



Corrosion des alliages Titane-Molybdène dans une salive artificielle acidifiée

Jean-Yves Simon

► To cite this version:

Jean-Yves Simon. Corrosion des alliages Titane-Molybdène dans une salive artificielle acidifiée. Médecine humaine et pathologie. 2012. hal-01868948

HAL Id: hal-01868948

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01868948>

Submitted on 6 Sep 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-memoires-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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE

FACULTE D'ODONTOLOGIE

ANNEE 2012

MEMOIRE

pour le Certificat d'Etudes Cliniques Spéciales Mention Orthodontie

Jean-Yves SIMON

Né le 17/02/1981 à METZ (Moselle)

**CORROSION DES ALLIAGES
TITANE-MOLYBDENE DANS UNE
SALIVE ARTIFICIELLE ACIDIFIEE**

Présenté et soutenu le 10/12/2012

L'ensemble de ce travail a été dirigé par le professeur FILLEUL, chef du département d'Orthodontie, Faculté d'Odontologie de Nancy, Université de Lorraine, France.

Nous tenons à remercier le Dr GEORGE, maître de conférences du département d'Orthodontie, pour son aide précieuse durant toutes ces années.

La partie expérimentale a été réalisée sous la direction du Professeur RAPIN au sein de l'équipe 206, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Faculté des Sciences et Techniques de Nancy, Université de Lorraine, France.

Remerciements à l'équipe du SCMEM (Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X) de l'université de Lorraine pour la mise à disposition de leurs instruments.

Nous tenons également à remercier le Professeur DEMOGE, le Docteur CROCQUET et l'ensemble des personnes qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.

1	INTRODUCTION	7
2	L'ALLIAGE TITANE-MOLYBDENE	8
2.1	HISTORIQUE	8
2.2	COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE	8
2.3	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	10
3	LA CORROSION	12
3.1	DEFINITIONS	12
3.2	DIFFÉRENTS TYPES DE CORROSION	15
3.2.1	CORROSION GÉNÉRALISÉE	15
3.2.2	CORROSION LOCALISÉE	16
3.2.3	AUTRES FORMES DE CORROSION	17
3.3	FACTEURS DETERMINANTS DANS LES PHENOMENES DE CORROSION	19
3.3.1	RÔLE DE L'ALLIAGE	19
3.3.2	PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES ALLIAGES	20
3.3.3	RÔLE DU MILIEU BUCCAL	22
3.4	EFFETS INDÉSIRABLES DE LA CORROSION	26
3.4.1	ALTERATION DE L'ETAT DE SURFACE ET AUGMENTATION DES FORCES DE FROTTEMENT	26
3.4.2	NOCIVITÉ DES IONS MÉTALLIQUES RELARGUÉS	27
4	LA SALIVE	29
4.1	LES COMPOSANTS DE LA SALIVE	29
4.1.1	ÉLÉMENTS INORGANIQUES	29
4.1.2	ÉLÉMENTS ORGANIQUES	29
4.2	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SALIVE	30
4.2.1	TEMPÉRATURE	30
4.2.2	PH	30
4.2.3	POUVOIR TAMPON	30
4.2.4	FACTEURS DE VARIATION DU DEBIT SALIVAIRE	30
4.2.5	LES SALIVES ARTIFICIELLES	31
5	MATERIEL ET MÉTHODES	34
5.1	MATÉRIEL	34
5.2	METHODE	34
5.2.1	ETUDE DE LA COMPOSITION	34
5.2.2	ETUDE ELECTROCHIMIQUE	37
6	RESULTATS	41
6.1	RESULTATS DE L'ETUDE DES COMPOSITIONS	41
6.1.1	RESULTAT DE L'ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	41
6.1.2	RESULTATS DE L'ETUDE A LA MICROSONDE DE CASTAING (EN POURCENTAGE MASSIQUE)	46
6.2	RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE	47
6.2.1	EVOLUTION DU POTENTIEL PAR RAPPORT AU TEMPS	47
6.2.2	EVOLUTION DE L'INTENSITE PAR RAPPORT AU POTENTIEL DES QUATRE ECHANTILLONS TITANE-MOLYBDENE ET DE L'ECHANTILLON EN FIL MULTIBRINS EN ACIER INOXYDABLE	48
7	DISCUSSION	51
7.1	DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETUDE DES COMPOSITIONS	51
7.1.1	ETUDE QUALITATIVE AU MEB	51
7.1.2	ETUDE QUANTITATIVE AU MEB	51
7.1.3	ETUDE SEMI-QUANTITATIVE A LA MICROSONDE DE CASTAING	51
7.2	DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE	52
7.2.1	DISCUSSION DE LA METHODE:	52
7.2.2	DISCUSSION DES RESULTATS:	53

8	CONCLUSION	55
9	ANNEXES	56
9.1	RESULTATS DE L'ETUDE A LA MICROSONDE DE CASTAING	56
9.1.1	TMA® (ORMCO®)	56
9.1.2	BENDALOY™ (RMO®)	56
9.1.3	BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®).....	57
9.1.4	3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™).....	57
9.1.5	D RECT® (ORMCO®)	58
9.2	RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE	59
9.2.1	EVOLUTION DU POTENTIEL PAR RAPPORT AU TEMPS	59
9.2.2	EVOLUTION DE L'INTENSITE PAR RAPPORT AU POTENTIEL.....	65
10	TABLE DES FIGURES	73
11	BIBLIOGRAPHIE	76

1 INTRODUCTION

Le brevet qui protège la formule des arcs en titane molybdène déposé par BURSTONE et GOLDBERG en 1979 a expiré en 1999. (5)

De nombreux fournisseurs proposent des produits similaires.

Le but de cette étude in-vitro est de comparer la composition et le comportement électrochimique d'arcs titane-molybdène de quatre fournisseurs différents.

De plus en plus de sodas sont consommés quotidiennement. Quels sont les effets de ces boissons très acides sur ces différents arcs orthodontiques à base de titane-molybdène ?

2 L'ALLIAGE TITANE-MOLYBDENE

2.1 HISTORIQUE

Le titane est utilisé en métallurgie depuis 1953 (5).

L'alliage de titane-molybdène a été développé pour les industries aérospatiale et chimique.

Le titane-molybdène a été adapté à l'orthodontie dans les années 1980 par le Pr BURSTONE, et commercialisé par la firmeOrmco sous le nom de TMA® ("Titanium Molybdenum Alloy") (20).

2.2 COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE

La composition originelle du « TMA® » fabriqué par ORMCO® inclut (en pourcentage de masse atomique): (5)

79% de titane

11.3% Mo

6.6% Zr

4.3% Sn

L'alliage titane-molybdène est appelé « bêta-titanium » du fait de sa forme cristallographique.

Le titane existe sous deux formes qui se différencient par la nature du réseau cristallin :

Le système hexagonal compact, forme la plus stable à température ordinaire, que l'on appelle la phase alpha ou martensitique.

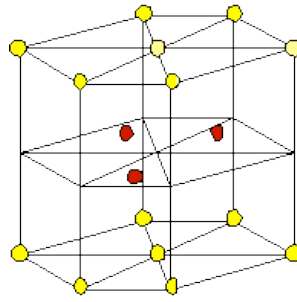


Figure 1 : le système hexagonal compact (26)

Le système cubique centré, forme qui existe aux températures élevées, que l'on appelle la phase bêta ou austénitique.

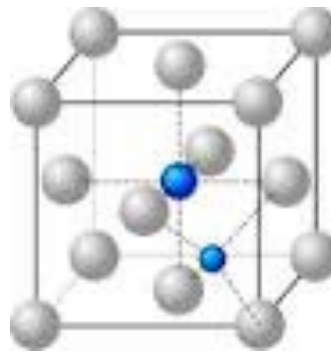


Figure 2 : le système cubique centré (26)

La température de transformation allotropique (transformation de la phase alpha en bêta) est d'environ 882°C. (26)

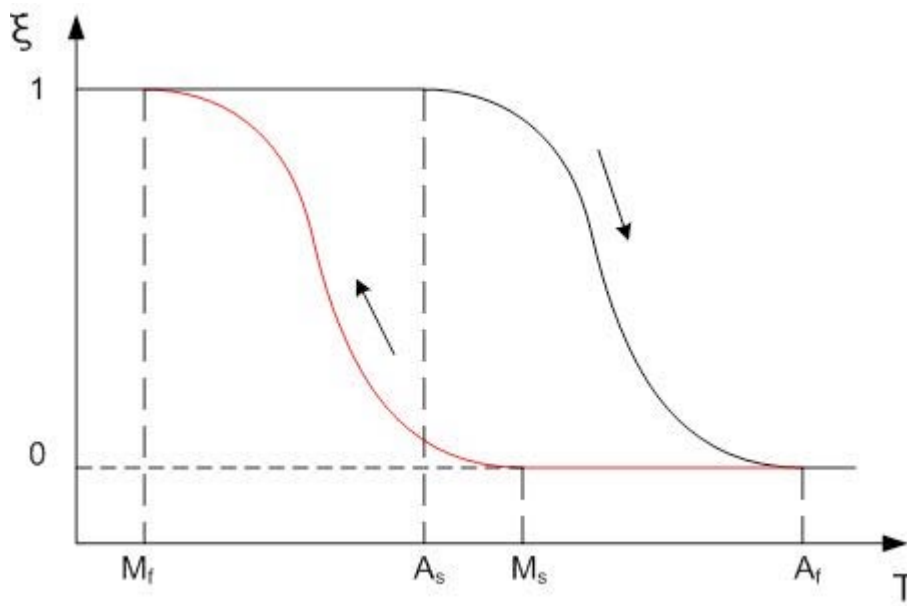


Figure 3 : courbe de transformation de la structure du titane en fonction de la température (26)

T = temperature, %M = pourcentage de martensite

Ms = martensite start, Mf = martensite finish

As =austenite start, Af = austenite finish

Certains éléments élèvent la température de transition, ce sont des éléments stabilisants alpha ou alphagènes.

D'autres éléments diminuent la température de transition, ce sont les éléments stabilisants bêta ou bêtagènes. Nous pouvons citer le molybdène ou le columbium qui permettent à un alliage à base de titane de maintenir sa structure beta à température ambiante.

2.3 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les principales propriétés mécaniques des alliages titane-molybdène sont : (5)

Le développement de forces faibles

Une désactivation plus lente et une force plus constante

Une force appliquée plus précise

Une conformation plus simple et plus précise

Une bonne biocompatibilité

Un module d'élasticité approximatif de 80 GPa

(acier = 200 GPa / acier multi-brins= 40 GPa / nitinol= 40 GPa)

L'alliage est stable à la température ambiante grâce à l'ajout de molybdène

La possibilité de souder sur un arc TMA

3 LA CORROSION

3.1 DEFINITIONS

Corrosion

« La corrosion est un phénomène très largement répandu, observable aussi bien dans la nature lorsqu'elle contribue à la biodégradation d'objets abandonnés, dans le domaine de l'industrie lorsque des conduites sont sujettes à la rouille, ou encore dans le domaine de l'orthodontie lorsque des dispositifs thérapeutiques faits d'alliages métalliques sont immergés pour de longues périodes dans le milieu salivaire » (27).

Elle peut avoir un rôle bénéfique 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 : on peut alors dire que la corrosion d'un matériau est la détérioration qu'il subit dans le milieu dans lequel il se trouve.

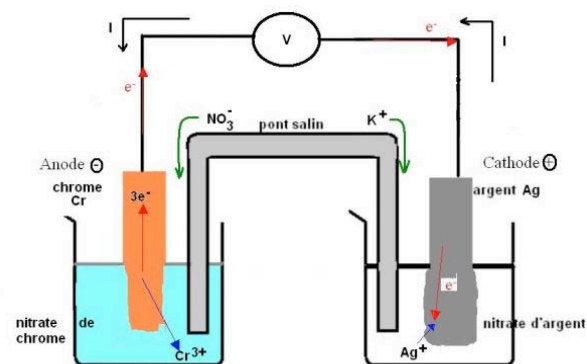


Figure 4: schéma d'une réaction de corrosion

Oxydation-réduction

Un élément subit une oxydation lorsqu'il perd un ou plusieurs électrons.

Un élément subit une réduction lorsqu'il gagne un ou plusieurs électrons.

Oxydant-réducteur

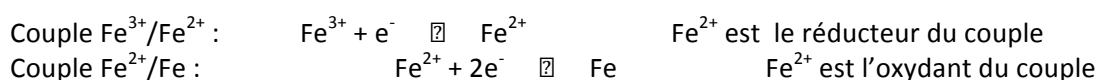
Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de fixer un ou plusieurs électrons est appelé « oxydant ».

Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de céder un ou plusieurs électrons, est appelé « réducteur ». (27)

Couple d'oxydoréduction ou couple redox

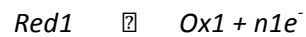
Un même élément peut appartenir à différentes espèces chimiques. Selon l'espèce à laquelle il appartient, l'élément peut s'oxyder ou se réduire. Deux espèces contenant le même élément et dont le passage de l'une à l'autre se fait par un transfert d'électrons peuvent être associées dans un couple d'oxydoréduction symbolisé par Ox/Red. (27)

L'ion Fe^{2+} appartient à deux couples redox:

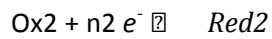


Réaction d'oxydoréduction

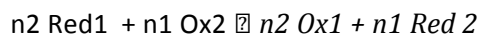
En solution aqueuse, c'est une réaction chimique dans laquelle les réactifs sont transformés en produits par transfert d'électrons entre les espèces mises en jeu. D'après les définitions ci-dessus, un corps ne peut être réduit sans l'intervention d'un réducteur pour fournir les électrons et un corps ne peut être oxydé sans la présence d'un oxydant pour capter les électrons cédés. Ainsi, par exemple, une forme réduite Red_1 ne peut être transformée en forme oxydée Ox_1 sans la présence d'un oxydant Ox_2 capable de capter les électrons cédés par Red_1 . Simultanément, Ox_2 se transforme en sa forme réduite Red_2 . Il s'ensuit qu'une réaction d'oxydoréduction fait obligatoirement intervenir deux couples redox : Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . Son équation peut être obtenue en superposant les deux demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu et en tenant compte du fait qu'au cours d'une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'électrons captés doit être égal au nombre d'électrons cédés et vice-versa. Par conséquent, une équation-bilan de réaction redox ne contient pas d'électrons. (27)



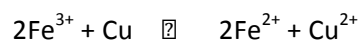
demi-équation électronique du couple
OX₁/Red₁ à multiplier par n₂



demi-équation électronique du couple
OX₂/Red₂ à multiplier par n₁



équation-bilan de la réaction redox



Equation bilan d'une réaction redox, d'après ROCHAIX (27)

Réactions de corrosion

Ce sont des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnant. En milieu aqueux, toute corrosion qui provoque l'oxydation du métal est une réaction électrochimique avec transfert d'électrons cédés par le métal (réaction partielle anodique) et captés par l'agent oxydant (réaction partielle cathodique) (27).

Passivation

La surface du métal est recouverte d'une couche de composé solide plus ou moins adhérent et donc plus ou moins protecteur (oxyde ou hydroxyde). Lorsque le film formé protège effectivement le métal d'une attaque ultérieure, on parle de « passivité du métal » (27).

Ainsi, les alliages à base de titane réputés pour leur très grande résistance à la corrosion doivent cette propriété à la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO₂).

Potentiel de corrosion (e_{cor})

C'est le potentiel pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est son milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif.

Un métal est corrodé d'autant plus facilement que son potentiel de corrosion est faible. (27)

3.2 DIFFÉRENTS TYPES DE CORROSION

3.2.1 CORROSION GÉNÉRALISÉE

La corrosion généralisée est la plus répandue. Elle concerne toute la surface de l'objet exposée à l'environnement. Elle peut être uniforme ou galvanique, et faire intervenir un ou plusieurs métaux (27).

3.2.1.1.1 CORROSION UNIFORME

C'est la forme la plus répandue de corrosion, elle intervient sur tous les métaux à des vitesses différentes. Elle est difficile à détecter tant que d'importantes quantités de métal n'ont pas été corrodées. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction des sites anodiques et cathodiques. Elle fait intervenir un seul métal (27).

3.2.1.1.2 CORROSION GALVANIQUE

Elle survient lorsque deux métaux différents (ou deux pièces d'un même métal, qui ne sont plus au même potentiel du fait d'une hétérogénéité ou d'un âge différent) sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Le métal le moins noble est oxydé (il devient l'anode) : certains de ses atomes libèrent des électrons, tandis que les ions résultants sont libérés dans le milieu (27).

Il faut noter que cette forme de corrosion est la plus couramment rencontrée dans le cadre de l'application des biomatériaux dentaires. L'acier inoxydable est caractérisé par un comportement actif ou passif, selon que les conditions de l'environnement tendent à régénérer ou à éliminer la couche protectrice de chrome. Ainsi une corrosion galvanique peut prendre place selon le statut de

l'acier inoxydable, par exemple s'il est en contact avec des alliages de brasure, comme c'est souvent le cas dans les appareils orthodontiques amovibles (9).

3.2.2 CORROSION LOCALISÉE

Dans ce type de corrosion, le site anodique du métal corrodé se limite à une petite surface voire à un point, mais les dégâts occasionnés peuvent être conséquents. Les exemples de corrosion localisée les plus courants sont la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse et la corrosion par attaque microbienne. (27)

3.2.2.1.1 CORROSION PAR PIQÛRES

Lors de la formation de piqûres, le site anodique est réduit à un point mais la croissance de la piqûre sous la surface du métal peut être très rapide et causer d'importantes dégradations dans le matériau. Les aciers inoxydables en solution acide ou neutre et en présence d'ions chlorures sont sujets aux piqûres. Ces dernières s'amorcent à cause de défauts de surface ou d'inclusions de certains éléments comme le sulfure de manganèse dans l'acier inox, par un mécanisme encore mal connu mais dont la fréquence et la rapidité augmentent avec la concentration en ions agressifs Cl^- . Le film passif des métaux comme les aciers inox est dépassivé et perméabilisé par endroits et joue le rôle de cathode, le fond de la piqûre joue le rôle d'anode. Les ions chlorures créent un milieu favorable à la croissance de la piqûre en donnant au phénomène un aspect autocatalytique (qui s'auto-entretient) ; de plus, la réduction de l'agent oxydant produit des ions hydrogène H^+ qui diminuent le pH à l'intérieur de la piqûre, ce qui favorise encore sa progression (27).

On observe cette forme de corrosion sur les brackets et sur les fils. En effet, l'examen par microscopie électronique à balayage (MEB) permet souvent de mettre en évidence des porosités en surface des brackets et des fils, responsables de la susceptibilité de ces matériaux à la corrosion par piqûres (9).

3.2.2.1.2 CORROSION CAVERNEUSE

La corrosion caverneuse concerne la formation d'une pile d'aération au niveau d'une rayure sur une pièce (en acier, par exemple) plongée dans un milieu aéré aqueux. Le fond de la rayure, déficitaire en O_2 dissout, devient l'anode et se corrode alors que la surface de la pièce où l' O_2 dissout est plus

abondant est réduit (il s'y forme alors une couche d'oxyde pouvant masquer l'existence d'une cavité profonde au sein de la pièce) (27).

Dans le cadre de l'application clinique des dispositifs orthodontiques, la corrosion caverneuse peut être attribuée à la présence de plaque, ou à l'application d'éléments non métalliques à la surface du métal (telles les ligatures élastomériques), tous deux responsables d'un déficit local en O_2 . Cette forme de corrosion est particulièrement agressive, elle peut causer des crevasses allant jusqu'à 2 à 5 mm (pouvant éventuellement perforer entièrement la base d'un bracket) et est responsable d'un dégagement important d'ions métalliques (9).

3.2.2.1.3 CORROSION MICROBIOLOGIQUE

Moins connue, l'attaque d'un matériau par des micro-organismes n'en est pas moins une source importante de dégradations. Les bactéries interviennent soit directement sur les sites anodiques ou cathodiques, soit indirectement en modifiant la résistance des films protecteurs des métaux, soit en créant leur propre milieu corrosif. Le métabolisme interne des bactéries produit des acides favorisant la corrosion du matériau. Au sein de la cavité buccale, la bactérie acidogène la plus répandue est *Streptococcus mutans*. Dans un même temps, la présence de ces bactéries empêche le dioxygène d'accéder à certains sites et crée ainsi les conditions d'une aération différentielle; les sites sous-oxygénés entraînent alors la prolifération de bactéries dont l'action a souvent comme conséquence de dépolariser la cathode (consommation du dihydrogène servant à réduire les ions sulfates en ions sulfures) donc d'augmenter la vitesse d'oxydation du métal à l'anode (27).

Cette forme de corrosion se manifeste cliniquement principalement par l'apparition de cratères au niveau des bases des brackets. D'autre part, il a également été démontré que le métabolisme bactérien était capable de dégrader les résines composites utilisées comme adhésif (9).

3.2.3 AUTRES FORMES DE CORROSION

Bien qu'ayant leur propre spécificité, les autres formes de corrosion aboutissent le plus souvent aux mécanismes de pile galvanique, d'aération différentielle ou de formation de piqûres. Il s'agit des corrosions qui ont pour origine un facteur métallurgique ou mécanique.

3.2.3.1.1.1 CORROSION INTERGRANULAIRE

Elle est due à l'imperfection des limites de grains ou à des impuretés ou à l'appauvrissement en chrome aux limites de grains des aciers inox (27). Dans le cas des brackets en inox, lorsque ceux-ci sont soumis à des températures importantes (soudure, brasure, etc.), ils subissent une altération de leur microstructure qui consiste en une précipitation de carbure de chrome à la jonction des grains. Le mécanisme de corrosion met alors principalement en jeu la dissolution du carbure de chrome (9).

3.2.3.1.1.2 CORROSION PAR FROTTEMENT

Elle se produit au niveau de deux surfaces métalliques en contact, en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre, principalement lorsque l'interface est soumise à des vibrations et à des forces de compression. Ainsi on peut observer sur un fil de nickel-titane récupéré après utilisation une altération de la structure cristallographique en surface aux endroits où le fil était engagé dans la gorge des brackets. (9)

3.2.3.1.1.3 CORROSION PAR ÉROSION

Elle concerne les matériaux soumis à des fluides en mouvement. Ces fluides peuvent être de nature très différente (gaz, liquide, liquide mélangé à des particules solides...). Selon la nature du matériau et selon notamment qu'il est recouvert d'un film protecteur ou non, la corrosion due à l'érosion aura une configuration et une vitesse différente (27).

3.2.3.1.1.4 CORROSION SOUS CONTRAINTE

Le matériau est dans un milieu corrosif et subit une contrainte : la conséquence en est souvent une rupture ou la création de fissures (27).

Lorsqu'un arc est engagé et ligaturé dans des brackets, il subit des contraintes de traction et de compression localisées en de multiples points de sa structure, du fait des charges s'exerçant dans les trois sens de l'espace auxquelles il est soumis. Cela a pour effet l'apparition de différences de potentiel électrochimique, certains sites de la structure de l'alliage deviennent anodiques, et d'autres cathodiques. L'alliage est alors plus réactif aux phénomènes de corrosion (9).

D'autre part, il est intéressant de noter que l'immersion d'une pièce métallique dans un milieu corrosif réduit la résistance à la fatigue de cette pièce. On peut donc assister à des ruptures prématurées par fatigue (fractures causées par des contraintes mécaniques répétées cycliquement). Ce phénomène semble être mis en cause lors de la fracture des arcs faciaux, au niveau de leur extrémité venant s'insérer dans le tube molaire (9).

3.3 FACTEURS DETERMINANTS DANS LES PHENOMENES DE CORROSION

L'origine des différentes formes de corrosion des alliages utilisés dans la cavité buccale dépend d'une part de la composition et de la structure de l'alliage, et d'autre part des propriétés du milieu buccal.

Ainsi entrent en jeu :

- la composition chimique du métal
- la microstructure du métal
- la composition chimique de l'environnement, son pH, sa température
- les phénomènes mécaniques: contraintes, chocs, frottements

3.3.1 RÔLE DE L'ALLIAGE

➤ LES ALLIAGES D'ACIER INOXYDABLES :

Ces alliages sont composés de 71% de fer, 18% de chrome, 8% de nickel, et des traces (<0,2%) de carbone (21).

➤ LES ALLIAGES DE CHROME-COBALT

Ces alliages se composent de 40% de cobalt, 20% de chrome, 15% de fer, et 15% de nickel (21).

Ils furent commercialisés à l'attention des orthodontistes par Rocky Mountain Orthodontics® sous le nom d'Elgiloy.

➤ LES ALLIAGES DE NICKEL-TITANE

La firme Unitek® introduit, dans les années 60, ce nouveau matériau dans le milieu de l'orthodontie. L'alliage était composé de 50% de nickel et 50% de titane . Plus récemment sont apparus sur le marché des alliages qui reprennent ces propriétés, tels le Copper Ni-Ti qui inclut dans sa composition 5 à 6% de cuivre et 0,2 à 0,5% de chrome (21).

➤ LES ALLIAGES DE TITANE-MOLYBDÈNE

Ce type d'alliage a été mis au point dans les années 1980 par le Pr BURSTONE, et commercialisé par la firme Ormco sous le nom de TMA® ("Titanium Molybdenum Alloy") (20). Sa composition inclut 79% de titane, 11% de molybdène, 6% de zircone et 4% d'étain (20).

3.3.2 PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES ALLIAGES

3.3.2.1 PASSIVATION

C'est le principal mécanisme mis en jeu dans la protection contre la corrosion des alliages précédemment cités.

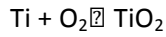
➤ ACIERS INOXYDABLES

Le chrome joue le rôle le plus important : lorsqu'il est présent à partir d'un taux de 10 à 13% dans l'alliage, il permet la formation spontanée d'une couche d'oxyde de chrome en surface (c'est la passivation) et sa reformation (c'est la repassivation), qui protège contre la corrosion. La formation de la couche d'oxyde nécessite pour se former et se maintenir la présence d'oxygène, au contraire une acidité ou une concentration importante en ions chlorure détériorent cette couche (9). Cette couche est principalement composée de Cr_2O_3 dans sa partie interne et dans sa partie externe.

➤ ALLIAGES À BASE DE TITANE

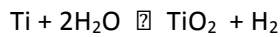
Le titane est un métal très résistant à la corrosion (14). Il est capable de former une couche de passivation formée de différents oxydes, dont TiO_2 , TiO_3 , Ti_2O_5 .

TiO_2 est la forme la plus stable et la plus répandue (9). Cet oxyde se forme spontanément à l'air libre selon la réaction :



Formation de la couche protectrice d'oxyde de titane à l'air libre (9)

Quand le titane est mis en présence d'eau, une couche d'oxyde de titane TiO_2 se forme selon la réaction :



Formation de la couche protectrice d'oxyde de titane en présence d'eau (9)

Les alliages à base de titane sont bien plus résistants à la corrosion que l'acier inoxydable, car la couche d'oxyde de titane est plus stable que celle d'oxyde de chrome.

Ainsi, GRIMSDOTTIR et al. ont démontré dans des tests de corrosion in vitro que des alliages de nickel-titane composés de 54% de nickel et 46% de titane relarguaient pourtant moins d'ions nickel que des aciers inoxydables ne contenant que 8% de nickel (14) .

3.3.2.2 ETAT DE SURFACE ET MICROSTRUCTURE

HUNT a démontré que le fait de polir un fil de nickel-titane avant son utilisation réduisait significativement la corrosion de ce dernier (17).

HUANG a montré que les fils ainsi que les brackets métalliques livrés par les fournisseurs présentent un état de surface très irrégulier (16). Ces défauts en surface du matériau surviennent lors de la manufacture du produit, et occasionnent un stress dans la structure de l'alliage, ou une inhomogénéité dans la couche de passivation. L'hypothèse a été émise que ces irrégularités de surface constitueraient des sites préférentiels pour l'initiation des phénomènes de corrosion (15).

Au contraire, LIN a étudié la corrosion de plusieurs auxiliaires orthodontiques métalliques dont ils avaient préalablement évalué l'état de surface, ces résultats ont montré l'absence de corrélation entre la résistance à la corrosion et l'état de surface initial (23).

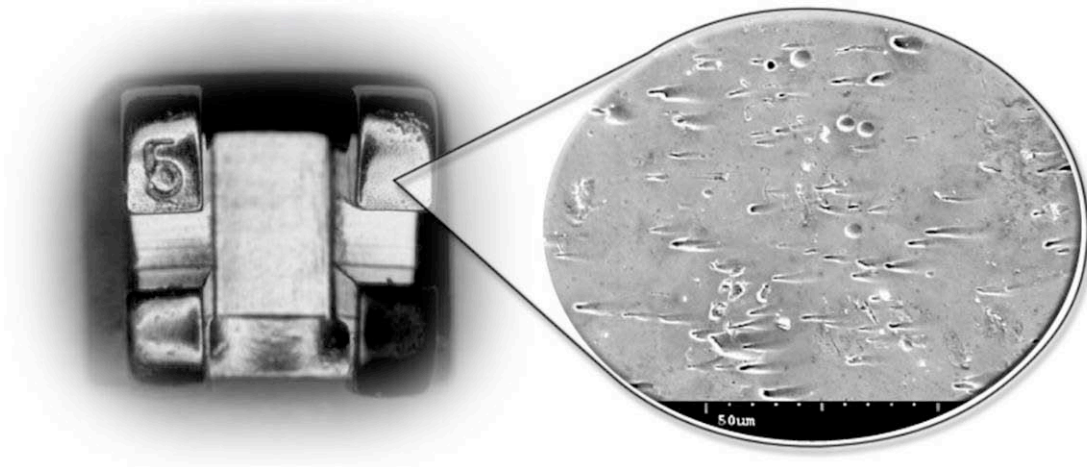


Figure 5 : Vue en MEB de l'état de surface d'un bracket neuf en acier inoxydable (23)

3.3.3 RÔLE DU MILIEU BUCCAL

3.3.3.1 RÔLE DE LA SALIVE

La bouche est un environnement propice au phénomène de corrosion car en permanence baignée par la salive. La prise alimentaire et la mastication tendent à amplifier le phénomène (12).

3.3.3.1.1 COMPOSITION

Parmi les nombreux ions rencontrés dans la salive, les ions fluorures et chlorures sont les principaux incriminés dans les phénomènes de corrosion, tandis que certains autres éléments tels les protéines jouent un rôle protecteur.

➤ IONS CHLORURES

La salive présente dans des conditions normales une teneur importante en ions chlorures, or ceux-ci ont souvent été décrits comme des acteurs importants dans les phénomènes de corrosion par piqûres.

L'attaque par les ions chlorures est probablement le mode dominant de corrosion des dispositifs orthodontiques. Ces ions seraient capables d'attaquer la couche d'oxyde protectrice des alliages (28).

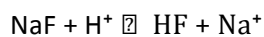
Bien que les mécanismes exacts soient encore mal connus, la vitesse et l'ampleur du phénomène de corrosion est proportionnelle à la concentration en ions chlorures (27).

➤ IONS FLUORURES

Les ions fluorures sont rencontrés en quantités importantes du fait de leur utilisation dans de nombreux produits d'hygiène bucco-dentaire : les dentifrices, les bains de bouche, les gels fluorés.

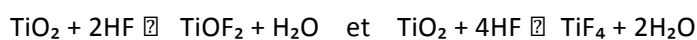
Ces ions, en milieu acide, suppriment la passivation de l'acier inoxydable ou des alliages à base de titane, et donc causent la corrosion de l'alliage.

Les mécanismes mis en jeu sont les suivants : en milieu acide, les ions fluorures entraînent la formation d'acide fluorhydrique selon la réaction :



Formation d'acide fluorhydrique à partir de fluorure de sodium en milieu acide (19)

L'acide fluorhydrique est capable de dissoudre la couche protectrice d'oxyde de titane (TiO_2) suivant les réactions ci-dessous :



Attaque de la couche d'oxyde de titane par l'acide fluorhydrique (19)

➤ IONS HYDROGÉNOCARBONATES

Les ions hydrogénocarbonates sont en charge du pouvoir tampon de la salive. Si on procède à des essais de corrosion dans un milieu dépourvu de pouvoir tampon, une augmentation du pH a lieu à l'interface métal solution, et entraîne la formation de dépôts de sels peu solubles qui interfèrent avec le déroulement des phénomènes de corrosion (12).

➤ IONS CALCIUM ET PHOSPHATES

Lors des phénomènes de corrosion galvanique, l'augmentation de pH qui survient à la région cathodique est suffisante pour donner lieu, en présence de calcium, à la précipitation de sels de phosphates insolubles. Cette précipitation inhibe la corrosion dans la région concernée (12).

➤ IONS SODIUM ET POTASSIUM

Le potassium et le sodium interviennent également dans la formation de sels capables de protéger l'alliage lors de leur précipitation.

➤ IONS THIOCYANATES

Les ions thiocyanates sont capables de former des complexes solubles ou insolubles avec de nombreux ions métalliques, et sont donc en mesure d'altérer l'équilibre des réactions mises en jeu dans la corrosion (12).

➤ PROTÉINES

Les protéines salivaires (en particulier les mucines) sont capables de s'adsorber en surface des alliages et augmentent leur potentiel de corrosion (rôle protecteur). Cette propriété a été mise en évidence notamment dans le cas des mucines, glycoprotéines abondantes dans la salive (12).

3.3.3.2 PH ET DIAGRAMME DE POURBAIX

Le pH salivaire revêt une grande importance. Il est sujet à des variations fréquentes dans la cavité buccale. Le pH du milieu est un paramètre important dans le déterminisme des phénomènes de corrosion.

En effet, les équilibres d'oxydoréduction dépendent du potentiel (e), mais aussi parfois du pH : c'est le cas lorsque les demi-équations électroniques d'une espèce étudiée font intervenir des ions H^+ . On peut alors étudier les équilibres entre des espèces chimiques comportant le même élément (Ni, Cr, ou Fe par exemple) à différents degrés d'oxydation. Les courbes d'équation $e=f(pH)$ tracées sur un diagramme pour chacun des équilibres découpent le plan en plusieurs parties qui représentent les domaines de prédominance pour les espèces dissoutes, ou les domaines de stabilité ou d'existence pour les autres corps. Ces diagrammes sont appelés diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de POURBAIX (27).

L'étude du diagramme potentiel-pH d'un métal permet de repérer différents états du métal et met en évidence le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion. Dans le domaine dit « d'immunité », le métal est exempt de toute transformation chimique au contact de son milieu.

Dans le domaine dit « de passivation », la surface du métal est recouverte d'une couche protectrice (oxyde ou hydroxyde). Lorsque le film formé protège effectivement le métal d'une attaque ultérieure, on parle de « passivité du métal ».

Dans le domaine dit de « corrosion », l'élément métallique se transforme en ions. On considère qu'il y a corrosion dès que la concentration molaire en ions métalliques du métal corrodé en solution aqueuse atteint 10^{-6} mol/l (27).

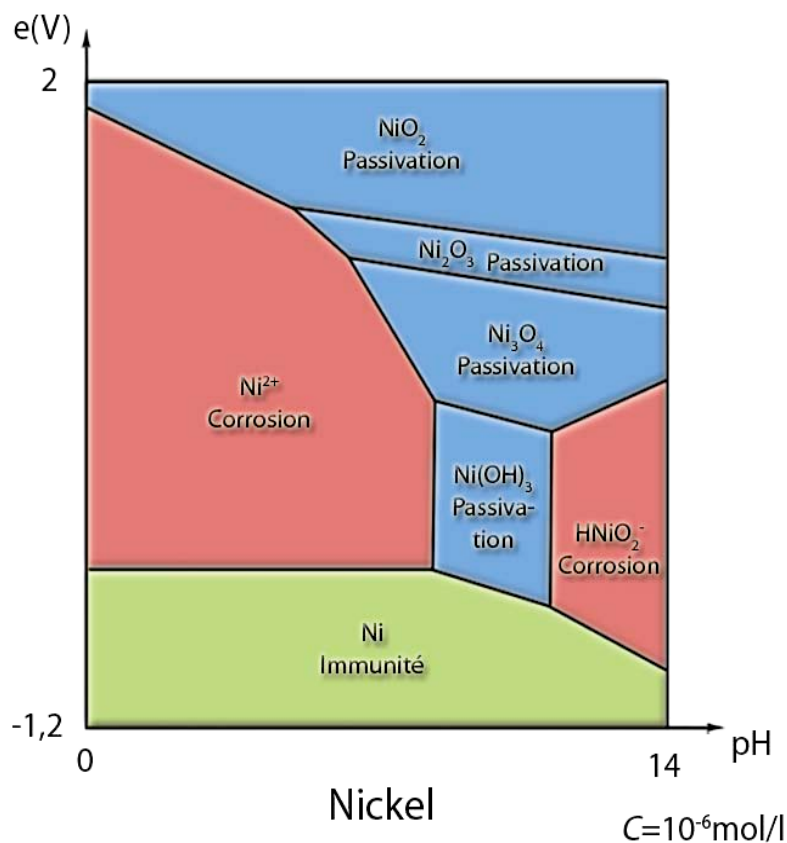


Figure 6: Diagramme de POURBAIX du nickel (27)

3.3.3.3 TEMPÉRATURE

Les variations de température du milieu buccal peuvent influencer les phénomènes de corrosion qui y ont lieu. Si les variations de température d'ordre physiologique sont minimales (de 36,2 à 37,2 °C), les prises alimentaires en revanche peuvent jouer un rôle à cet égard.

Dans le cas des aciers inoxydables, et en présence d'ions chlorure, la couche de passivation de l'alliage est sensible à la température : une augmentation de température diminue la résistance de cette couche à la dissolution.

3.3.3.4 PHÉNOMÈNES MÉCANIQUES

Dans la cavité buccale, les alliages métalliques sont soumis à de nombreuses sollicitations mécaniques, entre autres lors de la mastication.

La contrainte peut causer des modifications électrochimiques au sein de l'alliage lui-même, initiant ainsi un phénomène de corrosion sous contrainte.

Ces actions mécaniques sont à l'origine de la dégradation de la couche d'oxydes protectrice.

Ainsi, le brossage des dents peut éliminer ces couches d'oxydes.

Les frottements occasionnés par le mouvement lent et continu entre la surface de l'arc et des brackets, endommagent la couche d'oxyde. Il en va de même pour l'effet abrasif des aliments lors des cycles masticatoires.

3.4 EFFETS INDÉSIRABLES DE LA CORROSION

3.4.1 ALTERATION DE L'ÉTAT DE SURFACE ET AUGMENTATION DES FORCES DE FROTTEMENT

La friction agit à la surface entre deux corps lorsque l'un glisse au contact de l'autre. Son amplitude est proportionnelle à la force normale aux deux surfaces qui les applique au contact l'une de l'autre, ainsi qu'au coefficient de friction. Ce coefficient dépend de paramètres caractérisant les surfaces en contact, tels que la rugosité des surfaces et la lubrification notamment (3).

Or la corrosion des alliages a pour effet une augmentation de leur rugosité via la formation des produits de la réaction en surface.

Ces données sont très intéressantes pour le clinicien, car les frottements sont mis en jeu dans les mécaniques orthodontiques de glissement.

On obtient :

- Une augmentation du temps de traitement
- Une diminution de la précision des mouvements dentaires
- Une diminution ou un blocage du déplacement dentaire, pouvant occasionner une perte d'ancrage
- Un décollement de brackets.

3.4.2 NOCIVITÉ DES IONS MÉTALLIQUES RELARGUÉS

Comme nous l'avons vu précédemment : lors de la corrosion d'un métal, on assiste à la libération dans le milieu d'ions et d'autres produits de corrosion issus de la réaction. On trouve dans la littérature de nombreuses études (4, 24) montrant la libération par les alliages orthodontiques d'ions connus pour leur nocivité :

- Les produits majoritaires issus de la corrosion de l'acier inoxydable sont le fer, le chrome, et le nickel.
- Les alliages de type nickel titane libèrent des ions nickel. (4)
- Les alliages chrome-cobalt (type Elgiloy®) libèrent du nickel et du cobalt. (4)
- On peut également observer la libération d'ions titane par les alliages en contenant, mais le titane n'est pas nocif. Pour cette raison, ELIADES recommande chez les patients à risque (notamment ceux présentant une hypersensibilité au nickel) l'utilisation de brackets en titane ou en céramique, et d'arcs en titane-molybdène(9).

3.4.2.1 CYTOTOXICITÉ

Dans la pratique, il existe une controverse au sujet des dangers potentiels au niveau cellulaire des ions relargués par les dispositifs orthodontiques.

Selon DAVID (6), les arcs en nickel-titane, nickel-titane-cuivre et titane-molybdène ne présentent pas de caractères neurotoxiques. Les arcs en acier inoxydable et les alliages cobalt-chrome sont capables d'induire une apoptose et sont donc cytotoxiques. DAVID relativise ses données en précisant que les doses ingérées sont faibles comparées à l'alimentation quotidienne.

3.4.2.2 HYPERSENSIBILITÉ AU NICKEL

Le nickel est susceptible de produire plus de réactions allergiques que tout autre élément métallique (16) et c'est donc ce dernier qui fait l'objet de la majorité des études traitant d'allergies aux métaux utilisés en orthodontie. L'allergie au nickel touche environ 20 % des femmes, et 2 % des hommes, il s'agit d'une hypersensibilité retardée se manifestant par des signes cliniques observables : inflammation, vésiculation, suintement.

3.4.2.3 HYPERSENSIBILITÉ AU MOLYBDENE

La littérature ne donne pas d'indications concernant les réactions allergiques en rapport avec le molybdène.

Cet élément ne semble pas allergisant. Il faut noter que cet élément est peu utilisé et donc peu étudié.

4 LA SALIVE

4.1 LES COMPOSANTS DE LA SALIVE

La salive est un mélange complexe formé par le produit de sécrétion des glandes salivaires majeures et mineures et par le fluide sulculaire, elle contient également des bactéries, des débris alimentaires, et des cellules desquamées. Elle est composée à environ 99,5 % d'eau, le reste consistant en divers éléments inorganiques (électrolytes) et organiques (protéines, glycoprotéines, composants plasmatiques...) (25).

4.1.1 ÉLÉMENTS INORGANIQUES

Les principaux ions inorganiques de la salive sont : sodium (Na^+), potassium (K^+), chlorure (Cl^-) et hydrogénocarbonate (HCO_3^-). On trouve également en plus petites quantités : calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), phosphate (PO_4^{3-}), thiocyanate (SCN^-), fluorure (F^-), iodure (I^-), nitrate (NO_3^-).

4.1.2 ÉLÉMENTS ORGANIQUES

Les constituants organiques sont quantitativement peu importants dans la salive.

Les protéines représentent l'élément majoritaire du matériel organique des sécrétions salivaires (25).

La concentration en protéines peut varier de 1 à 3 g/l de salive.

Ces protéines sont diverses : des glycoprotéines, des protéines à activité enzymatique, des immunoglobulines, des protéines plasmatiques... (25).

4.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SALIVE

4.2.1 TEMPÉRATURE

La température orale, et donc celle du milieu salivaire, présente d'importantes variations circadiennes. Ses valeurs oscillent entre 36,2 et 37,2 degrés Celsius (7).

4.2.2 PH

La valeur du pH salivaire dépend principalement du dioxyde de carbone excrété dans la salive.

Le pH de la salive est en moyenne de 6,8 chez un sujet sain. On observe d'importantes fluctuations du pH dans la salive. On peut observer comme valeurs limites des pH allant de 5,9 à 7,5. (10)

De nombreuses boissons ont un pH très acide (par exemple, le pH d'une boisson au cola peut atteindre 2,6 et celui d'un jus d'orange 3,5). Leur consommation a un effet direct sur le pH salivaire. La salive a la capacité de juguler ces baisses rapides de pH par son pouvoir tampon et son renouvellement.

4.2.3 POUVOIR TAMPON

Le pouvoir tampon de la salive, stimulée ou non stimulée, met en jeu principalement le système tampon hydrogénocarbonate, tandis que les phosphates et les protéines jouent un rôle mineur.

Le système tampon hydrogénocarbonate agit pendant la prise alimentaire et la mastication, lorsque le débit salivaire est important (25).

4.2.4 FACTEURS DE VARIATION DU DEBIT SALIVAIRE

- Le débit salivaire suit des variations circadiennes
- Le débit salivaire suit des variations circannuelles
- La déshydratation et l'hyperhydratation modifient le débit salivaire

- L'âge est responsable d'une diminution du débit salivaire
- Certains médicaments ont un effet sur le débit salivaire

4.2.5 . LES SALIVES ARTIFICIELLES

4.2.5.1 DÉFINITION

Une salive artificielle est un milieu d'essai simulant la salive naturelle.

L'immersion des échantillons directement au sein de prélèvements de salive naturelle serait inappropriée à cet usage, pour plusieurs raisons : d'abord la difficulté à se procurer de la salive naturelle en grande quantité et à résoudre les problèmes d'asepsie inhérents à cette procédure. Mais le principal obstacle est la composition complexe et inconstante de la salive naturelle, très fortement variable d'un individu à l'autre, et même au sein d'un seul individu. C'est pourquoi on préfère l'utilisation de salive artificielle, reproductible et basée sur la composition moyenne de la salive naturelle, afin de standardiser les tests.

4.2.5.2 CAHIER DES CHARGES

Depuis leur première utilisation en 1931 et jusqu'à aujourd'hui, on recense plus de 60 formules différentes dans la littérature.

Les travaux de EGLOFF (8) nous permettent de connaître le cahier des charges d'une salive artificielle grâce à l'étude comparative des propriétés de plus de 60 salives artificielles menée par GAL et al. (12) et aux recommandations de l'AFNOR (1) qui propose une formule de salive artificielle en vue de la standardisation des études de corrosion d'alliages dentaires.

La composition inorganique :

GAL et al. (12) considèrent que la présence de calcium, phosphate, hydrogénocarbonate et thiocyanate est obligatoire dans une salive artificielle. La salive artificielle "SAGF" (Salive Artificielle GAL FOVET) développée par ces auteurs comprend en plus des éléments précédemment cités les ions K^+ , Na^+ , Cl^- , et NH_4^+ . Dans le modèle proposé par l'AFNOR (1), sont présents les ions HCO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SCN^- , en revanche le calcium est absent.

La composition organique :

Les α -amylases sont présentes en grande quantité dans la salive, et sont susceptibles d'interférer avec la corrosion des alliages. Il en va de même pour les mucines, qui sont également responsables de la viscosité salivaire.

PH et pouvoir tampon :

- Pouvoir tampon voisin de $5,7 \mu\text{mol.ml}^{-1}$ pour la titration acide de la solution à 24°C en équilibre avec l'air.
- pH initial à 6,8.

Température :

La température de la salive artificielle doit être maintenue à 37°C pour simuler les conditions de la cavité buccale (1) .

4.2.5.3 3.2.5.3. LES SALIVES ARTIFICIELLES RETENUES

Seules deux salives artificielles remplissent le cahier des charges ci-dessus :

La salive de SHELLIS

La salive SAGF

La salive de SHELLIS a été mise au point à la Dental School of Bristol (Royaume-Uni) en 1978.

Sa composition respecte précisément celle de la salive naturelle, son objectif étant d'élaborer un milieu artificiel permettant la culture de bactéries de la cavité buccale.

Outre les ions et les protéines mentionnés précédemment au cahier des charges, la salive artificielle de SHELLIS contient également de nombreux acides aminés et vitamines. Ces composants servent de nutriments et autorisent ainsi la croissance bactérienne. Cette caractéristique est particulièrement intéressante car elle étend le champ d'application de cette salive artificielle, rendant ainsi possible l'étude des phénomènes de corrosion microbiologique. L'exclusion de cette forme de corrosion des modèles in vitro est considérée par ELIADES et al. (9) comme la plus importante lacune de ce type d'études.

La salive SAGF a été proposée par GAL en 1995. Celle-ci présente un intérêt car elle a été conçue en collaboration entre la faculté d'odontologie et le laboratoire de chimie analytique de l'université de Montpellier (France), spécifiquement en vue d'essais de corrosion.

Les protéines ont été délibérément omises de la SAGF. Les auteurs justifient ce choix par le fait que les glycoprotéines sont des molécules complexes, dont la présence en solution empêche le calcul d'équations d'équilibre thermodynamique. Elle est relativement récente, et sa composition moins complète est un choix consenti pour permettre des analyses plus poussées des réactions chimiques, des calculs de chimie analytique et la résolution d'équations d'équilibre thermodynamique.

5 MATERIEL ET MÉTHODES

5.1 MATÉRIEL

Ce travail compare différents types d'alliages titane-molybdène :

des arcs titane-molybdène préformés de section .017 x .025 inch venant de lots identiques de 4 fabricants différents :

ORMCO® (TMA®)

RMO™ (Bendaloy™)

American Orthodontics® (Beta Titanium™)

3M unitek® (Beta III Titanium™)

des arcs en fil multibrins en acier inoxydable de section .017 x .025 inch (D-Rect® « ORMCO® ») qui serviront de témoins.

5.2 METHODE

5.2.1 ETUDE DE LA COMPOSITION

5.2.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Chaque type d'arc a été sectionné en morceaux de 2 cm de longueur.

Ces morceaux d'arcs (5 échantillons) ont été fixé sur un support métallique et inclus dans une résine époxy. La résine choisie est une résine « à froid » dont la prise se fait par mélange liquide poudre sans élévation de température. La référence de cette résine est « Araldite® » de la société « ESCIL® ».



Figure 7 : matériel utilisé pour la préparation des échantillons.

L'échantillon est poli pour être étudié au microscope électronique à balayage.

Des disques « ESCIL® » de granulométrie décroissante ont été utilisés selon la séquence suivante :

1200, 400, 200, 160, 80, 40 puis un disque aimanté et diamanté (référence « magnet® »)



Figure 8 : polissage de l'échantillon.

Avant l'analyse au MEB, une couche de métallisation (carbone pulvérisé) est déposée sur l'échantillon pour permettre aux électrons de se disperser.

La surface est rendue plus conductrice pour éviter les artefacts lors des mesures.



Figure 9 : échantillon après la métallisation.

Les échantillons sont passés au microscope électronique à balayage au SCMEM (Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X) de l'université Henri Poincaré de Nancy. L'appareil utilisé est le Hitachi® FEG S-4800.

La tension d'accélération est de 15 keV et le grandissement est de 180.



Figure 10 : Microscope électronique à balayage Hitachi® FEG S-4800

5.2.1.2 MICROSONDE DE CASTAING

La microscopie électronique à balayage permet de répertorier les différents éléments présents ainsi que les quantités approximatives au sein d'un échantillon.

Des données plus précises sont obtenues par étude de l'échantillon à la microsonde de CASTAING.

La méthode consiste à bombarder des électrons sur l'échantillon, puis à analyser les spectres de rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

L'appareil utilisé est le « Cameca® SX 100 ».



Figure 11 : Microsonde de Castaing CAMECA® SX 100

5.2.2 ETUDE ELECTROCHIMIQUE

5.2.2.1 MISE AU POINT D'UNE SALIVE ARTIFICIELLE TYPE SAGF ACIDIFIEE

La salive artificielle choisie est la salive SAGF mise au point par GAL (12).

Réactifs de la salive artificielle de SAGF (concentrations en mg/l)	
Composant	Concentration
Chlorure de sodium (NaCl)	125.6
Chlorure de potassium (KCl)	963.9
Thiocyanate de potassium (KSCN)	189.2
Potassium dihydrogénophosphate (KH ₂ PO ₄)	654.5
Urée	200
Sulfate de sodium décahydraté (Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O)	763.2
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl)	178
Chlorure de calcium dihydraté (CaCl ₂ , 2H ₂ O)	227.8
Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO ₃)	630.8

Figure 12 : composants de la salive artificielle SAGF de GAL et al. (12)

Tous les réactifs entrant dans la composition de cette salive artificielle (sauf l'urée) ont été incorporés dans un bécher, puis ont été dilués avec de l'eau distillée.

Le pH a été descendu à 2.5 par adjonction d'acide citrique sous le contrôle d'un pH-mètre.

La quantité d'acide citrique nécessaire pour obtenir un pH de 2.5 est de 4.38 g/L.

5.2.2.2 LA CELLULE D'ETUDE ELECTROCHIMIQUE

La cellule d'étude électrochimique est un dispositif composé de plusieurs éléments (WIDU 1999):

L'électrode de travail constituée par le matériau à tester.

Le potentiel de l'électrode de travail est égal à la différence de potentiel, imposée par le potentiostat, entre celle-ci et l'électrode de référence prise comme zéro de potentiel.

L'électrode de référence : électrode au calomel saturé.

Le potentiel de cette électrode de référence est constant. Cette électrode est connectée à la cellule de mesure par un pont salin.

Une contre-électrode en platine.

Un potentiostat, un générateur et un ordinateur complète le système et permettent l'enregistrement des données.

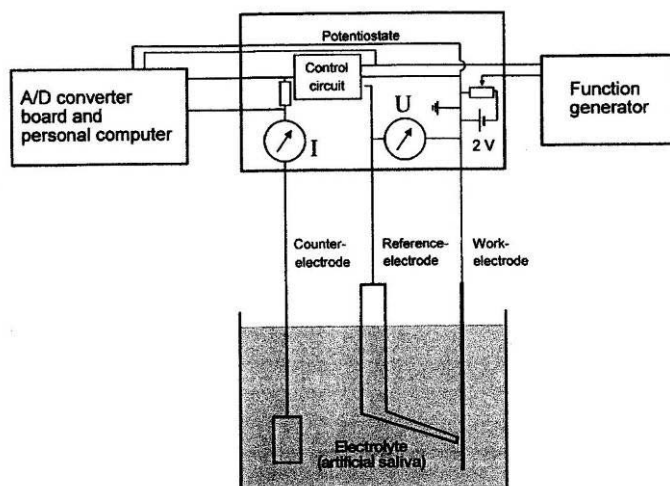


Figure 13 : Schéma de la cellule électrochimique selon WIDU (30)

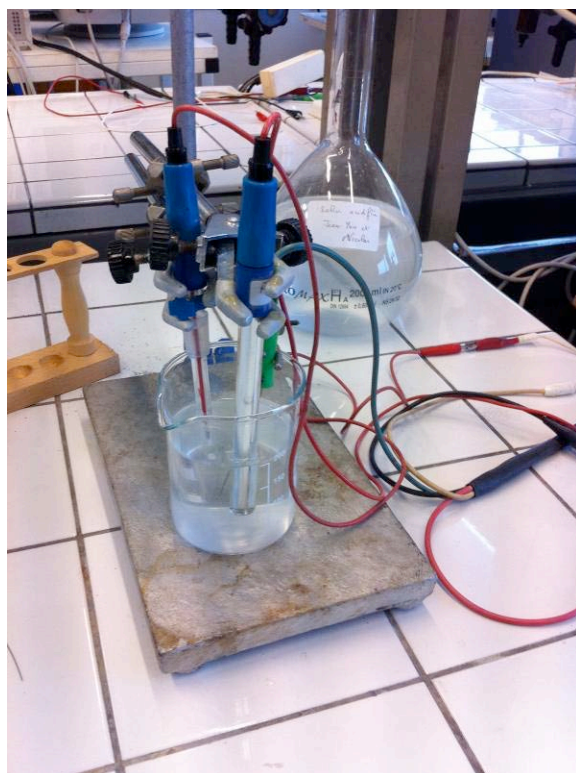


Figure 14 : la cellule électrochimique au laboratoire avec l'échantillon, l'électrode de référence et la contre-électrode de platine

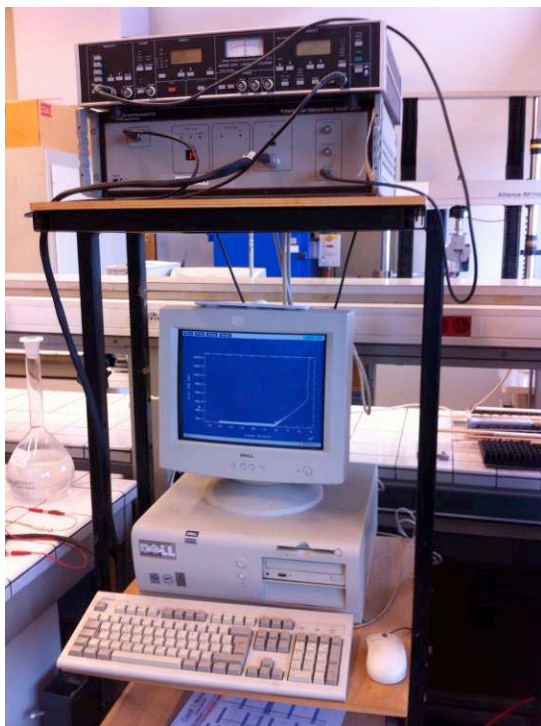


Figure 15 : le potentiostat, le générateur et l'ordinateur

5.2.2.3 PROTOCOLE POUR L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE

2 arcs en titane-molybdène de chaque fournisseur (ORMCO® ; 3M-UNITEK®, RMO®, AO®) et 2 arcs en fil multibrins en acier inoxydable inoxydable (« D-rect® » ORMCO®) sont étudiés.

Des sections d'arcs de 100 mm ont été immergés sur 30mm.

Les échantillons utilisés sont plongés dans la salive artificielle acidifiée et exposés à un courant de polarisation qui va permettre de caractériser le processus de corrosion.

24 cycles de 1 heure vont s'enchaîner.

L'évolution du potentiel de corrosion (E) et de l'intensité de corrosion (I_{corr}) est mesurée.

Ce protocole est mis en œuvre pour caractériser les arcs « titane-molybdène » étudiés et les arcs en fil multibrins en acier inoxydable « D-RECT® (ORMCO®) » témoins.

Chaque expérimentation a été réalisée sur deux échantillons de chaque type de fil pour s'assurer de l'absence d'erreurs de manipulation ou d'anomalies survenant au cours des cycles (baisse de tension du courant, mouvement involontaire du bécher...).

6 RESULTATS

6.1 RESULTATS DE L'ETUDE DES COMPOSITIONS

6.1.1 RESULTAT DE L'ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

6.1.1.1 ASPECT EN COUPE DE LA SECTION D ARC

6.1.1.1.1 TMA® (ORMCO®)

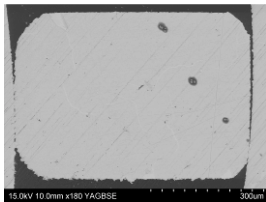


Figure 16 : aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de TMA® (ORMCO®) (x 180)

6.1.1.1.2 BENDALOY™ (RMO®)

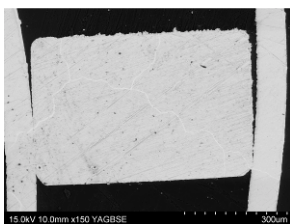


Figure 17: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BENDALOY™ (RMO®) (x 180)

6.1.1.1.3 BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

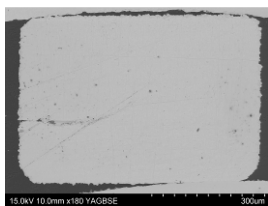


Figure 18: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®) (x 180)

6.1.1.1.4 3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™)

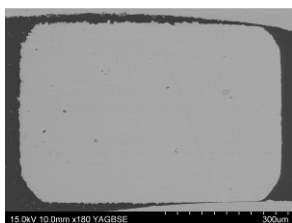


Figure 19: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®) (x 180)

6.1.1.1.5 D RECT® (ORMCO®)

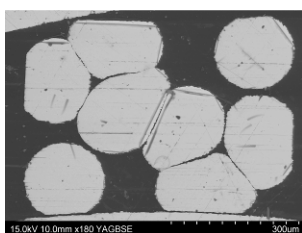


Figure 20: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de D RECT® (ORMCO®) (x 180)

6.1.1.2 RESULTATS SEMI-QUANTITATIFS OBTENUS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

6.1.1.2.1 ORMCO® (TMA®)

Elt	P%	A%
C	0.00	0.00
Si	0.71	1.33
Ti	81.03	88.93
Zr	4.56	2.63
Mo	10.01	5.48
Sn	3.69	1.64
	100.00	100.00

P% = pourcentage massique

A% = pourcentage atomique

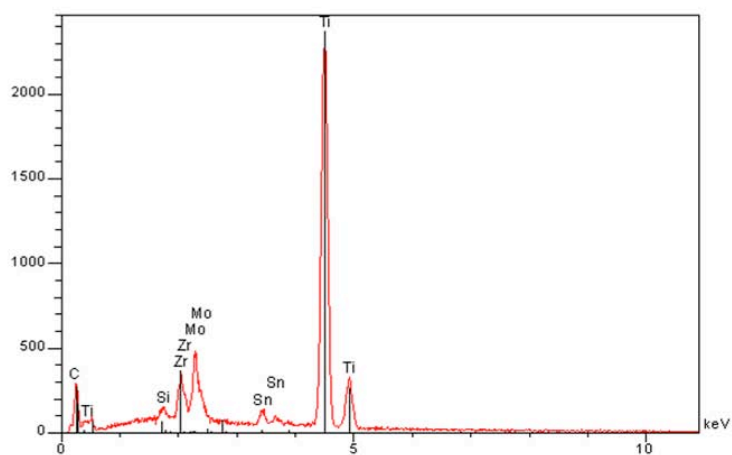


Figure 21 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage.
Echantillon TMA® (ORMCO®)

6.1.1.2.2 BENDALOY™ (RMO®)

Elt	P%	A%
C	0.00	0.00
Si	0.37	0.69
Ti	81.26	89.50
Zr	4.58	2.65
Mo	9.67	5.32
Sn	4.12	1.83
	100.00	100.00

P% = pourcentage massique

A% = pourcentage atomique

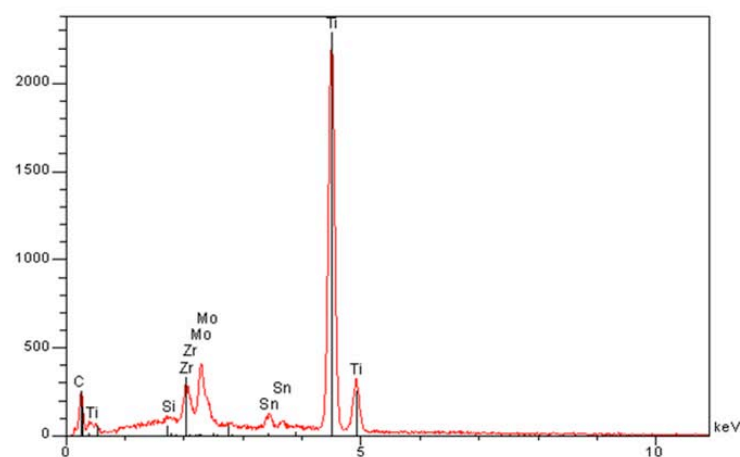


Figure 22 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage.
Echantillon BENDALOY™ (RMO®)

6.1.1.2.3 BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

Elt	P%	A%
C	0.00	0.00
Si	0.10	0.19
Ti	82.64	90.67
Zr	3.75	2.16
Mo	9.45	5.18
Sn	4.05	1.79
	100.00	100.00

P% = pourcentage massique

A% = pourcentage atomique

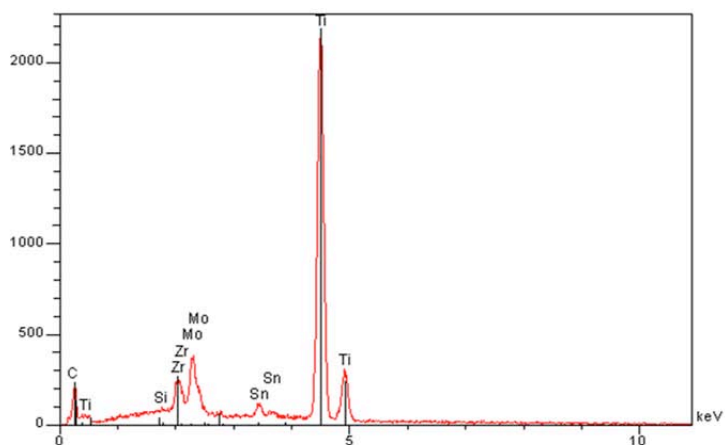


Figure 23 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage.
Echantillon BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

6.1.1.2.4 3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™)

Elt	P%	A%
C	0.00	0.00
Si	0.41	0.78
Ti	80.98	89.31
Zr	4.60	2.67
Mo	9.60	5.28
Sn	4.41	1.96
	100.00	100.00

P% = pourcentage massique

A% = pourcentage atomique

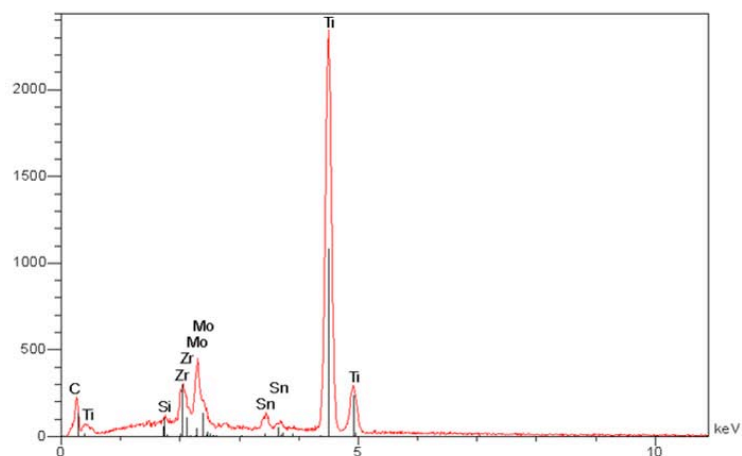


Figure 24 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage.
Echantillon BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®)

Elt	P%	A%
C	0.00	0.00
O	1.41	4.64
Si	1.80	3.37
Cr	19.09	19.29
Fe	68.99	64.91
Ni	8.71	7.79
	100.00	100.00

P% = pourcentage massique

A% = pourcentage atomique

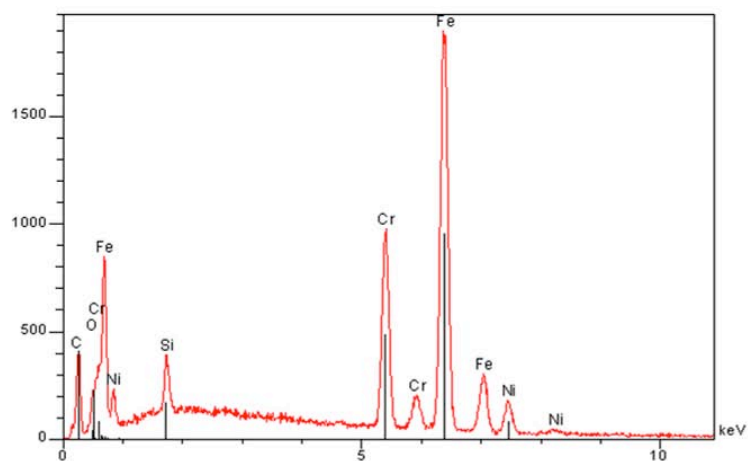


Figure 25: résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage.
Echantillon D-RECT® (ORMCO®)

6.1.2 RESULTATS DE L'ETUDE A LA MICROSONDE DE CASTAING (EN POURCENTAGE MASSIQUE)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
Bendaloy™	0.336	88.391	0.091	0.485	0.053	0.021	3.008	5.573	2.081	100.09
Bêta Titanium™	0.207	88.561	0.020	0.141	0.043	0	3.21	5.852	2.066	100.1
Bêta III Titanium	0.357	88.074	0.001	0.174	0.023	0	3.539	5.809	2.163	100.14
TMA®	0.444	87.761	0.037	0.042	0.094	0.001	3.425	6.181	2.061	100.05
D-Rect®	10.278	0	19.033	63.265	7.41	0.039	0.033	0.064	0.010	100.13

Tableau 1 : moyenne des compositions relevées à 4 endroits différents de chaque alliage testé (en pourcentage massique)

Le TMA® (ORMCO®) contient plus de molybdène et moins de titane que les autres alliages titane-molybdène.

Le Beta-Titanium™ (American Orthodontics®) et le Beta III Titanium™ (3M unitek®) ne contiennent pas de cuivre .

Bendaloy™ (RMO®) contient plus de fer que les autres alliages titane-molybdène.

6.2 RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE

6.2.1 EVOLUTION DU POTENTIEL PAR RAPPORT AU TEMPS

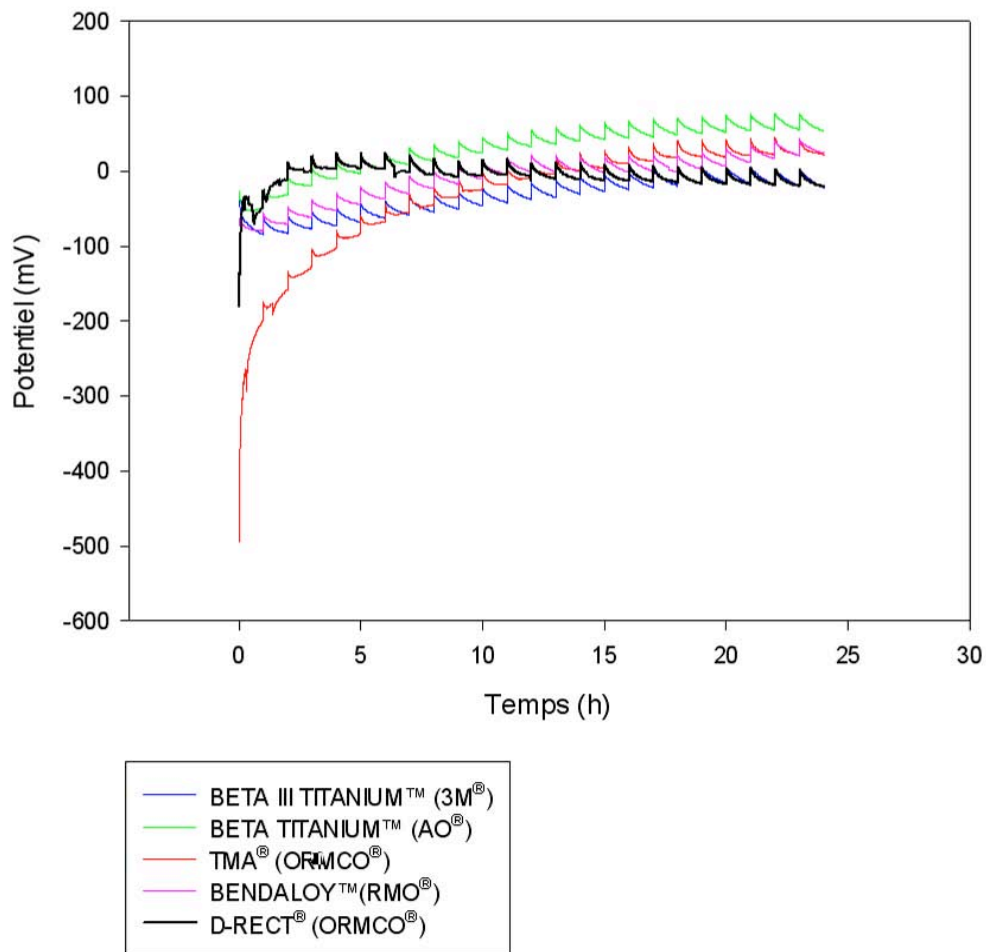


Figure 26 : comparaison des courbes potentiel/temps

Les courbes représentatives de chaque arc et de chaque série sont présentées en annexe (p 58 à 63).

6.2.2 EVOLUTION DE L'INTENSITE PAR RAPPORT AU POTENTIEL DES QUATRE ECHANTILLONS TITANE-MOLYBDENE ET DE L'ECHANTILLON EN FIL MULTIBRINS EN ACIER INOXYDABLE

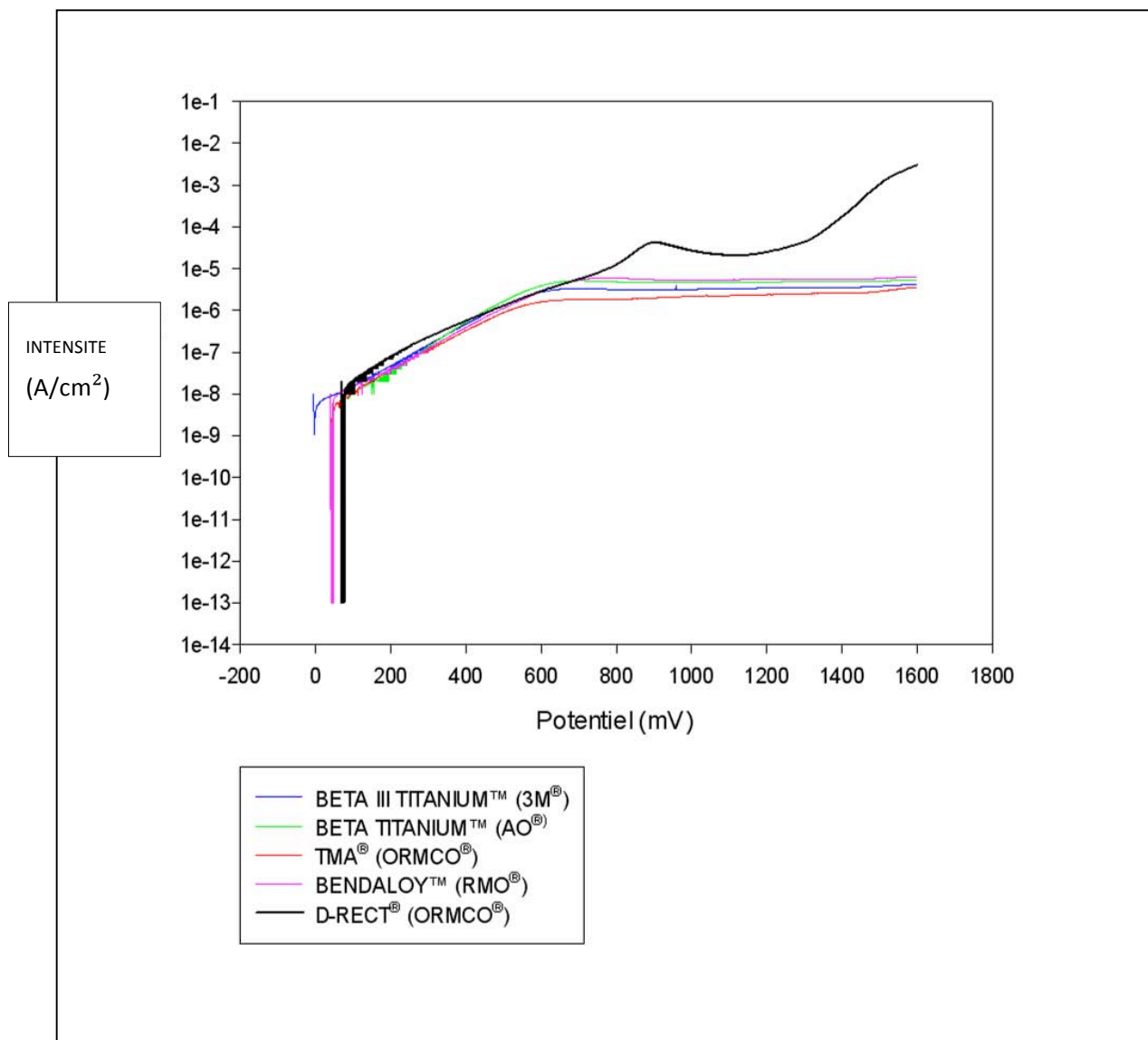


Figure 27 : comparaison des courbes intensité/potentiel après 24 heures d'immersion

Les courbes représentatives de chaque arc et de chaque série sont présentées en annexe (p64 à 70).

6.2.2.1 VALEUR DES POTENTIELS ET DE L'INTENSITE DE CORROSION CALCULEE PAR EXTRAPOLATION DES DROITES DE TAFEL

	Ecorr (mV)	Icorr (A)
Beta III Titanium™ (3M Unitek®)	-1	$6 \cdot 10^{-9}$
BENDALOY™ (RMO®)	44	$9 \cdot 10^{-9}$
TMA® (ORMCO®)	42	$5 \cdot 10^{-9}$
BETA TITANIUM™ (AO®)	73	$7 \cdot 10^{-9}$
D-RECT® (ORMCO®)	74	$2 \cdot 10^{-8}$

Tableau 2 : valeur des Ecorr et Icorr des différents échantillons

6.2.2.2 ETUDE GENERALE DE L'ELECTROLYSE : LOI DE FARADAY (27)

La masse de substance formée, à la cathode ou à l'anode, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a servi à la réalisation de l'électrolyse.

On peut établir l'expression de la masse m formée avec les notations suivantes :

T : durée de l'électrolyse (en secondes)

Q : quantité d'électricité qui a circulé pendant le temps t (en coulombs)

I : intensité du courant (en ampères)

S : surface de l'électrode considérée (en mètre carrés)

J : densité de courant (en ampères par mètre carrés)

N : coefficient stoechiométrique de l'électron dans la demi-équation électronique d'oxydation ou de réduction

F : un Faraday : charge d'une mole d'électron (96500 Coulombs)

M : masse molaire moléculaire de la substance formée en gramme par mole. La masse M est ainsi obtenue en grammes.

On peut connaître la masse que l'échantillon relâche lors de la mise en solution. Cette masse relarguée en fonction du temps correspond à une épaisseur d'échantillon dissoute.

Epaisseur d'échantillon dissoute =

$$\frac{(I_{\text{corr}}) \times (T) \times (\text{Masse molaire})}{((\text{Surface}) \times (\text{nombre d'électrons échangés}) \times (\text{constante de Faraday}) \times (\text{masse volumique}))}$$

Application au titane-molybdène (avec 4 électrons échangés : $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$)

Epaisseur d'échantillon dissoute = **$5.6 \times 10^{-3} \mu\text{m par mois}$**

Application à l'acier inoxydable (avec 2 électrons échangés : $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)

Epaisseur d'échantillon dissoute = **$3 \times 10^{-2} \mu\text{m par mois}$** soit 0.4 μm pour un an

7 DISCUSSION

7.1 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETUDE DES COMPOSITIONS

7.1.1 ETUDE QUALITATIVE AU MEB

Les inclusions visibles sur les clichés pris en MEB sont en rapport avec les processus de fabrication caractéristiques de chaque fournisseur.

Ces inclusions peuvent également correspondre à la persistance des grains de silice suite au polissage.

Les rayures visibles sur les clichés de surface sont dues à la préparation des échantillons avec les différents disques.

7.1.2 ETUDE QUANTITATIVE AU MEB

Le MEB montre la présence des mêmes éléments dans les différents échantillons de titane-molybdène.

La présence de silice peut s'expliquer par la préparation des échantillons par polissage. En effet, les disques utilisés lors de cette préparation contiennent de la silice.

De même, la présence de carbone s'expliquerait par l'utilisation d'un disque diamanté et la métallisation.

7.1.3 ETUDE SEMI-QUANTITATIVE A LA MICROSONDE DE CASTAING

La microsonde permet de préciser les différences de composition.

Le TMA® (ORMCO®) contient plus de molybdène et moins de titane

Le Beta-Titanium™ (AO®) et le Beta III Titanium™ (3M unitek®) ne contiennent pas de cuivre.

Le BENDALOY™ (RMO®) contient plus de fer.

Il existe une grande homogénéité des différents produits présents actuellement sur le marché.

La composition des arcs titane-molybdène a évolué au cours du temps si l'on compare aux données de composition précisées par BURSTONE en 1980 dans son article de présentation de ce nouvel alliage.

Composition originelle du « TMA® » fabriqué par ORMCO® (en pourcentage de masse atomique): (5)

79% de titane

11.3% Mo

6.6% Zr

4.3% Sn

Le titane-molybdène utilisé actuellement contient approximativement (par rapport à l'original de 1980):

5% de titane en plus

5% de molybdène en moins

3% de Zr en plus

2 fois moins de Sn

L'étude de la composition des arcs « D-RECT® (ORMCO®) » met en évidence la présence d'une quantité non négligeable de nickel.

AGAOGLU (2) a mis en évidence lors d'une expérience in vivo un relargage de Ni et de Cr dans le sang et la salive. Ces ions sont à l'origine de certaines réactions allergiques notamment lorsqu'ils se retrouvent en solution dans le milieu buccal.

7.2 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE

7.2.1 DISCUSSION DE LA METHODE:

La salive artificielle utilisée est proche de la salive normale. Tous les composants qui jouent un rôle dans le comportement électrochimique de la salive sont présents dans la salive artificielle choisie.

In-vivo, l'urée est dégradée dans la salive par les bactéries, ce qui augmente légèrement le pH. En l'absence de bactérie dans la salive artificielle utilisée, les résultats des manipulations ne sont pas modifiés.

« La concentration en urée salivaire suit plus ou moins régulièrement les fluctuations de l'urée sanguine (la teneur en urée de la salive parotidienne représente 86 % de la concentration plasmatique, alors qu'elle tombe à 31 % dans la salive totale) ; par exemple, lors d'insuffisance rénale non compensée, le taux d'urée et le pH salivaire augmentent fortement. Dans la salive, l'urée est rapidement transformée par des uréases bactériennes. Cette transformation est responsable de la formation d'ions ammonium NH_4^+ dans la salive et de la hausse de son pH. (25) »

L'urée ne modifie en rien le comportement électrochimique de la salive artificielle. L'urée rend le mélange instable et difficile à utiliser en laboratoire. Nous avons donc décidé de ne pas incorporer d'urée dans le mélange.

Pour simuler la prise de soda, le pH a été descendu à 2,5 avec de l'acide citrique (E330) selon l'article de JAIN. (18)

Les durées d'essai ont été choisies grâce à la réalisation de pré-series d'une durée de 24 heures qui ont montré une stabilité des potentiels à partir de la 3^{ème} heure. Ce plateau justifie de limiter les expérimentations à 24 heures.

7.2.2 DISCUSSION DES RESULTATS:

La comparaison des potentiels de corrosion montre une relative homogénéité entre les quatre échantillons de titane-molybdène.

La cinétique de l'évolution du potentiel de corrosion est comparable avec différentes phases successives qui s'enchaînent :

Les premières heures (de 0 à 3), le potentiel évolue rapidement. Ces variations peuvent être dues aux conditions de préparation et notamment aux hétérogénéités de surface. Cette période correspond au temps de mise à l'équilibre. Pendant cette période, aucune comparaison entre les arcs n'est possible.

Entre la 3^{ème} et la 5^{ème} heure, les potentiels se stabilisent ce qui traduit la mise en place d'une couche de passivation.

Au delà, le potentiel devient constant. On atteint un état passif stable.

Le potentiel de corrosion des arcs « D-RECT® » dans les premiers temps (jusqu'à la 5^{ème} heure) est légèrement inférieur à celui des alliages titane-molybdène étudiés. Ce qui traduit une moindre noblesse du fil multibrins en acier inoxydable.

Au-delà de la 10^{ème} heure, le potentiel du « D-RECT® » est similaire à celui des alliages en titane-molybdène.

L'étude de la courbe intensité/ potentiel montre que les quatre échantillons de TMA ont une vitesse de corrosion (i_{corr}) semblable.

L'intensité de corrosion varie entre les alliages titane-molybdène et l'alliage « D-RECT® (ORMCO®) ».

Les courbes sont caractéristiques d'un matériau passivable avec un palier significatif de la couche de passivation.

Les différents alliages de titane-molybdène étudiés ont un plateau similaire. Le fil multibrins en acier inoxydable montre un plateau supérieur et moins stable caractéristique d'une passivation moindre.

L'intensité de corrosion qui représente la vitesse de corrosion et donc la susceptibilité du matériau à la corrosion montre un rapport de 1 à 5 entre le titane-molybdène et le fil tressé en acier inoxydable.

Ces courants de corrosion très faibles correspondent à des résistances de polarisation (R_p) très importantes.

Les alliages de titane-molybdène sont donc légèrement plus résistants à la corrosion par rapport au fil multibrins en acier inoxydable.

$i_{corr} = \text{constante} / R_p$

La courbe correspondant à l'alliage « D-RECT[®] » met en évidence l'absence d'un plateau de passivation à l'inverse des alliages titane-molybdène qui présentent un domaine de stabilité à partir de la 3^{ème} heure.

8 CONCLUSION

L'utilisation quotidienne des fils orthodontiques par le praticien impose une bonne connaissance de leurs propriétés (11):

Le fil doit être biocompatible.

Les propriétés mécaniques doivent être adaptées à la phase de traitement.

Le fil doit pouvoir être soudé.

Le fil doit être résistant à la corrosion.

La friction arc attache doit être la plus faible possible.

La composition des alliages titane-molybdène de quatre fabricants étudiés ne présente que de minimes différences. Ces alliages ne contiennent pas de nickel, à l'inverse des fils multibrins en acier inoxydable utilisés comme témoins.

L'électrochimie en milieu acide (pH 2.5) montre un comportement en corrosion similaire pour les quatre alliages titane-molybdène. La résistance à la corrosion est 5 fois supérieure à celle d'un fil multibrin en acier inoxydable type « D-RECT® (ORMCO®) ».

Les alliages titane-molybdène ont un module d'élasticité approximativement deux fois supérieur aux aciers tressés inoxydables mais ils se corrodent moins.

Cet alliage, sans nickel, semble donc plus adapté à des patients à risque allergique.

Le comportement électrochimique des différents alliages titane-molybdène et la composition sont semblables mais des études ont montré des propriétés mécaniques différentes. (13,29)

9 ANNEXES

9.1 RESULTATS DE L'ETUDE A LA MICROSONDE DE CASTAING

9.1.1 TMA® (ORMCO®)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
TMA® 1	0,432	87,965	0	0,027	0,099	0	3,532	5,908	2,081	100,043
TMA® 2	0,653	87,581	0	0,067	0,057	0	3,565	6,148	2,017	100,088
TMA® 3	0,476	87,579	0,086	0,019	0,044	0	3,248	6,579	2,045	100,075
TMA® 4	0,215	87,923	0,063	0,055	0,178	0,018	3,355	6,092	2,102	100
Moyenne	0.444	87.761	0.037	0.042	0.094	0.001	3.425	6.181	2.061	

Tableau 3 : compositions relevées à 4 endroits différents de l'alliage TMA® (ORMCO®) (en pourcentage massique)

9.1.2 BENDALOY™ (RMO®)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
Bendaloy™ 1	0,089	88,863	0	0	0,001	0	3,197	5,825	2,067	100,042
Bendaloy™ 2	0,168	88,703	0,193	0,808	0	0	2,928	5,35	2,086	100,236
Bendaloy™ 3	0,751	87,761	0,081	0,647	0,158	0,064	2,899	5,546	2,091	100
Moyenne	0.336	88.442	0.091	0.485	0.053	0.021	3.008	5.573	2.081	100

Tableau 4: compositions relevées à 3 endroits différents de l'alliage BENDALOY™ (RMO®) (en pourcentage massique)

9.1.3 BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
Beta Titanium™ 1	0,18	88,448	0	0,09	0	0	3,134	6,189	2,056	100,098
Beta Titanium™ 2	0,071	88,923	0	0,093	0,095	0	3,303	5,524	2,082	100,09
Beta Titanium™ 3	0,372	88,312	0,061	0,24	0,035	0	3,193	5,843	2,06	100,115
Moyenne	0.207	88.561	0.020	0.141	0.043	0	3.21	5.852	2.066	

Tableau 5: compositions relevées à 3 endroits différents de l'alliage BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®) (en pourcentage massique)

9.1.4 3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
3M Unitek® 1	0,268	87,92	0	0,158	0,03	0	3,686	5,993	2,171	100,226
3m Unitek® 2	0,446	88,228	0,001	0,19	0,016	0	3,392	5,624	2,154	100,053
Moyenne	0.357	88.074	0.001	0.174	0.023	0	3.539	5.809	2.163	

Tableau 6: compositions relevées à 2 endroits différents de l'alliage BETA III TITANIUM® (3M UNITEK®) (en pourcentage massique)

9.1.5 D RECT® (ORMCO®)

	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
D-Rect® 1	21,712	0	16,641	54,806	6,732	0,014	0,038	0,071	0	100,015
D-Rect® 2	6,847	0	20,937	64,859	7,385	0	0	0,012	0,05	100,09
D-Rect® 3	2,671	0	19,985	69,22	7,997	0,057	0,021	0,094	0	100,044
D-Rect® 4	17,213	0	17,552	58,513	6,71	0,027	0	0,046	0,002	100,063
D-Rect® 5	2,503	0	20,05	68,926	8,226	0,097	0,108	0,098	0	100,009
Moyenne	10.278	0	19.033	63.265	7.41	0.039	0.033	0.064	0.010	

Tableau 7: compositions relevées à 5 endroits différents de l'alliage D-RECT® (ORMCO®)(en pourcentage massique)

9.2 RESULTATS DE L'ELECTROCHIMIE

9.2.1 EVOLUTION DU POTENTIEL PAR RAPPORT AU TEMPS

9.2.1.1 BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

9.2.1.1.1 SERIE 1

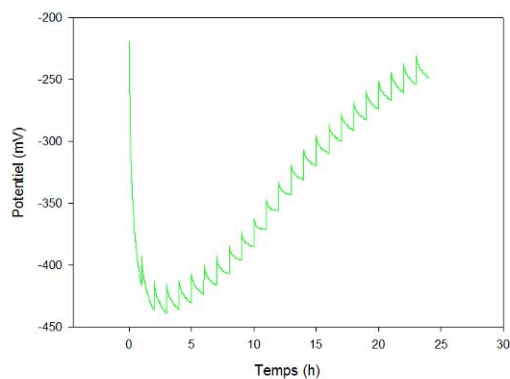


Figure 28 : évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 1.

9.2.1.1.2 SERIE 2

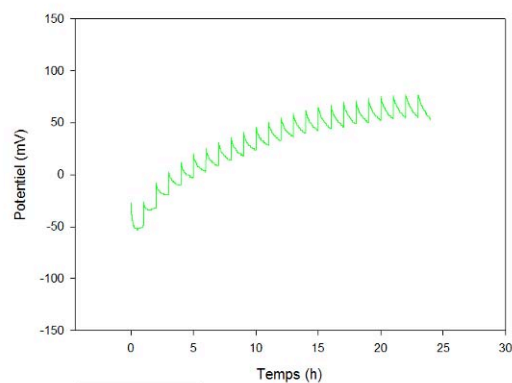


Figure 29: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 2.

9.2.1.1.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES

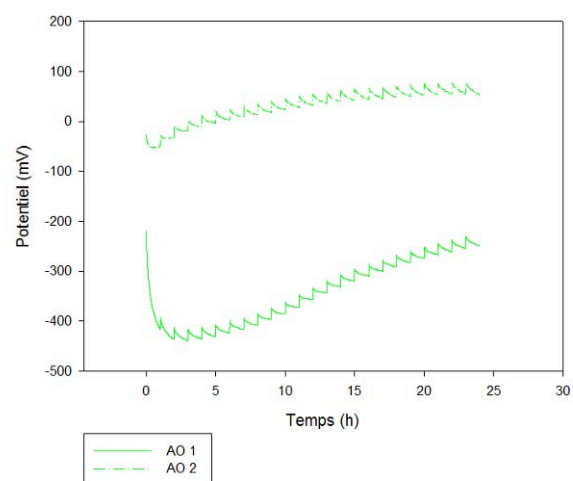


Figure 30: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Comparaison des 2 séries.

9.2.1.2 BENDALLOY™ (RMO®)

9.2.1.2.1 SERIE 1

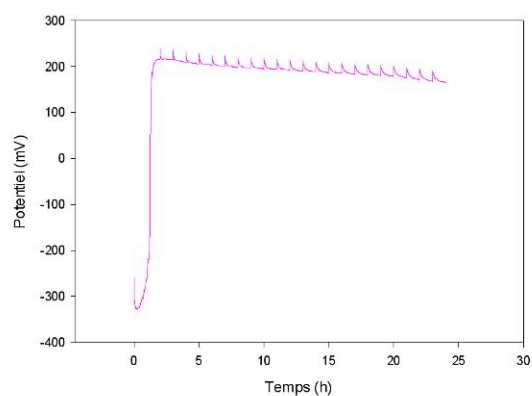


Figure 31: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Série 1.

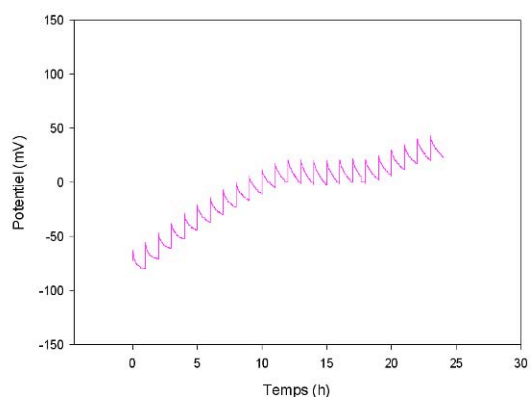


Figure 32: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALOY™ (RMO®). Série 2.

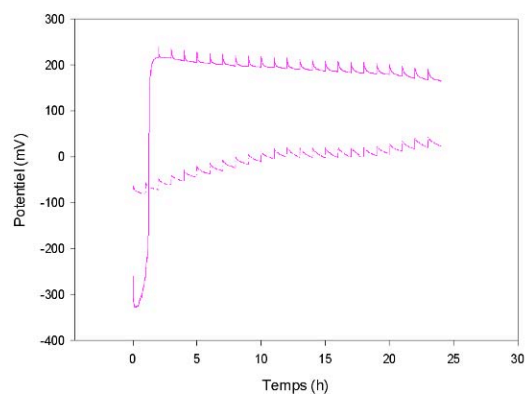


Figure 33: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALOY™ (RMO®). Comparaison des 2 séries.

9.2.1.3 3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™)

9.2.1.3.1 SERIE 1

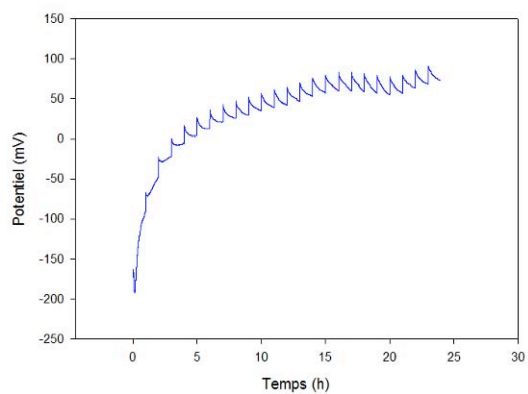


Figure 34: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 1.

9.2.1.3.2 SERIE 2

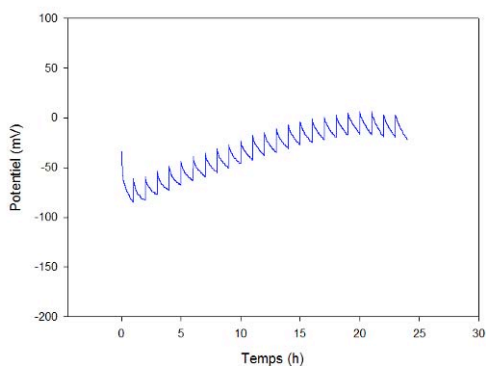


Figure 35: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 2.

9.2.1.3.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES

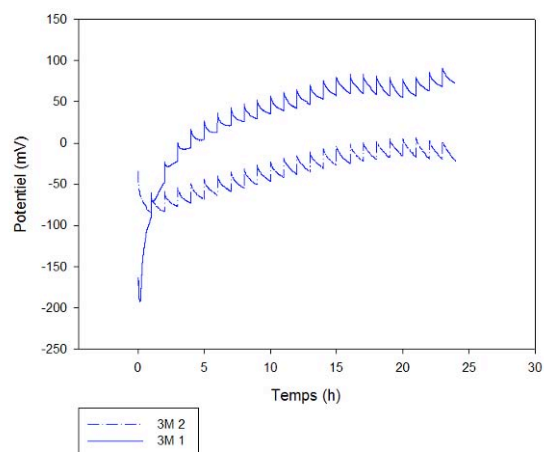


Figure 36: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Comparaison des deux séries.

9.2.1.4 TMA® (ORMCO®)

9.2.1.4.1 SERIE 1

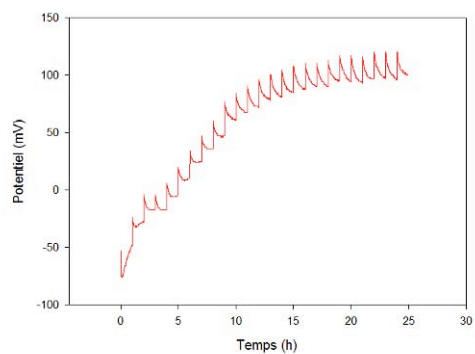


Figure 37: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA® (ORMCO®). Série 1.

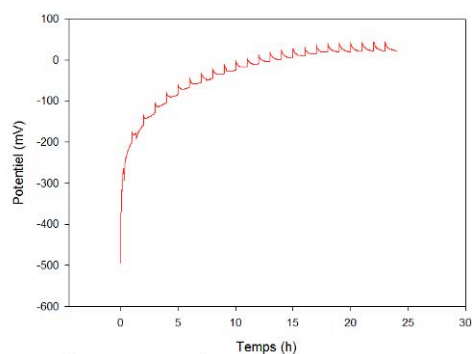


Figure 38: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA®(ORMCO®). Série 2.

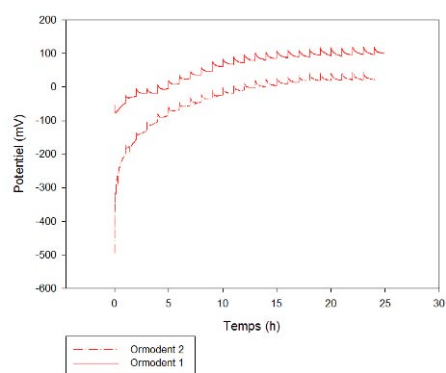


Figure 39: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA®(ORMCO®). Comparaison des deux séries.

9.2.2 EVOLUTION DE L'INTENSITE PAR RAPPORT AU POTENTIEL

9.2.2.1 BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®)

9.2.2.1.1 SERIE 1

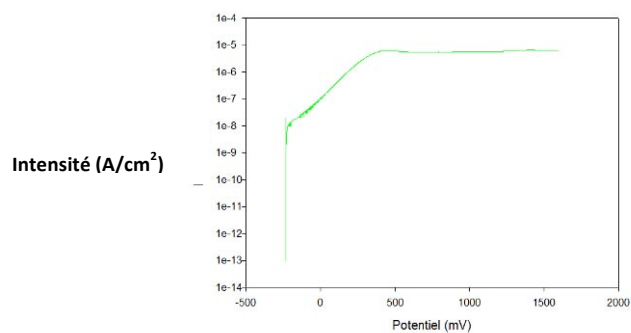


Figure 40: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 1.

9.2.2.1.2 SERIE 2

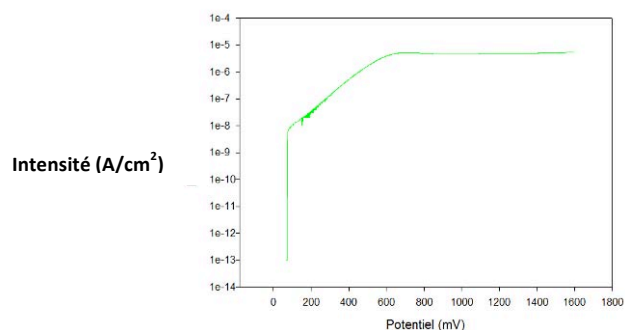


Figure 41: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 2.

9.2.2.1.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES

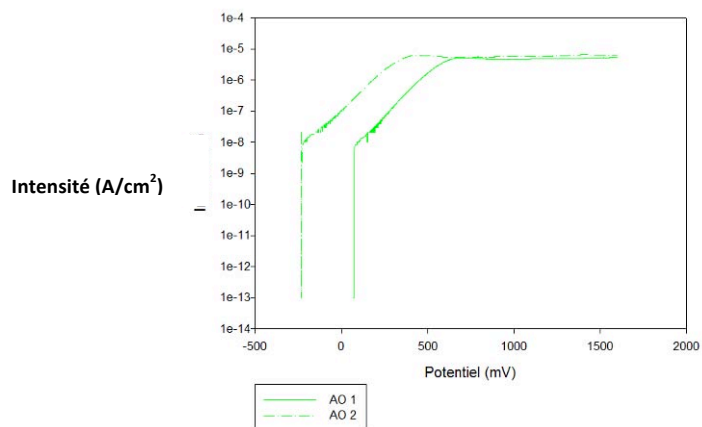


Figure 42: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Comparaison des 2 séries.

9.2.2.2 BENDALOY™ (RMO®)

9.2.2.2.1 SERIE 1

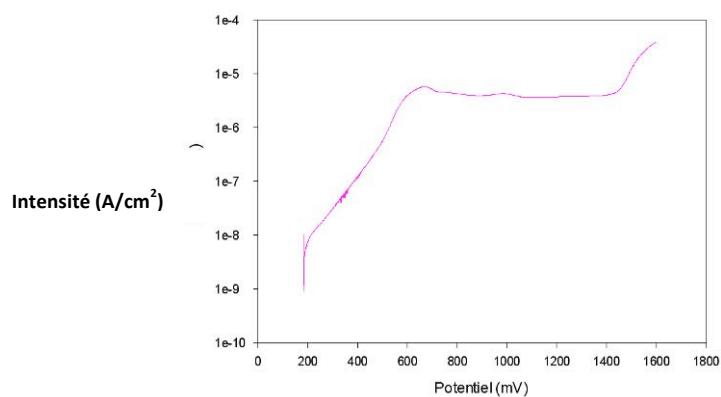


Figure 43: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALOY™ (RMO®). Série 1.

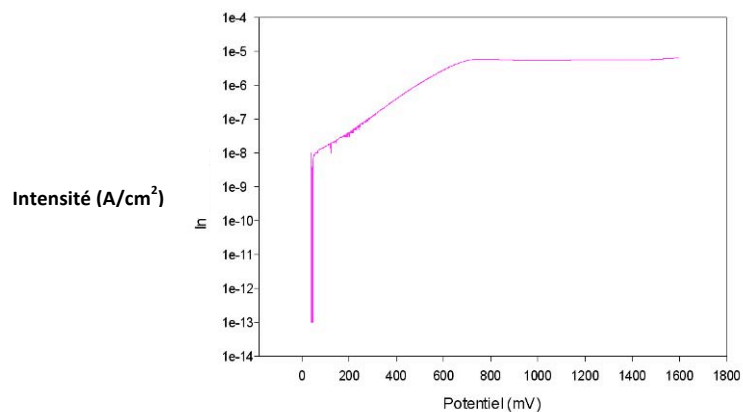


Figure 44: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALOY™ (RMO®). Série 2.

9.2.2.2.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES

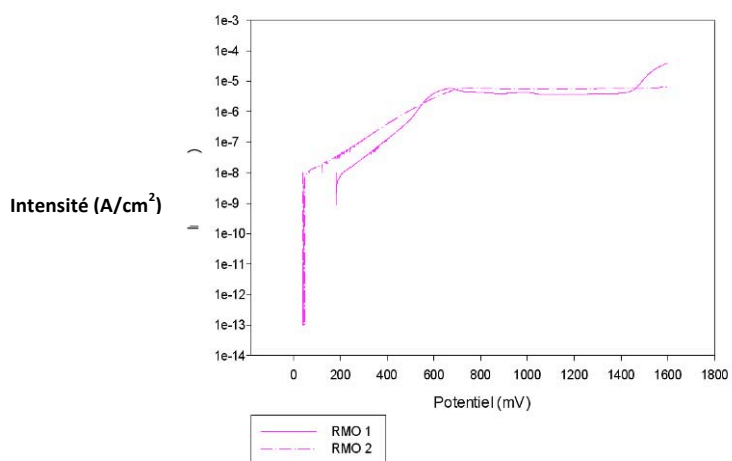


Figure 45: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALOY™ (RMO®). Comparaison des 2 séries.

9.2.2.3 3M UNITEK® (BETA III TITANIUM™)

9.2.2.3.1 SERIE 1

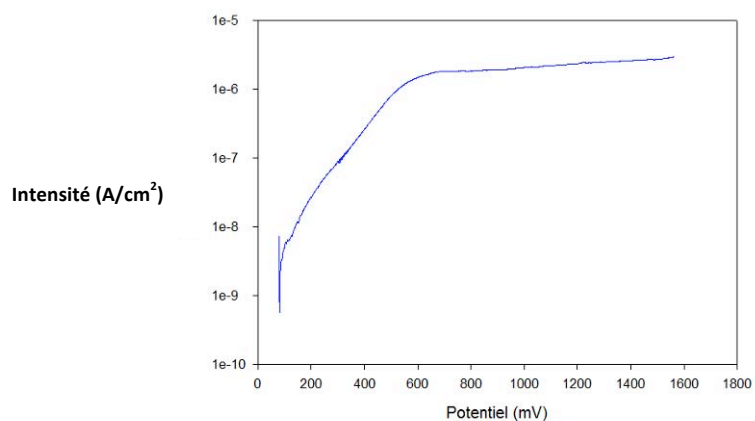


Figure 46: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 1.

9.2.2.3.2 SERIE 2

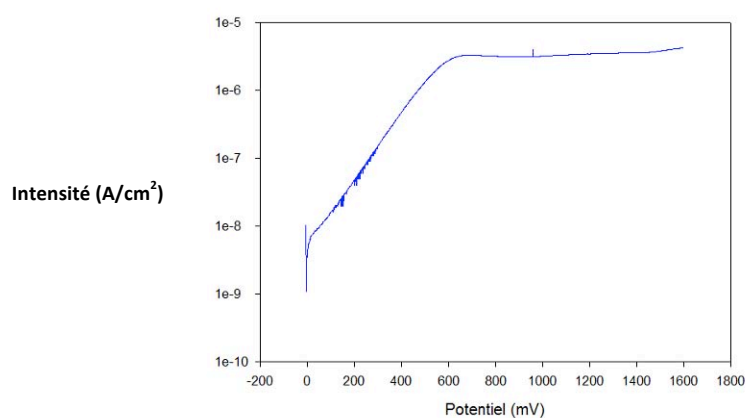
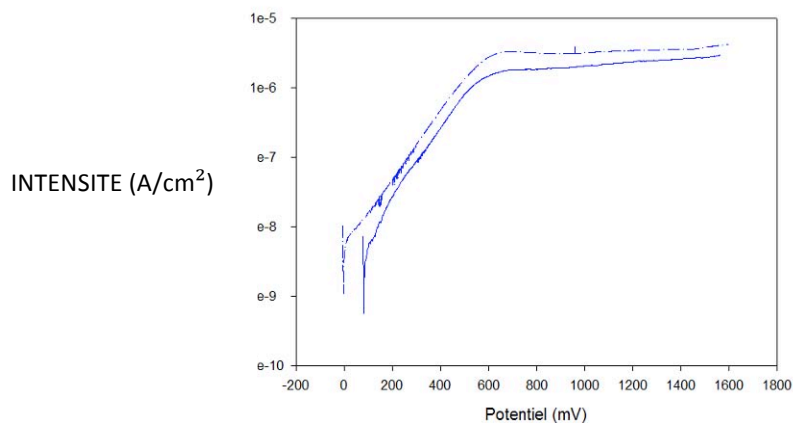


Figure 47 comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 2.

9.2.2.3.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES



comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Comparaison des 2 séries.

9.2.2.4 TMA® (ORMCO®)

9.2.2.4.1 SERIE 1

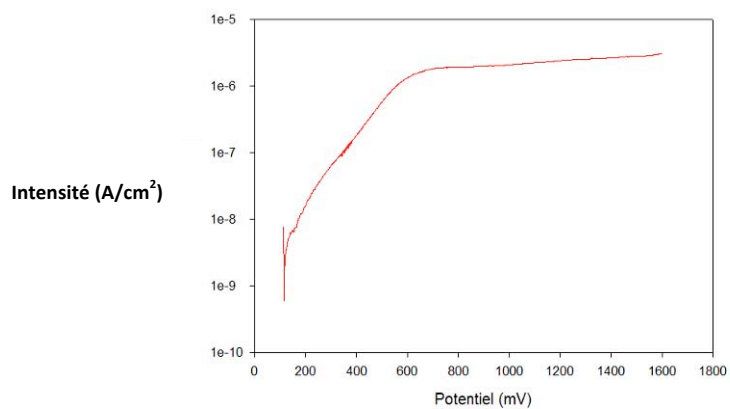


Figure 49 : comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de TMA® (ORMCO®). Série 1.

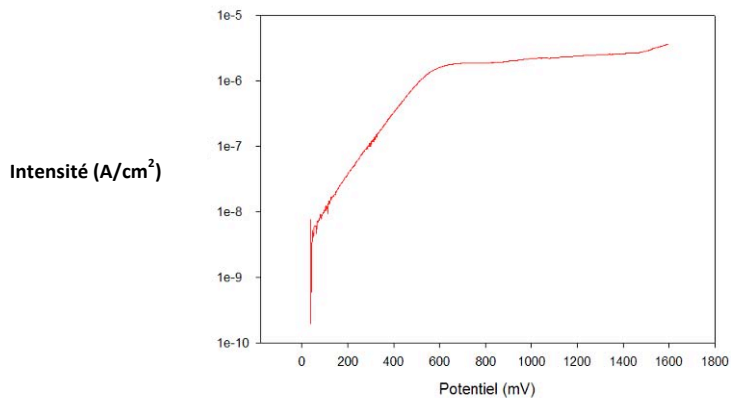


Figure 50: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d’immersion de l’échantillon de TMA® (ORMCO®).
Série 2.

9.2.2.4.3 COMPARAISON DES DEUX SERIES

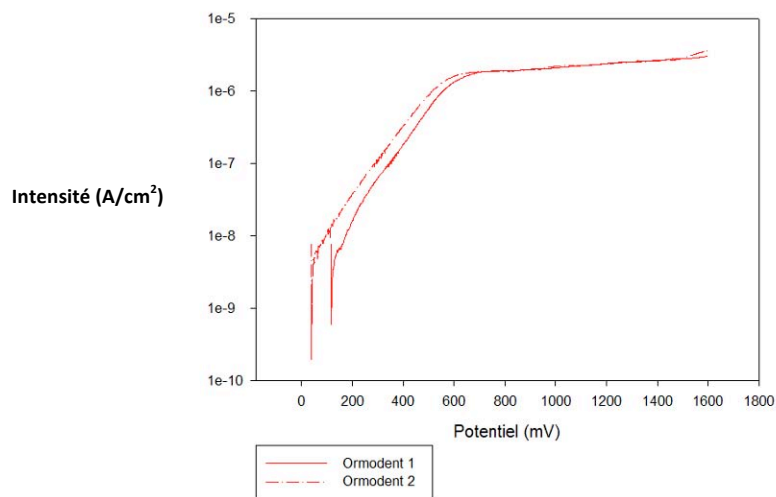


Figure 51: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d’immersion de l’échantillon de TMA® (ORMCO®).
Comparaison des 2 séries.

9.2.2.5 D-RECT® (ORMCO®)

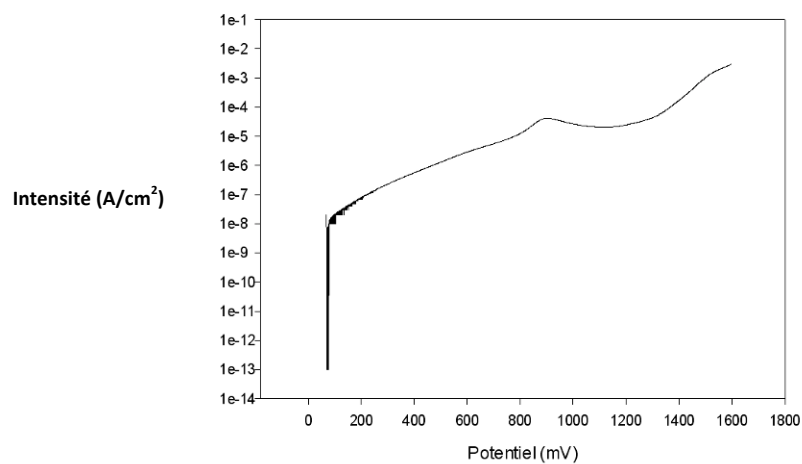


Figure 52: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de D-RECT® (ORMCO®).

10 TABLE DES FIGURES

Figure 1 : le système hexagonal compact (26)	9
Figure 2 : le système cubique centré (26)	9
Figure 3 : courbe de transformation de la structure du titane en fonction de la température (26)	10
Figure 4: schéma d'une réaction de corrosion	12
Figure 5 : Vue en MEB de l'état de surface d'un bracket neuf en acier inoxydable (23).....	22
Figure 6: Diagramme de POURBAIX du nickel (27)	25
Figure 7 : matériel utilisé pour la préparation des échantillons.....	35
Figure 8 : polissage de l'échantillon.	35
Figure 9 : échantillon après la métallisation.....	36
Figure 10 : Microscope électronique à balayage Hitachi® FEG S-4800	36
Figure 11 : Microsonde de Castaing Cameca® SX 100.....	37
Figure 12 : composants de la salive artificielle SAGF de GAL et al. (12)	38
Figure 13 : Schéma de la cellule électrochimique selon WIDU (30)	39
Figure 14 : la cellule électrochimique au laboratoire avec l'échantillon, l'électrode de référence et la contre-électrode de platine	39
Figure 15 : le potentiostat, le générateur et l'ordinateur	40
Figure 21 : aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de TMA® (ORMCO®) (x 180)	41
Figure 22: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BENDALOY™ (RMO®) (x 180).....	41
Figure 23: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®) (x 180)	42
Figure 24: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®) (x 180).....	42
Figure 25: aspect en coupe au MEB de la section d'arc d'un échantillon de D RECT® (ORMCO®) (x 180)	42
Figure 16 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage. Echantillon TMA® (ORMCO®).....	43
Figure 17 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage. Echantillon BENDALOY™ (RMO®).....	43
Figure 18 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage. Echantillon BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®).....	44
Figure 19 : résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage. Echantillon BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®)	44
Figure 20: résultats semi-quantitatifs obtenus par microscopie électronique à balayage. Echantillon D-RECT® (ORMCO®).....	45
Figure 26 : comparaison des courbes potentiel/temps.....	47

Figure 27 : comparaison des courbes intensité/potentiel après 24 heures d'immersion	48
Figure 28 : évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 1.	59
Figure 29: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 2.	59
Figure 30: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Comparaison des 2 séries.	60
Figure 31: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Série 1.....	60
Figure 32: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Série 2.....	61
Figure 33: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Comparaison des 2 séries.....	61
Figure 34: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 1.	62
Figure 35: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 2.	62
Figure 36: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Comparaison des deux séries.....	63
Figure 37: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA® (ORMCO®). Série 1.	63
Figure 38: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA®(ORMCO®). Série 2.....	64
Figure 39: évolution du potentiel (mV) par rapport au temps (h) de l'échantillon de TMA®(ORMCO®). Comparaison des deux séries.	64
Figure 40: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 1.	65
Figure 41: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Série 2.	65
Figure 42: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA TITANIUM™ (AMERICAN ORTHODONTICS®). Comparaison des 2 séries.....	66
Figure 43: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Série 1.	66
Figure 44: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Série 2.	67
Figure 45: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BENDALLOY™ (RMO®). Comparaison des 2 séries.	67
Figure 46: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 1.....	68
Figure 47 comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Série 2.....	68
Figure 48 comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de BETA III TITANIUM™ (3M UNITEK®). Comparaison des 2 séries.....	69
Figure 49 : comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d'immersion de l'échantillon de TMA® (ORMCO®). Série 1.....	69

Figure 50: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d’immersion de l’échantillon de TMA® (ORMCO®). Série 2.	70
Figure 51: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d’immersion de l’échantillon de TMA® (ORMCO®). Comparaison des 2 séries.	70
Figure 52: comparaison des courbes intensité (A) /potentiel (mV) après 24 heures d’immersion de l’échantillon de D-RECT® (ORMCO®).	71

11 BIBLIOGRAPHIE

1. AFNOR
Biodégradabilité des alliages métalliques utilisés en art dentaire - Normalisation d'essais électrochimiques
AFNOR NF S91-141, 1997, 20 p.
2. AGAOGLU G., ARUN T., IZGU B., YARAT A.
Nickel and chromium levels in the saliva and serum of patients with fixed orthodontic appliances.
Angle Orthod., 2001, 71, 375-9
3. BAKER K.L., NIEBERG L.G., WEIMER A.D., et al.
Frictional changes in force values caused by saliva substitution.
Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop., 1987, 91, 4, p.316-320.
4. BENTAHAR Z., BELLAMINE M., ZERTOUBI M., IRHZO A., EL BOUSSIRI K.
Relationships between electrochemical corrosion and the tribologic properties of orthodontic alloys.
International Orthod., 2010, 8, 360-371
5. BURSTONE CJ, GOLDBERG AJ.
Beta titanium: a new orthodontic alloy.
Am J Orthod. 1980 Feb;77(2):121-32.
6. DAVID A, LOBNER D.
In vitro cytotoxicity of orthodontic archwires in cortical cell cultures.
Eur J Orthod. 2004 Aug;26(4):421-6.
7. DAWES C.
Circadian rhythms in human salivary flow rate and composition.
J. Physiol., 1972, 220, 3, p.529-545.
8. EGLOFF B.
Etudes des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques.
Thèse de deuxième cycle. Université Nancy I. 10/02/2009
9. ELIADES T., ATHANASIOU A.E.
In vivo aging of orthodontic alloys: Implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility.
Angle Orthod., 2002, 72, 3, p.222-237.
10. FENOLL-PALOMARES C., MUNOZ MONTAGUD J.V., SANCHIZ V., et al.
Unstimulated salivary flow rate, pH and buffer capacity of saliva in healthy volunteers.
Rev. Esp. Enferm. Dig., 2004, 96, 11, p.773-783.
11. FILLEUL M.P.
Les fils orthodontiques. Propriétés mécaniques.
Chapitre 13. In : CHATEAU M. Orthopédie Dento-Faciale.
Paris : CDP, 1992, p. 299-310.

12. GAL J.Y., FOVET Y., ADIB-YADZI M.
About a synthetic saliva for in vitro studies.
Talanta, 2001, 53, 6, p.1103-1115.
13. GENIN S., FILLEUL M.P.
Comparaison de dix groups de fils orthodontiques préformés à base de titane-molybdène.
Mémoire CECSMO, Nancy, 2006.
14. GRIMSDOTTIR M.R., GJERDET N.R., HENSTEN-PETTERSEN A.
Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances.
Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop., 1992, 101, 6, p.525-532.
15. HUANG H.H.
Surface characterizations and corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic archwires in artificial saliva of various degrees of acidity.
J. Biomed. Mater. Res. A, 2005, 74, 4, p.629-639.
16. HUANG H.H., CHIU Y.H., LEE T.H., et al.
Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities.
Biomaterials, 2003, 24, 20, p.3585-3592.
17. HUNT N.P., CUNNINGHAM S.J., GOLDEN C.G., et al.
An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires.
Angle Orthod., 1999, 69, 5, p.433-440.
18. JAIN P., NIHILL P., SOBKOWSKI J., AGUSTIN M.Z.
Commercial soft drinks: pH and in vitro dissolution of enamel.
Gen. Dent., 2007, 55 (2), 150-4
19. KAO CT, HUANG TH.
Variations in surface characteristics and corrosion behavior of metal brackets and wires in different electrolyte solutions.
Eur. J. Orthod. 2010 Oct;32(5): 555-60.
20. KUSY R.P.
A review of contemporary archwires: their properties and characteristics.
Angle Orthod., 1997, 67, 3, p.197-207.
21. KUSY RP.
Comparison of nickel-titanium and beta titanium wire sizes to conventional orthodontic arch wire materials.
Am J Orthod. 1981 Jun;79(6):625-9.
22. KUSY RP, GREENBERG AR.
Effects of composition and cross section on the elastic properties of orthodontic wires.
Angle Orthod. 1981 Oct;51(4):325-41.
23. LIN M.C., LIN S.C., LEE T.H., et al.
Surface analysis and corrosion resistance of different stainless steel orthodontic brackets in artificial saliva.
Angle Orthod., 2006, 76, 2, p.322-329.

24. PARK H.Y., SHEARER T.R.

In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 1983, 156-159

25. PELLERIN C., PELLAT B.

Biochimie odonto-stomatologique.
Paris : Masson, 1986, 263 p.

26. QUINQUIS P. et al.

le titane, un matériau de choix?
J Biomat Dent, 1993,8, 31-46

27. ROCHAIX C.

Electrochimie : thermodynamique, cinétique.
Paris : Nathan, 1996, 239 p.

28. SCHIFF N, GROSGOGEAT B, LISSAC M, DALARD F.

Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires.
Biomaterials. 2004 Aug;25(19):4535-42.

29. TAHIRI-MONGIN J.

Etude en torsion d'arcs orthodontiques à base de titane-molybdène
Th.: Chir. Dent. : NANCY : 2007

30. WIDU F, DRESCHER D, JUNKER R, BOURAUUEL C.

Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires.
J Mater Sci Mater Med. 1999 May;10(5):275-81

SIMON Jean-Yves – Corrosion des alliages titane-molybdène dans une salive artificielle acidifiée.
Nancy 2012: 78p. : 52 ill.

Mots Clés : Orthodontie
Corrosion
Titane-molybdène
Salive artificielle

SIMON Jean-Yves – Corrosion des alliages titane-molybdène dans une salive artificielle acidifiée.

Objectifs : le but de cette étude in-vitro est de comparer la résistance à la corrosion d'arcs titane molybdène pour 4 fournisseurs différents dans un milieu ayant l'acidité du soda.

Matériels et méthodes : 3 arcs d'un même lot en titane molybdène de section .017 x .025 inch sont étudiés pour chaque fournisseur (ORMCO® ; 3M-UNITEK®, RMO®, AO®) et 3 arcs en acier inoxydable (« Direct® » ORMCO®) servent de témoins. La composition d'un arc de chaque groupe est étudiée au microscope électronique à balayage puis à la microsonde Castaing.

Deux arcs de chaque groupe sont immergés pendant 24 heures dans une salive artificielle de type SAGF, acidifiée par adjonction d'acide citrique (pH=2.52). Le potentiel de corrosion en fonction du temps (Ecorr) et l'intensité du courant de corrosion en fonction du potentiel (Icorr) sont mesurés pour chaque échantillon.

Résultats : l'étude de la composition des fils montre une grande homogénéité entre les échantillons de titane molybdène des différents fabricants (Ti: 87.8/88.6 ; Mo: 5.6/6.2 ; Zr: 3.0/3.5 ; Sn: 2.0/2.2).

Ces alliages, à l'inverse de l'acier tressé étudié, ne contiennent pas de nickel.

Ecorr (-1/73 mV) ainsi que Icorr (5.1×10^{-9} / 8.62×10^{-9}) sont comparables pour les alliages de titane molybdène étudiés. On trouve un rapport de 1 à 5 entre l'intensité de corrosion des titanes molybdène et de l'acier tressé.

Conclusion : en milieu acide, la résistance à la corrosion des alliages titane molybdène est 5 fois supérieure à celle d'un acier inoxydable.

Cet alliage, sans nickel, semble donc adapté à des patients à risque allergique.

Ces expérimentations devront être confirmées par l'étude de lots différents de chaque type de fil.

Objective: The aim of this in vitro study is to compare resistance to corrosion of titanium molybdene archwires from 4 supplier in an environment as acid as soda drinks.

Materials and methods: 3 .017x.025 inches titanium molybdene arches of a same sample from each orthodontic suppliers are compared (ORMCO®, 3M-UNITEK®, RMO®, AO®), and then compared to 3 inoxydable braided steel wires (D-Rect® ORMCO®).

1 arch wire of each group has been used to determine its composition first by Scanning Electron Microscopy, then using Castaing microprobe.

2 arches of each group are immersed during 24 hours in artificial SAGF saliva, acidified by adjunction of citric acid (pH = 2,52). Corrosion potential according to time (Ecorr) and corrosion current intensity according to potential (Icorr) are to be measured.

Results: The study of wires composition shows a large homogeneity between titanium molybdene samples from the various suppliers (Ti : 87.8/88.6; Mo: 5.6/6.2; Zr : 3.0/3.5; Sn : 2.0/2.2). These alloys, unlike braided steel wires, don't contain nickel.

Ecorr (-1/73 mV) as well as Icorr (5.1×10^{-9} / 8.62×10^{-9}) are equivalent for the titanium molybdene alloys compared in this study. We find a 1 to 5 ratio between titanium molybdene wires and braided steel wires corrosion intensity.

Conclusion: In an acid environment, titanium molybdene alloys' resistance to corrosion is 5 times higher than inoxydable steel.

This alloy, without nickel, seems to be recommended for those of the patients showing allergy risks. These experiments will have to be confirmed through some new studies made with more lots.

Adresse de l'auteur :

SIMON Jean-Yves
21, avenue Robert SCHUMAN
57000 METZ