables utilisée dans nos essais.

#### 452 - Adhésion bactérienne

L'adhésion de *Df* au titane des implants a pu être mise en évidence, quelle que soit la durée de contact bactéries – implants, et quel que soit le mode de préparation de l'inoculum bactérien. En effet des bactéries ont été observées (MEB) à la surface des demi-implants après immersion dans une solution permettant de fixer les matières organiques (glutaraldéhyde).

Il serait intéressant de savoir si *Df* peut créer un biofilm, c'est-à-dire sécréter une matrice extra-cellulaire (figure 56) dans ces conditions environnementales. Pour cela, il serait déjà nécessaire de caractériser le phénomène d'adhésion démontré ici. En effet, il peut

simplement s'agir d'une adhésion primaire, avec immobilisation des bactéries à la surface du métal sans consolidation.. D'autres investigations faisant appel à la biochimie et à la génétique bactérienne seraient à envisager pour la suite de l'étude.

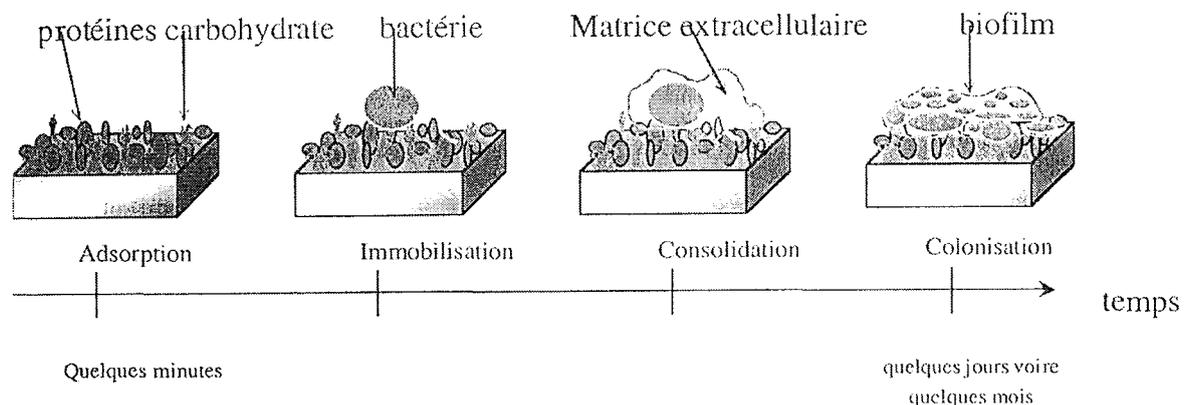


Figure 56 – Schématisation de la formation d'un biofilm [DUPONT-MORRAL, 2004].

#### 453 - Mesures électrochimiques et influence des bactéries sur la corrosion du titane

Tous les échantillons testés ont présenté un comportement passif, et de très bonnes propriétés de résistance à la corrosion dans le milieu WC+SO<sub>4</sub>.

Dans un premier temps, nous avons cherché à valider les conditions opératoires : la courbe de polarisation cyclique du titane massif, pris comme référence, a une allure similaire à celle obtenue sur l'implant lisse, ce qui valide le choix du témoin en titane.

Cependant, l'implant lisse a présenté un comportement légèrement moins corrodable que le titane de référence. Cette différence est mineure et, à l'heure actuelle, nous ne savons pas l'expliquer puisque l'implant était constitué de titane pur et ne semblait présenter aucun traitement de surface (rien de particulier observé à la microsonde).

Le potentiel de corrosion  $E_{\text{CORR}}$  ne semble pas évoluer en fonction de la croissance bactérienne puisqu'il est resté constant sur les 4 jours d'essai, alors que la concentration bactérienne a augmenté avec le temps dans l'essai avec *Df* (n°4).

Le titane massif a présenté, en présence de bactéries *Df*, un potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  inférieur, un courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  et un courant de passivation  $I_{\text{pass}}$  légèrement plus élevés que dans le même milieu (bouillon WC+SO<sub>4</sub> sous Bio 303) sans bactérie. Cette évolution des paramètres électrochimiques a déjà été observée sur du titane en présence de *Streptococcus mutans* par Chang et coll., et sur des alliages nickel-chrome en présence d'*Actinomyces viscosus* par Laurent et coll. L'introduction de bactéries semble donc induire une diminution de l'aptitude à la passivation du titane. Aucun phénomène de piqûration n'a été observé sur les échantillons et les courbes électrochimiques. L'attaque du film passif par les bactéries ou par les produits issus de leur métabolisme doit donc être légère.

L'article de Rao et coll. a montré l'apparition de piqûres (= endommagements irréversibles) du titane en présence de bactéries *Desulfovibrio vulgaris* (figure 57).

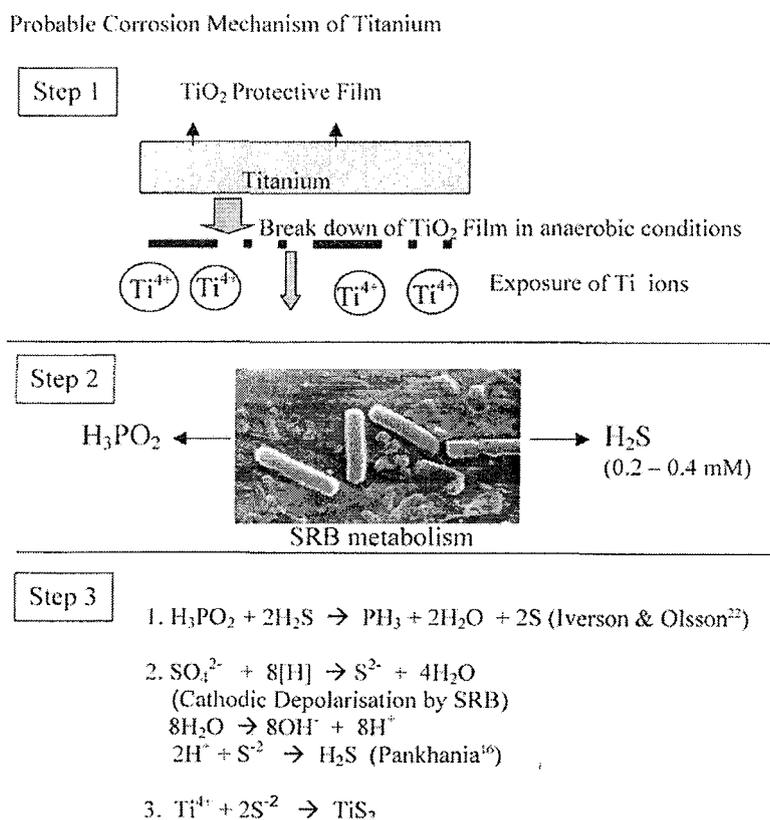


Figure 57 – Schéma illustrant le probable mécanisme de corrosion du titane par les BSR [RAO, 2005]

La différence entre nos résultats (absence de piqûre) et les résultats de Rao et coll. peut provenir :

- d'une différence d'espèce bactérienne,
- de la durée de contact titane - bactéries (90 jours pour l'étude de Rao et coll.).

En perspective de ce travail, il serait intéressant d'étudier le comportement en corrosion du titane en présence de *Desulfovibrio fairfieldensis* sur une période plus longue.

#### **454 – Influence de l'état de surface implantaire**

Les bactéries *Df* semblent adhérer préférentiellement aux parties lisses (col et premières spires), cependant discerner les bactéries au sein des rugosités implantaires a été difficile. Ainsi nous n'avons pas pu tirer d'autres conclusions sur cette partie du travail, qui concerne l'influence des différents états de surface sur l'adhésion de *Df*. Des études approfondies sur le sujet seraient nécessaires.

L'implant lisse et l'implant rugueux ont présenté les mêmes caractéristiques électrochimiques. Ainsi, l'état de surface de l'implant n'a pas influencé sa cinétique de corrosion.

#### **455 – Perspectives et conclusion**

L'adhésion des bactéries *Df* aux implants a été montrée de façon partielle. L'existence d'un biofilm reste à démontrer.

L'influence des bactéries *Desulfovibrio fairfieldensis* sur du titane pur a été mise en évidence ; leur présence semble conduire à une augmentation de la cinétique de corrosion. A priori, nos résultats vont dans le sens d'autres auteurs qui ont travaillé contrairement à ce travail, en atmosphère aérobie.

Dans un premier temps, il faudrait donc dupliquer les différentes expériences afin de confirmer les résultats et permettre un traitement statistique. Dans un second temps, il faudrait confirmer ce résultat sur des implants. Dans un troisième temps, il faudrait conduire des expériences de corrosion sur le long terme (afin d'observer les phénomènes de dégradation des couches de passivation). Des expériences d'immersion prolongée avec des tests

d'électrochimie à différents moments sont envisagées. Après chaque série de mesures électrochimiques, des observations au MEB seraient systématiquement réalisées. Elles permettraient de détecter d'éventuelles altérations du métal, et de vérifier l'adhésion bactérienne à la surface des électrodes.

L'intérêt clinique du travail réside dans le fait qu'à l'issue d'un approfondissement de l'étude, nous pourrions être amenés à proposer des améliorations de l'état de surface implantaire dans le but d'éviter ou de minimiser l'adhésion de bactéries sulfato-réductrices. Un autre intérêt peut résider dans la mise au point de traitements locaux visant à limiter l'action corrosive des BSR. Pour cela, une connaissance exacte des mécanismes d'adhésion et « d'attaque » des bactéries est primordiale.

En conclusion, nous avons réussi à mettre au point un protocole qui permet d'étudier l'influence d'une bactérie anaérobie sur le comportement en corrosion du titane. Les premiers résultats montrent que la présence de bactéries semble diminuer la résistance à la corrosion du titane.

Le protocole étant mis en place, ce point pourra être confirmé sur des implants et le mécanisme d'attaque des bactéries devra être précisé.

## CONCLUSION

Le titane, grâce à ses remarquables propriétés physico-chimiques et mécaniques, a depuis longtemps démontré son intérêt dans de multiples domaines médicaux et de nombreuses applications odontologiques.

Leur aptitude à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane pur et à ses alliages une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité. Les nombreuses études recensées dans ce travail sont unanimes sur ce point. Cependant il existe des conditions spécifiques, propres au milieu buccal et à l'exercice de l'art dentaire, dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

C'est principalement l'association entre des pH acides et des concentrations très riches en fluorures qui fait courir au titane un risque de corrosion relativement accrue. Par conséquent il est recommandé d'être vigilant en matière de prescription de produits de prophylaxie fluorée.

D'autre part, il est primordial d'être attentif à l'état de surface de nos restaurations prothétiques et implantaire à base de titane, aussi bien au niveau du choix du traitement de surface, que des finitions des pièces prothétiques. Le titane est également exposé au risque de corrosion galvanique, c'est pourquoi il est essentiel de faire un choix raisonné des métaux et des modes d'assemblage que l'on associe à nos reconstructions en titane.

Enfin, l'influence des micro-organismes de la flore buccale sur le comportement en corrosion de nos restaurations métalliques commence à être mieux comprise. Et en ce qui concerne le titane, le rôle de certaines espèces bactériennes aérobies-anaérobies facultatives, s'exercerait en diminuant sa résistance à la corrosion et en accélérant les phénomènes de corrosion initiés par d'autres facteurs du milieu buccal. Les premiers résultats issus de nos travaux personnels, mettant en œuvre des bactéries sulfato-réductrices, anaérobies strictes, vont dans le même sens. Néanmoins, de nouvelles études sont attendues pour mieux appréhender ces mécanismes de corrosion bactérienne en milieu buccal.

Toutes ces notions sont utiles à prendre en compte dans nos plans de traitement afin d'optimiser l'efficacité de nos soins et la pérennité de nos restaurations, mais aussi afin de conserver une innocuité de celles-ci vis-à-vis de l'organisme de nos patients.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 :

### Coloration de Gram

#### **1 - Technique**

- Etaler la préparation sur lame de verre et sécher à l'air
- Fixer la préparation à l'éthanol
- Recouvrir de violet de gentiane pendant 1 minute
- Recouvrir de lugol pendant 1 minute
- Décolorer à l'éthanol
- Laver à l'eau
- Recouvrir de fuschine pendant 30 secondes
- Laver à l'eau et sécher

#### **2 – Réactifs**

##### Violet de gentiane :

- Violet de gentiane .....10 g
- Alcool 90°.....100 ml
- Eau distillée pour volume final.....1000 ml

##### Lugol :

- Iode.....10 g
- Iodure de potassium.....20 g
- Eau distillée.....1000 ml

##### Fuschine :

- Fuschine basique.....10 g
- Alcool 90°.....100 g
- Eau distillée pour volume final.....1000 ml

## ANNEXE 2 :

### Composition et préparation des milieux solides et liquides utilisés pour la culture des bactéries dans notre étude

#### **1 - Gélose Brucella enrichie**

##### a) Composition de la poudre déshydratée de Brucella agar :

Digestion pancréatique de caséine.....	10 g
Digestion peptique de tissu animal.....	10 g
Dextrose .....	1 g
Extrait de levure.....	2 g
Chlorure de sodium.....	5 g
Bisulfite de sodium.....	0,1 g
Agar.....	15 g

pH  $7 \pm 0,2$

##### b) Préparation

Combiner dans 1000 ml d'eau distillée :

- poudre de Brucella agar.....43 g
- solution mère d'hémine à 0,5 mg / ml..... 10 ml :
  - o Dissoudre 50 mg d'hémine dans 1 ml de NaOH 1N
  - o Ajouter 99 ml d'eau distillée
  - o Autoclaver 15 minutes à 121°C
  - o Conserver à 4°C à l'abri de la lumière
- solution de vitamine K1 à 0,1 mg/ml.....10 ml
  - o Prendre 1 ml de la solution-mère à 10 mg/ml
  - o Ajouter 100 ml d'éthanol absolu
  - o Diluer dans 99 ml d'eau distillée

Remuer pour dissoudre la poudre. Autoclaver 15 minutes à 121°C.

Refroidir le milieu à 48-50 C° .

Ajouter 50 ml (5%) de sang de mouton défibriné stérile.

## 2 - Bouillon Brucella enrichi

### a) Composition de la poudre déshydratée de bouillon Brucella :

Digestion pancréatique de caséine.....	10 g
Digestion peptique de tissu animal.....	10 g
Dextrose .....	1 g
Extrait de levure.....	2 g
Chlorure de sodium.....	5 g
Bisulfite de sodium.....	0,1 g

pH  $7 \pm 0,2$

### b) Préparation:

Combiner dans 1000 ml d'eau distillée :

- poudre de Brucella agar.....43 g
- solution mère d'hémine à 0,5 mg/ml..... 10 ml
- solution de vitamine K1 à 0,1 mg/ml.....10 ml
  - o Prendre 1 ml de la solution-mère à 10 mg/ml
  - o Ajouter 100 ml d'éthanol absolu
  - o Diluer dans 99 ml d'eau distillée

Remuer pour dissoudre la poudre. Autoclaver 15 minutes à 121°C

Refroidir le milieu à 4°C

Ajouter 50 ml (5%) de sang de mouton défibriné stérile

### 3 - Bouillon Wilkins Chalgren

#### a) Composition de la poudre déshydratée de bouillon WC :

Triptone.....	10,0 g
Peptone de gélatine.....	10,0 g
Chlorure de sodium.....	5,0 g
Extrait de levure.....	5,0 g
Glucose.....	1,0 g
L-Arginine.....	1,0 g
Pyruvate de sodium.....	1,0 g
Hémine.....	0,005 g
Ménadione (vitamine K).....	0,0005 g

pH  $7,1 \pm 0,2$

#### b) Préparation :

Verser 33g de poudre dans un litre d'eau distillée chaude.

Mélanger soigneusement.

Répartir dans des éprouvettes et stériliser à 121°C pendant 15 minutes.

Laisser refroidir à 45°C.

#### 4 - Bouillon Wilkins Chalgren enrichi en sulfate de magnésium (WC + SO<sub>4</sub>)

##### Composition :

Tryptone.....	10,0 g/l
Peptone de gélatine.....	10,0 g/l
Chlorure de sodium.....	5,0 g/l
Extrait de levure.....	5,0 g/l
Glucose.....	1,0 g/l
L-Arginine.....	1,0 g/l
Pyruvate de sodium.....	1,0 g/l
Hémine.....	0,005 g/l
Ménadione (vitamine K).....	0,0005 g/l
Sulfate de magnésium (MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O).....	2g/l

## BIBLIOGRAPHIE

**ADELL R., LEKHOLM U., BRANEMARK PI.**

A 15 year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw.

Int. J. Oral Surg., 1981, 6, 387-416.

**ADF**

Les Alliages dentaires : les alliages de titane.

Dossier ADF, 2004a, 63p.

**ADF**

Les Alliages dentaires : la corrosion.

Dossier ADF, 2004b, 63p.

**ASSOCIATION TITANE**

La mise en œuvre du Titane.

Recueil de conférences, octobre 1995, 145 p.

**BAYRAMOGLU G., ALEMDAROGLU T., KEDICI S., AKSÜT A.**

The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys.

J. Oral Rehabil., 2000, 27, 563-575

**BLACK J., SHERK H., BONINI J. et coll.**

Metallosis associated with a stable titanium – Alloy femoral component in total hip replacement.

J. Bone and Joint Surg., 1990, 72, 126-130.

**BOERE G.**

Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique.

J. Appl. Biomater., 1995, 6, 283-288

**BOOPATHY R., ROBICHAUX M., LAFONT D., HOWELLE M.**

Activity of sulfate-reducing bacteria in human periodontal pocket.

Can. J. Microbiol. 2002, 48, 1099-1103

**BORGHETTI A., MONNET-CORTI V.**

Chirurgie plastique parodontale.

Rueil-Malmaison : CdP, 2000.- 498p.- (Collection JPIO)

**BRANEMARK PI., HANSSON BO., ADELL R. et coll.**

Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period.

Scand. J. Plast.Reconstr. Surg. Suppl., 1977, 11, 1-132.

**BURDAIRON G., ATTAL JP., MOULIN P.**

Le titane et ses alliages en prothèse.  
Cah. Proth., 1993, 81, 91-102

**CABRINI M., CIGADA A., RONDELLI G., VICENTINI B.**

Effect of different surface finishing and hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution.  
Biomaterials, 1997, 18, 783-787

**CAI Z., SHAFER T., WATANABE I. Et coll.**

Electrochemical characterization of cast titanium alloys.  
Biomaterials, 2003, 24, 213-218

**CANAY S., HERSEK N., CUHLA A., BILGIC S.**

Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour.  
J. Oral Rehabil., 1998, 25, 10, 759-764

**CARLSSON L., ROSTLUND T., ALBRETSSON B. et coll.**

Osseointegration of titanium implants.  
Acta Orthop.Scand., 1986, 57, 385-289

**CHANG JC., OSHIDA Y., GREGORY RL. et coll.**

Electrochemical study on microbiology-related corrosion of metallic dental materials.  
Biomed.Mater.Eng., 2003, 13, 3, 281-295

**CHANTEREAU J.**

Corrosion bactérienne, bactéries de la corrosion. – 2e ed.  
Paris : Technique et documentation, 1980.- 262p.

**CLAISSE A., HAIKEL Y., SERFATY R.**

Les systèmes nickel-titane en rotation continue  
Dossier ADF, 2000, 31p.

**COHEN F., CHEMLA M., BURDAIRON G.**

Corrosion du titane en milieu acide fluoré: effet iatrogénique des gels topiques au fluor.  
J. Biomatér. Dent., 1992, 7, 15-23

**COMBRES Y, CHAMPIN B,**

Traitements thermiques des alliages de titane.  
Techniques de l'ingénieur, 1995, M1335, 1-21

**CORNELIUS L.**

Units of Measurement, Body Fluids, Composition of the body, Nutrition  
Bâle: Ciba-Geigy, 1981.- p.111 - (Geigy Scientific Tables vol.1)

**CORNELIUS L.**

Physical Chemistry, Composition of Blood, Hematology, Somatometric Data.  
Bâle: Ciba-Geigy, 1983.- p.107 – (Geigy Scientific Tables vol.3)

**CORTADA M., CABRATOSA J., BRUFAU M. et coll.**

Obtention de courbes de polarisation de différents couples utilisés en implantologie orale.  
Implantodontie, 1999, 33, 45-50

**DEGORCE T.**

Actualité et perspectives du titane en odontologie- Mise en forme du matériau.  
Inf. Dent., 1994b, 76, 24, 2257-2264

**DEGORCE T.**

Actualité et perspectives du titane en odontologie-Propriétés et applications cliniques.  
Inf. Dent., 1994a, 76, 24, 2257-2264

**DEMIREL F., SAYGILI G., SAHMALI S.**

Corrosion susceptibility of titanium covered by dental cements.  
J. Oral Rehabil., 2003, 30, 1162-1167

**DEPORTER D.A., WATSON P.A., PILLIAR R.M.**

A histological assessment of the initial healing response adjacent to porous-surfaces:  
titanium alloy dental implants in dogs.  
J. Dent. Res., 1986, 65, 1064-1070.

**DUBRUILLE JH., DUBRUILLE MT., GOUDOT P. et coll.**

Réhabilitation orale et implantologie.  
Encycl. Med. Chir., 3, Odontologie, 23330A10, 2000, 30p.

**DUPONT-MORRAL I.**

Les bactéries sulfato-réductrices et la corrosion bactérienne.  
Bull. Soc. Fr. Microbiol., 2004, 19, 108-115 .

**EASTOE JE.**

The chemical composition of saliva. In: Biochemists' Handbook / ed. by C.LONG  
London: Spon, 1968. p.907

**EDGAR WM., O' MULLANE DM.**

Saliva and oral health. 2e éd.  
London: British Dental Association, 1996.-140p.

**ELAGLI K., TRAISNEL M., HILDEBRAND HF.**

Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva.  
Electrochem. Acta, 1993, 38, 1769-1774

**FOTI B., TAVITIAN P., TOSELLO A. et coll.**

Polymetallism and osseointegration in oral implantology : pilot study on primate.  
J. Oral Rehabil., 1999, 26, 495-502

**GIGOU V.**

Le titane en odontologie, ses applications en prothèse.  
Th : Odonto : Nantes : 2003.-123f.

**GINER LI., CORTADA M., RUSTULLET O. et coll.**

Libération d'ions métalliques en milieu salivaire artificiel d'implants dentaires en titane recouverts de leurs suprastructures d'alliages métalliques.  
Implantodontie, 1998, 29, 35-41

**GRABOWSKI GM., PAULAUSKIS JD., GODLESKI JJ.**

Mediating phosphorylation events in the vanadium-induced respiratory burst of alveolar macrophages.  
Toxicol. Appl. Pharmacol., 1999, 156, 170-178

**GROSGOGÉAT B., BOINET M., DALARD F., LISSAC M.**

Electrochemical studies of the corrosion behaviour of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy.  
Biomed. Mater. Eng., 2004, 14, 3, 323-331

**GUINDY J., SCHIEL H., SCHMIDLI F., WIRZ J.**

Corrosion at the marginal gap of implant-supported suprastructures and implant failure  
Int.J.Oral.Maxillofacial Implants, 2004, 19, 6, 826-831

**HICKEY JS., O'NEAL RB., SCHEIDT MJ. et coll.**

Microbiologic characterization of ligature-induced peri-implantitis in the microswine model.  
J. Periodontol., 1991, 62, 9, 548-53.

**IKEDA H., SHIRAIWA M., YAMAZA T. et coll.**

Difference in penetration of horseradish peroxidase traces as a foreign substance into the peri-implant or junctional epithelium of rat gingivae.  
Clin. Oral Implants Res., 2002, 13, 243-257.

**IMFELD T.**

Evaluation of the cariogenicity of confectionery by intra-oral wire telemetry.  
Schweiz. Monatsschr. Zahnheilkd. 1977, 87, 437-464

**JAMES WJ., STRAUMANIS ME**

Titanium, vol.5.

In: Encyclopedia of electrochemistry of the elements./ed. by BARD JA.  
New York: Marcel Dekker, 1976.- p.305-395.

**KEDICI SP., ABBAS AKSÜT A., ALIKILICARSLAN M. et coll.**

Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media.  
J. Oral Rehabil., 1998, 25, 10, 800-808

**KHAN MA., WILLIAMS RL., WILLIAMS DF.**

The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions.  
Biomaterials, 1999, 20, 7, 631-637

**KOIKE M., CAI Z., ODA Y. et coll.**

Corrosion behavior of cast Ti-6Al-4V alloyed with Cu.  
J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater, 2005, 73, 2, 368-374

**KOIKE M., FUJI H.**

In vitro assessment of corrosive properties of titanium as a biomaterial.  
J. Oral Rehabil., 2001a, 28, 6, 540-548

**KOIKE M., FUJI H.**

The corrosion resistance of pure titanium in organic acids.  
Biomaterials, 2001b, 22, 2931-2936

**KOIKE M., NAKAMURA S., FUJII H.**

In vitro assessment of release from titanium by immersion tests.  
J. Jpn. Prosthodont. Soc., 1997, 41, 675-679

**KUPHASUK C., OSHIDA Y., ANDRES CJ. et coll.**

Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys.  
J. Prosthet. Dent., 2001, 85, 2, 195-202

**LANDOLT D.**

Corrosion et chimie de surfaces des métaux.- 1<sup>o</sup> ed.  
Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.- 552 p.-(Traité des matériaux vol.12)

**LANGENDIJK PS., KULIK EM., MEYER J., VAN DER HOEVEN JS.**

Isolation of *Desulfomicrobium orale* sp.nov. and *Desulfovibrio* strain NY682, oral sulfate-reducing bacteria in human periodontal disease.  
Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 2001, 51, 1035-1044

**LAURENT F., GROSGOGÉAT B., RECLARU L. et coll.**

Comparison of corrosion behaviour in presence of oral bacteria.  
Biomaterials, 2001, 22, 2273-2282

**LOPES F.A., MORIN P., OLIVEIRA R., MELO L.F.**

The influence of nickel on the adhesion ability of *Desulfovibrio desulfuricans*.  
Colloids Surf. B: Biointerfaces, 2005, 46, 127-133

**LOUBINOUX J., BISSON-BOUTEILLEZ C., MILLER N., LE FAOU AE.**

Isolation of the provisionally named *Desulfovibrio fairfieldensis* from human periodontal pockets.  
Oral Microbiol. Immunol., 2002, 17, 321-323

**MAC CABE JF**

Applied dental materials.- 8e éd.  
London: Butler and Tanner, 1990.-p.1-28

**MARCHAL A.**

Etude électrochimique des alliages utilisés en orthodontie.- 28p.  
Mémoire DEA : Paris VII : 1998

**MARCHAL A., RAPIN C., JACQUOT B., STEINMETZ P.**

Etude de la corrosion d'alliages orthodontiques en milieu salivaire : comportement en couplage galvanique.

In : Actualités Odontologiques.

Paris : Romillat, 2002.-p.461-472.

**MERCIER JP., ZAMBELLI G., KURZ W.**

Introduction à la science des matériaux-3e ed.

Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999.- 499p.-(Traité des matériaux vol.1)

**MEYER JM.**

Le titane en dentisterie : quels développements à ce jour ?

J. de Biomater. Dent., 1993, 8, 5-30

**MILOSEV L., ANTOLIC V., MILOSEV L. et coll.**

Extensive metallosis and necrosis in failed prostheses with cemented titanium-alloy stems and ceramic heads.

J. Bone Joint Surg. Br., 2000, 82, 352-357

**MIYAZAKI T., INAMOCHI T., KITAMURA M. et coll.**

Development of the new prosthetic work for the next generation : application of the ultrafine machining technique (electric discharge machining).

Quintessence (Jap), 1989, 8, 2, 127-138

**MOMBELLI A., VAN OOSTEN MA., SCHURCH E Jr., LAND NP.**

The microbiota associated with successful or failing osseointegrated titanium implants.

Oral Microbiol. Immunol., 1987, 2, 4, 145-51

**MORAIS S., SOUSA JP., FERNANDES MH. et coll.**

Decreased consumption of Ca and P during in-vitro biomineralization and biologically induced deposition of Ni and Cr in the presence of stainless steel corrosion products.

J.Biomed.Mater.Res., 1998, 42, 199-212

**MORENO DA., CANO E., IBARS JR. et coll.**

Initial stages of microbiologically influenced tarnishing on titanium after 20 months of immersion in freshwater.

Appl.Microbiol.Biotechnol., 2004, 64, 593-598

**MORGAN MJ., JAMES DF., PILLIAR RM.**

Fractures of the fixture component of an osseointegrated implant.

Int.J.Oral Maxillofacial Implants, 1993, 4, 409-414

**MOUHYI J.**

Une nouvelle forme de pathologie gingivo-osseuse : la péri-implantite.

Méd. Buccale Chir. Buccale, 2003, 9, 2, p.139

**MULLER AWJ., DE GROOT DAJ., DAVIDSON CL.**

The determination of the electrical potential of a metallic restoration in the oral cavity.

J.Oral Rehabil., 1989, 16, 271-277

**MUTHUKUMAR N., RAJASEKAR A., PONMARIAPPAN S. et coll.**

Microbiologically influenced corrosion in petroleum product pipelines – a review.  
Indian J. Exp. Biol., 2003, 41, 1012-1022.

**NAJIH R., CHTAINI A., LATRACHE H., EL BOUADILI A.**

Comparison of corrosion behavior in presence of oral bacteria.  
ITE Lett. Batteries, New Technol. Med., 2004, 5, 1, 79-82

**ODA Y., FUNASAKA M., SUMII T.**

Corrosion of dental titanium alloys-binary system of Ti-Al, Ti-Cu, Ti-Ni.  
J. J. Dent. Mater., 1990, 9, 314-319

**PAESSLER K., MANN E.**

Der dentale Titanguss-Grundlagen, technologie und werkstoffkundliche Bewertung.  
Quintessenz Zahntech., 1991, 17, 717-726

**PERSSON S.**

Hydrogen sulfide and methyl mercaptan in periodontal pockets.  
Oral Microbiol. Immunol., 1992, 7, 378-379

**PIATELLI A., PIATELLI M., SCARANO M. et coll.**

Light and scanning electron microscopic report of four fractured implants.  
Int. J. Oral Maxillofac. Implants, 1998, 13, 561-564

**PIERRE A., DERRIEN G.**

Couronnes céramométalliques.  
Encycl. Med. Chir., 2, Odontologie, 23230C10, 2002, 7p.

**QUINQUIS P., BATIFOUYE-CELHAY C., COLAT-PARROS J.**

Le titane : un matériau de choix ?  
J. Biomatér. Dentaires, 1993, 8, 31-48

**RAO TS., KORA AJ., ANUPKUMAR B., NARASIMHAN SV., FESER R.**

Pitting corrosion of titanium by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria  
(*Desulfovibrio vulgaris*).  
Corrosion Sci., 2005, 47, 1071-1084.

**RANGERT B., KROGH PHJ., LANGER B.**

Bending overload and implant fracture: a retrospective clinical analysis.  
Int. J. Oral Maxillofacial Implants, 1995, 10, 326-334

**RECLARU L., BRUGIRARD J., SUSZ C. et coll.**

Les alliages dentaires : évaluation de la résistance à la corrosion.  
Proth. Dent., 1993, 77, 5-13

**RECLARU L., MEYER JM.**

Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys.  
J.Dent., 1994, 22, 159-168

**RECLARU L., MEYER JM.**

Effects of fluoride on titanium and other dental alloys in dentistry.  
Biomaterials, 1998, 19, 1-3, 85-92

**RIBEREAU-GAYON, S.**

Etude de la corrosion du titane implantaire et des matériaux de la suprastructure prothétique :  
Analyse selon la méthode potentiocinétique.  
Th : Odonto : Bordeaux : 1995.-103f.

**RILO B., DA SILVA JD., MARTINEZ-INSUA A.**

A titanium and visible light-polymerized resin obturator.  
J. Prosthet. Dent., 2002, 87, 407-409.

**ROCHAIX C.**

Electrochimie : thermodynamique, cinétique.  
Paris: Nathan, 1996.- 239 p.- (Étapes références ; 67)

**ROCHER P., GUYONNET JJ, GREGOIRE G.**

Travail des alliages dentaires.  
Encycl. Med. Chir., Odontologie, 4, 23360A10, 2004, 20 p.

**ROSENBERG ES., TOROSIAN JP., SLOTS J.**

Microbial differences in 2 clinically distinct types of failures of osseointegrated implants  
Clin. Oral Implants Res., 1991, 2, 3, 135-144.

**SCHIFF N., GROSGOGEAT B., LISSAC M., DALARD F.**

Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys.  
Biomaterials, 2002, 23, 1995-2002

**SCHMIDT R.**

Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. Applications en médecine et  
biotechnologies. 1<sup>e</sup> ed.  
Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999.- 448 p.- (Traité des  
matériaux vol.7)

**SEBALD M., TACQUET A., BRICOUT F.**

Anaérobies, mycobactéries, virologie.  
Paris : Flammarion-médecine-sciences, 1973.- 305 p.- (Techniques en bactériologie, vol.2)

**SHELLEY A., HAVEMAN E., ANNE GREENE E. et coll.**

Physiological and Gene Expression Analysis of Inhibition of *Desulfovibrio vulgaris*  
Hildenborough by Nitrite.  
J. Bacteriol., 2004, 186, 7944-7947

**SHIBLI JA, MARCANTONIO E., D'AVILA S., GUASTALDI AC. et coll.**

Analysis of failed commercially pure titanium dental implants : a scanning electron  
microscopy and energy-dispersive spectrometer X-ray study.  
J. Periodontol., 2005, 76, 1092-1099

**SIMON M., LAGNEAU C., MORENO J. et coll.**

Corrosion resistance and biocompatibility of a new porous surface for titanium implants.  
Eur. J. Oral Sci., 2005, 113, 537-545

**SOLAR RI., POLLACK SR., KOROSTOFF E.**

In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: an approach to understand titanium release from implants.

J. Biomed. Mater., 1979, 13, 217-250

**SOSKLONE WA., COHEN S., SENNERBY L. et coll.**

The effect of titanium surface roughness on the adhesion of monocytes and their secretion of TNF-alpha and PGE2.

Clin. Oral Implants Res., 2002, 13, 86-93.

**SPECK KM., FRAKER AC.**

Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions.

J.Dent.Res., 1980, 59, 1590-1595

**STEINMETZ P., RAPIN C.**

La corrosion des alliages dentaires : phénoménologie et exemples.

In : Actualités en Bio-matériaux, vol. III

Paris : Romillat, 1995.- p.383-393.

**STOOKEY JK.**

Critical evaluation of the composition and use of topical fluorides.

J.Dent.Res., 1990, 69, 805-812

**STRIETZEL R., HÖSCH A., KALBFLEISCH H., BUCH D.**

In vitro corrosion of titanium.

Biomaterials, 1998, 19, 1495-1499

**TADAKA Y., NAKAJIMA H., OKABE T.**

Microstructure and corrosion behavior of binary titanium alloys with beta-stabilizing elements.

Dent. Mater. J., 2001, 20, 34-52

**TAGGER GREEN N., MACCHTEI EE., HORWITZ J., PELED M.**

Fracture of dental implants: literature review and report of a case.

Implant. Dent., 2002, 11, 2, 137-143

**TAHER NM., AL JABAB AS.**

Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys.

Dent. Mater., 2003, 19, 1, 54-59

**THOMAS P., BANDL WD., MAIER S. et coll.**

Hypersensitivity to titanium osteosynthesis with impaired fracture healing, eczema, and T-cell hyperresponsiveness *in vitro*: case report and review of the literature.

Contact Dermatitis, 2006, 55, 199-202

**TAMAI K., MITSUMORI M., FUJISHIRO S. et coll.**

A case of allergic reaction to surgical metal clips inserted for postoperative boost irradiation in a patient undergoing breast-conserving therapy.

Breast Cancer, 2003, 8, 90-92

**TOUMELIN-CHEMLA F., ROUELLET F., BURDAIRON G.**

Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium.

J. Dent., 1996, 24, 1-2, 109-115

**TOUMELIN-CHEMLA F.**

Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie.

Encycl. Med. Chir, Odontologie, 1, 23063C10, 1998, 7p.

**TSCHERNITSCHKEK H., BORCHERS L., GEURTSSEN W.**

Nonalloyed titanium as a bioinert metal - A review.

Quintessence Int., 2005, 36, 523-530.

**TSUNODA M., SHAMA RP.**

Modulation of tumor necrosis factor alpha expression in mouse brain after exposure to aluminium drinking water.

Arch. Toxicol., 1999, 73, 419-426

**TURPIN YL., TARDIVEL RD, TALLEC A., LE MENN AC.**

Corrosion susceptibility of titanium covered by dental cements.

Dent. Mater., 2000, 16, 57-61.

**VAN DER HOEVEN JS., VAN DER HOEVEN CWA., SCHAEKEN MJM.**

Sulfate-reducing bacteria in the periodontal pocket.

Oral Microbiol. Immunol., 1995, 10, 258-290

**VENUGOPALAN R., LUCAS L.**

Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium.

Dent. Mater., 1998, 14, 165-172

**WALKER MP., WHITE RJ., KULA KS.**

Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires.

Am. J. Orthod. Dentofacial. Orthop., 2005, 127, 6, 662-669

**WATAHA JC.**

Materials for endosseous dental implants.

J. Oral Rehabil., 1996, 23, 79-90

**WILLIS CL., GIBSON GR, ALLISON C. et coll.**

Growth, incidence and activities of dissimulatory sulphate reducing bacteria in the human oral cavity.

FEMS Microbiol. Lett., 1995, 129, 264-272

**WIRZ J.**

Periodontal injury through dental materials – Clinical manifestations and causes of metal intolerance

Zahnärztl. Welt, 1993, 102, 146-162

**YOKOYAMA K., ICHIKAWA T., MURAKAMI H. et coll.**

Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant.

Biomaterials, 2002, 23, 2459-2465.

**ZARB G.A., ALBREKTSSON T.**

Critères déterminants le succès clinique des implants dentaires ostéo-intégrés.

Cah. Proth., 1990, 71, 19-26

**ZHU XIANG Y., LUBECK J., KILBANE JOHN J.**

Characterization of microbial communities in gas industry pipelines.

Appl. Environ. Microbiol., 2003, 69, 5354-5363

**Sites internet consultés:**

**GOOGLE IMAGES**

(page consultée le 02 décembre 2006). Moteur de recherche Google : « Galvani », [En ligne].

Adresse URL : <http://images.google.com>

**KAVO EVEREST EXCELLENCE**

(page consultée le 17 novembre 2006). Kavo Everest engine, [En ligne].

Adresse URL : <http://www.kavo-everest.com/En/zahntechniker/cadcam/engine/>

**WIKIPEDIA.**

(page consultée le 30 octobre 2006). Titane : Biocompatibilité, [En ligne].

Adresse URL : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Titane>



**SOURDOT (Alexandra) – La corrosion du titane en milieu buccal**

Nancy 2007 : 142 f. : 74 ill.

Th : Chir-Dent. : Nancy – I : 2007

Mots Clés : corrosion  
titane  
étude expérimentale  
bactéries sulfato-réductrices  
implants dentaires

**SOURDOT (Alexandra) – La corrosion du titane en milieu buccal**

**Th : Chir-Dent. : Nancy – I : 2007**

Leur aptitude à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane pur et à ses alliages une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité, cependant il existe des conditions spécifiques dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

Le but de ce travail est de recenser les éléments du milieu buccal influençant la résistance à la corrosion du titane afin de prendre les précautions appropriées dans les indications cliniques du titane en odontologie. Nous insisterons sur le rôle des bactéries en présentant un protocole expérimental visant à étudier l'influence d'une bactérie sulfato-réductrice sur le comportement en corrosion du titane implantaire

C'est principalement l'association entre des pH acides et des concentrations très riches en fluorures qui fait courir au titane un risque de corrosion accrue. D'autre part, il est important d'être attentif à l'état de surface des restaurations à base de titane, ainsi qu'aux métaux et modes d'assemblage qui leur sont associés pour minimiser le risque de corrosion galvanique.

L'influence des micro-organismes de la flore buccale sur le comportement en corrosion du titane, s'exercerait en diminuant sa résistance à la corrosion. Les premiers résultats issus de notre étude expérimentale vont dans ce sens.

Ces notions sont utiles à prendre en compte afin d'optimiser la pérennité des restaurations dentaires.

JURY :	Président :	J-P. LOUIS	Professeur des Universités
	Juge :	<u>B. JACQUOT</u>	Maître de Conférences des Universités
	Juge :	<u>J. SCHOUVER</u>	Maître de Conférences des Universités
	Juge :	P. BRAVETTI	Maître de Conférences des Universités
	Invité :	C. RAPIN	Maître de Conférences des Universités

Adresse de l'auteur : Alexandra SOURDOT  
49 rue des Jardiniers  
54000 Nancy

**FACULTE D'ODONTOLOGIE**

Jury :   Président : JP LOUIS – Professeur des Universités  
          Juges :    B. JACQUOT – Maître de Conférences des Universités  
                  J. SCHOUVER – Maître de Conférences des Universités  
                  P. BRAVETTI – Maître de Conférences des Universités  
          Invité :   C. RAPIN – Maître de Conférences des Universités

Thèse pour obtenir le diplôme D'Etat de Docteur en Chirurgie Dentaire

présentée par: **Mademoiselle SOURDOT Alexandra, Marie, Dominique**

né(e) à:   **NANCY (Meurthe-et-Moselle)**

le **02 décembre 1981**

et ayant pour titre : **«La corrosion du titane en milieu buccal »**

Le Président du jury,



JP LOUIS

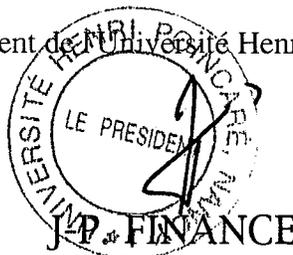
Le Doyen  
de la Faculté de Chirurgie Dentaire  
de la Faculté d'Odontologie  
FACULTE DE CHIRURGIE DENTAIRE  
96, av. de la Pitié  
Le Doyen  
D' P. BRAVETTI  
BP 50208 - 54004 NANCY CEDEX  
UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY I  
P. BRAVETTI

Autorise à soutenir et imprimer la thèse

2696

NANCY, le 18.01.2007

Le Président de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1





**SOURDOT (Alexandra) – La corrosion du titane en milieu buccal**

Nancy 2007 : 142 f. : 74 ill.

Th : Chir-Dent. : Nancy – I : 2007

Mots Clés : corrosion

titane

étude expérimentale

bactéries sulfato-réductrices

implants dentaires

**SOURDOT (Alexandra) – La corrosion du titane en milieu buccal**

**Th : Chir-Dent. : Nancy – I : 2007**

Leur aptitude à se passiver par la formation d'un film protecteur d'oxyde, confère au titane pur et à ses alliages une très bonne résistance à la corrosion, ainsi qu'une excellente biocompatibilité, cependant il existe des conditions spécifiques dans lesquelles ces qualités peuvent être altérées.

Le but de ce travail est de recenser les éléments du milieu buccal influençant la résistance à la corrosion du titane afin de prendre les précautions appropriées dans les indications cliniques du titane en odontologie. Nous insisterons sur le rôle des bactéries en présentant un protocole expérimental visant à étudier l'influence d'une bactérie sulfato-réductrice sur le comportement en corrosion du titane implantaire

C'est principalement l'association entre des pH acides et des concentrations très riches en fluorures qui fait courir au titane un risque de corrosion accrue. D'autre part, il est important d'être attentif à l'état de surface des restaurations à base de titane, ainsi qu'aux métaux et modes d'assemblage qui leur sont associés pour minimiser le risque de corrosion galvanique.

L'influence des micro-organismes de la flore buccale sur le comportement en corrosion du titane, s'exercerait en diminuant sa résistance à la corrosion. Les premiers résultats issus de notre étude expérimentale vont dans ce sens.

Ces notions sont utiles à prendre en compte afin d'optimiser la pérennité des restaurations dentaires.

JURY :	Président :	J-P. LOUIS	Professeur des Universités
	Juge :	<u>B. JACQUOT</u>	Maître de Conférences des Universités
	Juge :	<u>J. SCHOUVER</u>	Maître de Conférences des Universités
	Juge :	P. BRAVETTI	Maître de Conférences des Universités
	Invité :	C. RAPIN	Maître de Conférences des Universités

Adresse de l'auteur : Alexandra SOURDOT  
49 rue des Jardiniers  
54000 Nancy