



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>

MEMOIRE

pour le

**CERTIFICAT D'ETUDES CLINIQUES SPECIALES
MENTION ORTHODONTIE****CORROSION D'UN TYPE DE MINIVIS D'ANCRAGE ORTHODONTIQUE EN Ti6Al4V**

Présenté et soutenu le 15 décembre 2014

Par

Emeline HAUX

Directeur du mémoire :

Madame le Professeur Marie-Pierryle FILLEUL

Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements aux différentes personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Ce travail a été dirigé par le Professeur Marie-Pierryle FILLEUL, Chef du département d'Orthopédie Dento-Faciale de la Faculté d'Odontologie de Nancy, Université de Lorraine. Nous vous remercions de la grande sollicitude avec laquelle vous nous avez guidé dans l'ensemble de ce travail et de nos études.

La partie expérimentale a été réalisée sous la direction du Docteur Patrice BERTHOD au sein de l'équipe 206, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Faculté des Sciences et Techniques de Nancy, Université de Lorraine. Nous vous remercions pour l'accueil chaleureux et le temps précieux que vous nous avez accordé au cours de ces dernières années.

Remerciements à l'équipe du LEM3 (Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux) du CNRS de Metz pour la mise à disposition de leurs instruments.

1. INTRODUCTION	5
2. RAPPELS SUR LES MINIVIS	6
2.1. Les minivis	6
2.1.1. Historique	6
2.1.2. Intérêt des minivis ¹¹	7
2.1.3. Composition des minivis	8
2.1.3.1. Le titane pur	8
2.1.3.2. Acier inoxydable (écroui à froid)	9
2.1.3.3. L'alliage de Ti6Al4V	10
3. RAPPELS DE CORROSION	12
3.1. Définitions	12
3.1.1. Oxydant	12
3.1.2. Réducteur	12
3.1.3. Réaction d'oxydoréduction	13
3.1.4. Réaction de corrosion	13
3.1.5. Le phénomène de passivation	14
3.1.6. Potentiel de corrosion (E _{Corr})	14
3.1.7. Courant de corrosion (I _{Corr})	14
3.2. Principes généraux	15
3.3. Les différentes formes de corrosion des alliages orthodontiques	18
3.3.1. La corrosion généralisée	18
3.3.1.1. La corrosion uniforme	18
3.3.1.2. La corrosion galvanique	18
3.3.2. La corrosion localisée	19
3.3.2.1. La corrosion par piqûres	19
3.3.2.2. La corrosion caverneuse	20
3.3.2.3. La corrosion microbienne	20
3.3.2.4. La corrosion intergranulaire	20
3.3.2.5. La corrosion par frottement (=tribocorrosion)	21
3.3.2.6. La corrosion sous contrainte mécanique	21
3.3.2.7. La fragilisation par l'hydrogène	21
3.3.2.8. La corrosion par fatigue	21
3.4. Facteurs intervenants dans le processus de corrosion	22
4. RAPPELS SUR LE pH BUCCAL	25
4.1. pH moyen de la salive	25
4.2. pH moyen des sodas	25
5. RAPPELS SUR LE FLUOR	27
5.1. Intérêt du fluor en orthodontie	27
5.2. Effets des fluorures sur le titane et ses alliages	27
6. RAPPELS SUR LA BIOCOMPATIBILITE	29
6.1. Influence de la corrosion des minivis sur la biocompatibilité	29
6.2. Influence du titane, de l'Aluminium et du vanadium sur la santé	30
6.2.1. Le Titane	30
6.2.2. L'Aluminium	30
6.2.3. Le Vanadium	31
7. PROTOCOLE	32
7.1. Matériel	32

7.1.1.	Les minivis	32
7.1.2.	la salive artificielle	33
7.2.	Méthode.....	34
7.2.1.	Caractérisation des minivis.....	34
7.2.1.1.	Observation de surface à la loupe binoculaire.....	34
7.2.1.2.	Observation de surface au microscope à balayage.....	34
7.2.2.	Etude de dureté.....	36
7.2.3.	Electrochimie.....	37
7.2.3.1.	Elaboration de la salive artificielle	37
7.2.3.2.	Elaboration des échantillons	38
7.2.3.3.	Etude électrochimique des vis	40
7.2.3.3.1.	Mesure du potentiel de corrosion	42
7.2.3.3.2.	Tracé des courbes intensité-potentiel et détermination de l'aptitude à la passivation ou à la piqûration du matériau (polarisation cyclique).....	43
7.3.	Résultats	46
7.3.1.	Caractérisation des minivis.....	46
7.3.1.1.	Observation a la loupe binoculaire.....	46
7.3.1.1.1.	Minivis neuve	46
7.3.1.1.2.	Observation de Minivis utilisées	47
7.3.1.1.2.1.	Minivis utilisée en salive acidifiée.....	47
7.3.1.1.2.2.	Minivis utilisée en salive fluorée.....	48
7.3.1.2.	Observation de surface au microscope à balayage.....	49
7.3.2.	Essai de dureté	51
7.3.3.	Résultat de l'étude electrochimique	52
7.3.3.1.	Evolution du potentiel par rapport au temps	52
7.3.3.2.	Evolution de l'intensite en fonction du potentiel (polarisation cyclique).....	53
7.3.3.2.1.	En milieu neutre	54
7.3.3.2.2.	En milieu acidifié	55
7.3.3.2.3.	En milieu fluoré	56
8.	DISCUSSION	57
8.1.	Observation à la loupe binoculaire	57
8.2.	Composition	58
8.3.	Dureté.....	59
8.4.	Electrochimie	60
9.	CONCLUSIONS	61
10.	BIBLIOGRAPHIE.....	62
11.	TABLE DES FIGURES	67
12.	TABLE DES TABLEAUX	68

1. INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène très largement répandu, observable aussi bien dans la nature, dans le domaine de l'industrie, ou encore dans le domaine de l'orthodontie.

La corrosion peut être 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. Il est donc important de connaître les mécanismes responsables, pour la minimiser. Le titane et ses alliages possèdent cet effet bénéfique. Son aptitude à se passiver par la formation d'un film protecteur confère au titane une très bonne résistance à la corrosion et aux attaques chimiques. Cependant, il existe des conditions spécifiques dans lesquelles ces qualités sont altérées.

La salive et les liquides biologiques sont des milieux électrolytiques qui assurent la conduction ionique. Il est important de souligner la grande variabilité de ces milieux d'un individu à l'autre, mais aussi chez un même patient à différents moments de la journée. Certaines caractéristiques physico-chimiques de ces milieux, tel que le pH ou la présence de fluor, peuvent influencer sur les phénomènes éventuels de corrosion.

Le but de cette étude *in vitro* est d'étudier la composition et le comportement électrochimique de minivis en Ti6Al4V de la société RMO®

Quels sont les effets du pH sur l'alliage constituant ces minivis?

Des études ont montré l'influence néfaste du fluor sur la couche de passivation du titane et de ses alliages. Quelle est l'influence de l'utilisation de bains de bouche fluorés sur l'alliage ?

2. RAPPELS SUR LES MINIVIS

2.1. LES MINIVIS

2.1.1. HISTORIQUE

Le premier essai d'ancrage orthodontique intraoral intraosseux a été publié en 1945. Les auteurs ont utilisé des vis en vitallium pour effectuer des déplacements dentaires chez les chiens. Cependant, dans cette étude, les vis ont été perdues au bout de 31 jours. ¹

En 1969, BRÄNEMARK² met au point le principe de l'ostéointégration et introduit les implants ostéointégrés pour remplacer les dents manquantes. En même temps, en orthopédie dento-faciale, BJORK utilisait des implants métalliques comme marqueurs de croissance ³.

En 1983, CREEKMORE et EKLUND sont les premiers orthodontistes à proposer la pose d'une petite vis de métal pour repositionner une denture maxillaire antérieure. Leur cas a ouvert une nouvelle ère pour l'ancrage squelettique mais était considéré comme trop invasif à cette époque.⁴

Vers la fin des années 80, des cliniciens se sont intéressés à l'utilisation des implants dentaires comme ancrage orthodontique temporaire. Le principal avantage de ces implants est de faire bouger un grand nombre de dents sans perte d'ancrage. Ils sont placés dans des endroits où les ancrages naturels et conventionnels sont insuffisants, comme les espaces édentés, le palais, le processus zygomatique du maxillaire, la région rétromolaire et le ramus.

L'apparition de bases solides cliniques, biomécaniques et histologiques a permis d'appliquer les implants dentaires à l'orthodontie.

En 1989, ROBERTS développe les implants rétromolaires pour pallier le manque fréquent de hauteur d'os ⁵. BLOCK et HOFFMAN développent en 1995 un implant subpériosté en forme de disque au milieu du palais : l'onplant.⁶

KANOMI en 1997 introduit l'emploi de minivis implantées dans l'os alvéolaire, COSTA et MELSEN dans l'arcade zygomatique. ^{7, 8}

Dès le début des années 2000, UMEMORI introduit l'utilisation de miniplaques, système d'ancrage squelettique (S.A.S) pour l'ingression des molaires dans les cas de béances.

Cependant, les restrictions sont nombreuses et la chirurgie invasive. Pour éviter ces inconvénients, les cliniciens ont développé des minivis d'ancrage sur le modèle de celles utilisées pour l'ostéosynthèse en chirurgie maxillo faciale.⁹

Les minivis actuelles sont auto-foreuses et auto-taraudeuses permettant un vissage direct du moyen d'ancrage dans l'os, sans passage préalable de foret pilote.

L'apport de ce nouveau type d'ancrage a permis à l'orthodontie d'augmenter les possibilités de traitement et d'en faciliter la réalisation, comme par exemple les ancrages rétromolaires permettant entre autre une distalisation de ces dents pluriradiculées.

Les dispositifs d'ancrages temporaires sont maintenant petits et leur pose et dépose se font par une chirurgie simple.

MELSEN rappelle que ce nouveau dispositif orthodontique se différencie des implants par sa taille, plus petite, sa surface lisse et une petite mise en charge après l'insertion.¹⁰

2.1.2. INTERET DES MINIVIS¹¹

- L'application de forces dans toutes les directions sans effet réciproque. Comme les autres dents ne sont pas sollicitées, plusieurs mouvements dentaires sont possibles : recul, protraction, ingression, égression des dents antérieures et postérieures voire même le recul de toute la denture.
- On ne nuit pas aux dents voisines.
- La coopération du patient n'est plus requise.
- Les forces orthopédiques peuvent être directement appliquées sur les bases osseuses sans recourir à des forces extraorales.

2.1.3. COMPOSITION DES MINIVIS

Le matériau constitutif des minivis doit être non toxique et biocompatible. Classiquement, on peut diviser les matériaux en trois catégories : biotolérant (acier inoxydable et alliage chrome cobalt), bioinerte (titane, carbone) et bioactif (hydroxyapatite).

Les matériaux biotolérants vont être encapsulés par un tissu fibreux. Les matériaux bioinertes ne vont pas engendrer de réaction des tissus vivants. L'os va pouvoir croître sur ces matériaux sans lien chimique. A l'inverse, les matériaux bioactifs vont s'intégrer parfaitement au milieu vivant en créant des liens chimiques avec celui-ci.¹²

Tableau I: Niveau de biocompatibilité des matériaux¹²

Matériaux	Etendue de la bio-compatibilité	Ostéogenèse
PMMA (Polyméthacrylate de méthyle)	Biotolérant	Ostéogenèse à distance
Acier inoxydable	Biotolérant	Ostéogenèse à distance
Alumine	Bioinerte	Ostéogenèse de contact
Carbone	Bioinerte	Ostéogenèse de contact
Titane et alliages à base de titane	Bioinerte	Ostéogenèse de contact
Alliages chrome-cobalt	Bioinerte	Ostéogenèse avec liaison
Céramiques phospho-calciques	Bioactif	Ostéogenèse avec liaison

2.1.3.1. LE TITANE PUR

Définition : Le titane (symbole Ti, numéro atomique 22) est un métal de transition léger, qui résiste à la corrosion. Le titane est dit commercialement pur ; il comporte néanmoins des impuretés ou éléments sous la forme de traces. Il se distingue en 4 grades en fonction de sa teneur en impuretés. La présence d'éléments traces augmente les propriétés mécaniques de manière substantielle. (Tableau 2)

Propriétés physico-chimiques: Le titane possède une haute résistance mécanique. Son module d'élasticité est très bas (100 000 MPa à 110 000 MPa), plus proche de celui des structures osseuses (20 000 MPa) que l'acier inoxydable (210 000 MPa). Cette élasticité favorise le remodelage osseux en obligeant l'os à travailler (prévention du stress, shielding ou ostéoporose péri-implantaire). Cette propriété fait du titane un biomatériau particulièrement intéressant. Sa résistance à l'usure est également excellente ¹³

Le titane est un métal extrêmement oxydable. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. ¹⁴

Le titane est considéré comme biocompatible, tout comme l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste aux fluides corporels. Cette biocompatibilité influence le type d'interface formé entre l'os et l'implant, ainsi que la rapidité de la réaction tissulaire. ¹⁵

Les vis en titane pur sont peu fréquentes.

2.1.3.2. ACIER INOXYDABLE (ECROUI A FROID)

Définition et classification : Les aciers inoxydables à base de fer ont pour principale propriété la résistance à la corrosion. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à 12%, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation d'un film passif à sa surface. Les aciers inoxydables sont classés en quatre grandes familles: ferritique, austénitique, martensitique et austéno-ferritique. Les aciers inoxydables utilisés pour les minivis en orthodontie sont des aciers austénitiques. ¹⁶

Propriétés physico-chimiques: L'acier inoxydable utilisé pour la fabrication des minivis est un acier inoxydable austénitique écroui à froid de norme ISO 5832-1. Il a un module de Young de 210 000 MPa (indépendant de sa composition). Les autres propriétés varient énormément en fonction de la composition, du traitement thermomécanique et des traitements de surface auxquels ils ont été soumis. Les mini-implants LEONE sont en acier chirurgical inoxydable.

2.1.3.3. L'ALLIAGE DE Ti6Al4V

Définition : Le Ti6Al4V (aussi appelé titane de grade 5) est un alliage très utilisé pour la fabrication des minivis. Il contient 90 % de titane, 6 % d'aluminium, 4 % de vanadium et une fraction d'oxygène. L'aluminium augmente les propriétés mécaniques et diminue la densité, alors que le vanadium a tendance à améliorer la résistance à la corrosion. Le faible niveau d'interstice (espace entre les grains composant l'alliage) garantit une présence faible d'impuretés et d'inclusions comme l'oxygène. ¹⁷ (Tableau 2)

Propriétés physico-chimiques: Excellente biocompatibilité (comme le titane pur), module d'élasticité: 115 000 MPa.

(<http://www.matbase.com/materialcategories/metals/nonferrousmetals/titanium/material-properties-of-ti6v4-titanium-alloy.html#properties>)

La résistance du titane et de l'alliage de titane dépend de sa microstructure, qui est influencée par sa composition, son traitement thermique et l'usinage de la minivis. IJIMA s'est intéressé à la microstructure des minivis en titane pur et en alliage de titane Ti6Al4V. Il en ressort que le titane pur a une microstructure avec une simple phase de titane alpha tandis que l'alliage de Ti6Al4V a une microstructure plus complexe. L'ajout de vanadium permet de stabiliser une phase de titane bêta au sein d'une phase titane alpha. Ceci qui lui confère des propriétés supérieures au titane pur, mais augmente les coûts et la difficulté d'usinage ¹⁸. Même si l'alliage de Ti6Al4V est majoritairement utilisé dans le monde de l'implantologie pour ses propriétés mécaniques supérieures à celles du titane pur, des réactions cytotoxiques tissulaires causées par le vanadium et l'aluminium ont été décrites. ¹⁹⁻²¹

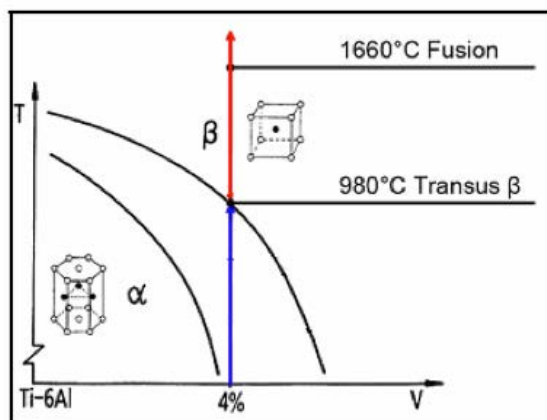


Figure 1: Schéma du diagramme de phase pseudo-binaire du Ti6Al4V

Tableau II : Les différents grades de titane ²²

Elément maximum (%)	Titane				
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Grade 5
N	0,030	0,030	0,050	0,050	0,050
C	0,100	0,100	0,100	0,100	0,080
H	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,200	0,300	0,300	0,500	0,500
O	0,180	0,250	0,350	0,500	0,200
Al	—	—	—	—	6,000
V	—	—	—	—	4,000
Résistance à la rupture (MPa)	240	345	450	500	1000

3. RAPPELS DE CORROSION

La corrosion d'un matériau peut se définir par « une destruction progressive, une lente désagrégation, un effritement d'une substance, ou d'une surface par effet chimique »²³

Parfois, la corrosion d'un matériau aura un effet bénéfique par la formation d'un produit de protection à sa surface, mais, la plupart du temps la corrosion sera néfaste pour le matériau en entraînant une dégradation de celui-ci.

On peut aussi définir la corrosion comme un « processus d'interaction entre un matériau solide et son environnement chimique, qui provoque une perte de substance du matériau, un changement de ses caractéristiques structurales ou une perte de son intégrité structurale ». ²³

Une minivis, comme tout autre biomatériau, lorsqu'elle est mise en bouche, va subir une dégradation provoquée par le milieu buccal.

L'origine de cette dégradation peut être chimique, électrochimique ou d'ordre biologique (attaque microbienne). ²³

3.1. DEFINITIONS

3.1.1. OXYDANT

Les électrons cédés par un élément lors de son oxydation doivent être captés par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de fixer un ou plusieurs électrons est appelé « oxydant ». ²⁴

3.1.2. REDUCTEUR

Les électrons fixés par un élément lors de sa réduction doivent être fournis par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de céder un ou plusieurs électrons, est appelé « réducteur ». ²⁴

3.1.3. REACTION D'OXYDOREDUCTION

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. 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 Red1 ne peut être transformée en forme oxydée Ox1 sans la présence d'un oxydant Ox2 capable de capter les électrons cédés par Red1. Simultanément, Ox2 se transforme en sa forme réduite Red2. Il s'ensuit qu'une réaction d'oxydoréduction fait obligatoirement intervenir deux couples redox : Ox1/Red1 et Ox2/Red2. 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. ²⁴



3.1.4. REACTION 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 et captés par l'agent oxydant. ²⁴

3.1.5. LE PHENOMENE DE 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 » ²⁴.

Ainsi, les alliages à base de titane, comme les alliages Ti6Al4V, réputés pour leur très grande résistance à la corrosion doivent cette propriété à la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO₂).

Les oxydes de titane se formant peuvent exister sous 3 formes différentes : TiO₂, la plus courante et la plus stable, TiO et Ti₂O₃ ²⁵

RONDELLI et VICENTINI (1999) ²⁶ remarquent que la présence d'un film de carbures sur la couche de TiO₂ serait un facteur aggravant la corrosion.

3.1.6. POTENTIEL DE CORROSION (ECORR)

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. Il est aussi appelé potentiel de repos, potentiel en circuit ouvert ou potentiel à l'abandon.

Un métal se corrode d'autant plus facilement que son potentiel de corrosion est faible. ²⁴

3.1.7. COURANT DE CORROSION (ICORR)

Unité de mesure de la vitesse d'une réaction de corrosion, exprimée en Ampères/m². ²⁴

3.2. PRINCIPES GENERAUX

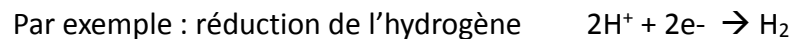
Il existe différents types de corrosion. Pour les biomatériaux métalliques, la forme la plus commune est la corrosion aqueuse.

Il se produit 2 réactions :

- une réaction anodique avec oxydation du métal : ainsi le métal se solubilise



- une réaction cathodique ou un élément gagne un ou plusieurs électrons



Les vitesses des deux réactions doivent être égales.

La stabilité du métal dépendra :

- du pH
- du potentiel électrique de la pièce en métal par rapport à la solution, qui détermine la capacité des électrons à quitter le métal.

La série galvanique, ou échelle standard des potentiels d'oxydo-réduction, est une liste croissante des potentiels standards des différents métaux et alliages dans l'eau sous conditions normales de température (25°C) et de pression (CNTP), à pH = 0. On distingue 3 types de métaux :

- inertes,
- actifs,
- passifs

Tableau III : Exemples de potentiels standards (ROCHAIX)²⁴

<i>Oxydant</i>	<i>E° (V)</i>	<i>Réducteur</i>
F₂	+2,87	F ⁻
Au⁺	+1,69	Au
Fe³⁺	+0,77	Fe ²⁺
Cu²⁺	+0,34	Cu
H⁺	0,00	H ₂
Pb²⁺	-0,13	Pb
Ni²⁺	-0,25	Ni
Co²⁺	-0,28	Co
Fe²⁺	-0,44	Fe
Cr³⁺	-0,74	Cr
Ti²⁺	-1,63	Ti
Al³⁺	-1,66	Al

Le pouvoir oxydant d'un corps (Ox) est d'autant plus fort que Ox appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° élevé.

Le pouvoir réducteur d'un corps (Red) est d'autant plus fort que Red appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° faible.

Lorsque deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 sont mis en présence, l'oxydant du couple de haut potentiel réagit spontanément sur le réducteur du couple de plus bas potentiel ²⁴.

Dans la série des potentiels électrochimiques standards, le titane se place au voisinage de l'aluminium. Il n'est pas un métal noble, il est très oxydable, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier.

La réaction de réduction de l'oxyde de Titane TiO_2 est la suivante en milieu aqueux ²⁵ :



Les capacités de résistance à la corrosion du titane s'expliquent par la formation d'une couche protectrice passivante de quelques micromètres d'épaisseur, constituée majoritairement d'oxyde TiO_2 , qui recouvre le métal. Cette couche est très stable sur un large domaine de pH et de température.

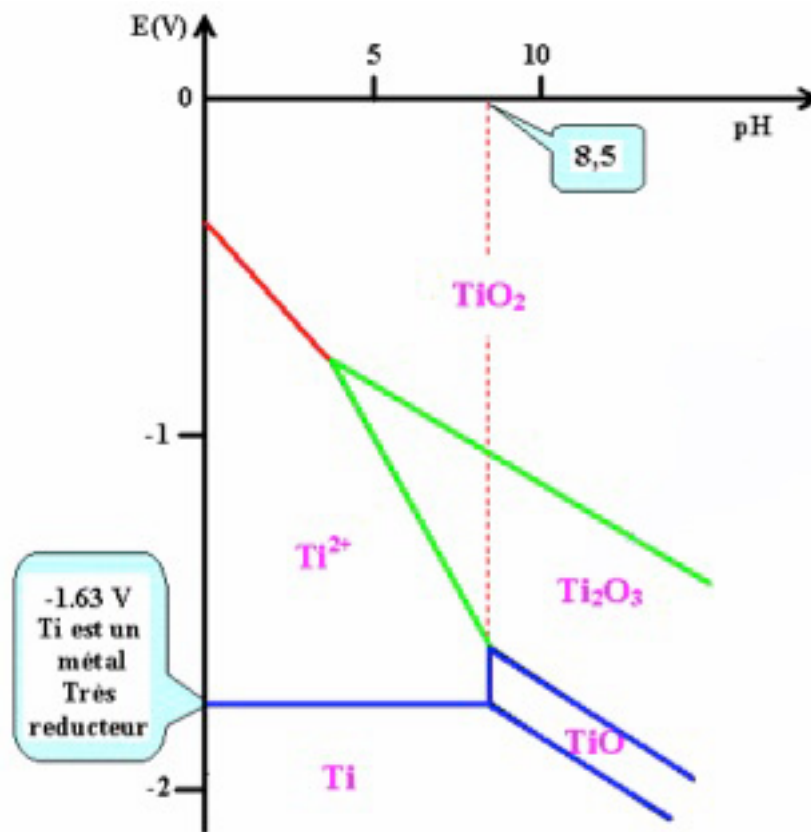


Figure 2 : Diagramme de POURBAIX du Titane ²⁷

3.3. LES DIFFERENTES FORMES DE CORROSION DES ALLIAGES ORTHODONTIQUES

3.3.1. LA CORROSION GENERALISEE

3.3.1.1. LA CORROSION UNIFORME

Elle se caractérise par une perte régulière, uniforme de métal depuis sa surface. C'est la forme de corrosion la plus courante.

Le processus est initié par une interaction avec l'environnement, conduisant à des formations d'hydroxydes métalliques et de composés organométalliques.²³

Elle ne fait intervenir qu'un métal. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction : il n'y a pas de distinction entre les zones anodiques et les zones cathodiques.²⁸

D'après ELIADES et ATHANASIOU, il faut que cette corrosion soit très avancée avant qu'elle ne devienne visible : elle paraît donc difficile à détecter.²⁹

3.3.1.2. LA CORROSION GALVANIQUE

Elle se rencontre lorsque deux ou plusieurs métaux ou alliages différents (voir le même alliage, sujet à des traitements différents) sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La différence entre leurs potentiels de corrosion provoque un courant électronique entre eux (notion de couplage).

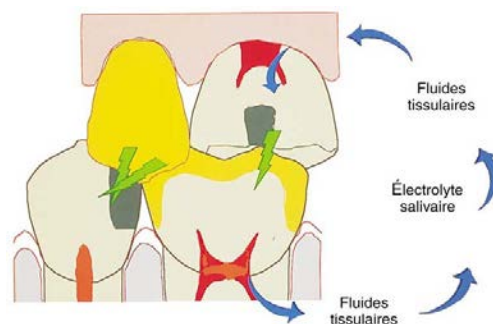


Figure 3: Corrosion galvanique par polymétallisme³⁰

En général, il y a corrosion, de l'alliage le moins noble (qui devient l'anode), et réduction de l'alliage le plus noble (qui devient la cathode).

Il est à noter que la différence de potentiel indique le sens de la réaction, mais ne donne aucune indication quant à son importance.

Cependant, le rapport des surfaces a un rôle : plus l'anode aura une surface réduite, plus la réaction de corrosion et donc de dissolution, sera importante.²³

3.3.2. LA CORROSION LOCALISEE

3.3.2.1. LA CORROSION PAR PIQURES

La corrosion par piqûre se forme à la surface du métal. Elle s'amorce au niveau des défauts de surface (inclusions non métalliques, dislocations, joints de grains). Elle correspond à l'attaque locale d'une surface passive. Elle se manifeste par l'apparition de petites cavités alors que la surface reste intacte. Les piqûres ainsi formées peuvent devenir très profondes et conduire jusqu'à la perforation du matériau. Elle survient souvent sur les métaux de base qui sont protégés contre la corrosion généralisée par la formation d'un mince film d'oxyde.

Sa fréquence et sa rapidité augmentent avec la concentration en ions chlorures du milieu.²⁴

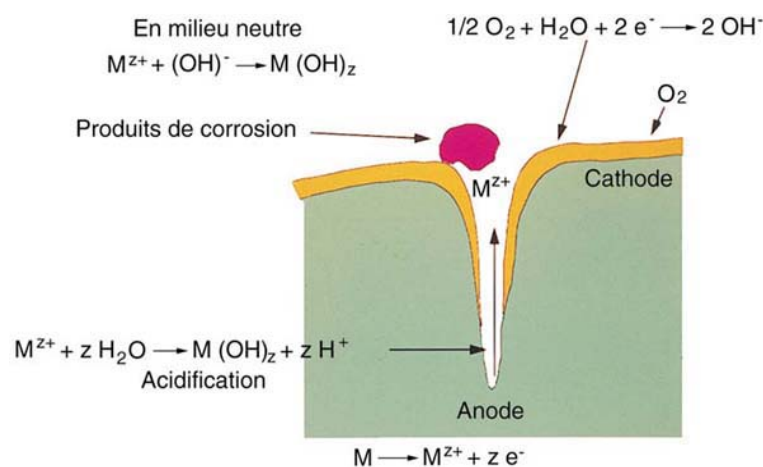


Figure 4 : Corrosion par piqûre³⁰

3.3.2.2. LA CORROSION CAVERNEUSE

Ce type de corrosion siège entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites. Dans ces zones, l'échange d'oxygène est impossible. Il en est de même dans les zones où il y a des solutions stagnantes. En premier lieu il y a une diminution du pH. La couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère.

3.3.2.3. LA CORROSION MICROBIENNE

La large surface de la vis fournit un environnement favorable à la croissance des bactéries. Celles-ci peuvent détruire la couche passive d'un métal par formation d'acides organiques lors de la glycolyse et donc de la baisse du pH.

La présence de *Streptococcus mutans* augmenterait le risque de corrosion des matériaux métalliques dentaires.³¹

Plus la zone sera conservée propre, moins il y aura de corrosion microbienne.

3.3.2.4. LA CORROSION INTERGRANULAIRE

Parfois les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante. Ceci est dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement ou à l'appauvrissement local de l'un des constituants.

3.3.2.5. LA CORROSION PAR FROTTEMENT (=TRIBOCORROSION)

Ce type de corrosion se manifeste là où deux constituants métalliques sont en contact et en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre. Ce mouvement peut être très faible, de l'ordre de quelques micromètres.²⁹

3.3.2.6. LA CORROSION SOUS CONTRAINTE MECANIQUE

Elle est due à la fatigue du métal associée à un environnement corrosif.
Ce sont les contraintes de tension qui sont dangereuses.

3.3.2.7. LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

L'hydrogène peut réagir avec la surface d'un métal qui présente des liaisons insaturées disponibles sur ses couches atomiques périphériques.
La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec une très grande diminution de ses propriétés mécaniques.

3.3.2.8. LA CORROSION PAR FATIGUE

Elle survient suite au fait que les contraintes appliquées ne sont pas statiques mais cycliques. Ceci survient principalement lors de l'alimentation.

Les formes de corrosion retrouvées sur les minivis sont : la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la corrosion sous contrainte mécanique et la corrosion par fatigue.

3.4. FACTEURS INTERVENANTS DANS LE PROCESSUS DE CORROSION

Le processus de corrosion dépendra :

- du métal
 - composition chimique
 - microstructure

La microstructure du Ti6Al4V dépend des traitements thermiques appliqués. Pour les applications industrielles, les principaux traitements thermiques apportés sur ce matériau sont le recuit, la mise en solution et le vieillissement

La microstructure obtenue est une structure duplex formée de grains de phase α , composante majoritaire (environ 60%), sous forme de nodules (diamètre de l'ordre de 20 à 30 μm) et de lamelles de phase α et β .³²

- état de surface (présence d'une couche d'oxyde ou non)

Le titane est un métal très réducteur. Pourtant il est utilisé dans les alliages pour sa résistance à la corrosion. Cette apparente contradiction s'explique par la formation d'une couche protectrice passivante de quelques micromètres d'épaisseur, constituée majoritairement d'oxyde TiO_2 , qui recouvre le métal.

HUANG montre que l'état de surface d'un fil en nickel-titane est plus rugueux qu'un fil en acier classique. Cependant, une surface plus rugueuse ne correspond pas à une perte d'ions plus importante même si les défauts de surface seront des sites privilégiés pour l'initiation de la corrosion.³³

IJIMA et coll.³⁴ ont étudié le rôle des défauts de surface sur le comportement des fils en nickel-titane face à la corrosion. Il ressort de leur étude que le fait de polir un fil sorti de son sachet commercial n'améliore pas sa résistance à la corrosion. La couche de TiO_2 , améliorant la résistance à la corrosion, est influencée par le procédé industriel de fabrication. Cependant, IJIMA et coll.³⁴ notent qu'en milieu acide (par adjonction d'acide lactique), cette couche est mise à mal et ne joue plus entièrement son rôle de protection.

RONDELLI et VICENTINI montrent que les fils en nickel-titane se comportent bien par rapport aux phénomènes de corrosion mais que dès que leur couche de protection est rompue, le phénomène s'accélère.²⁶

HSU et coll.³⁵ ont montré que l'alliage Ti6Al4V présente un comportement capacitif dans trois solutions biologiques : urine, sérum et liquide synovial (fluide d'articulation), en raison de la formation d'une couche d'oxydes.

- du milieu

- composition chimique (présence de fluor ou non)

L'effet des ions de fluor sur le comportement passif de l'alliage Ti6Al4V dans la solution de Ringer a été étudié par SCHMIDT et coll.³⁶. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) se décale vers des valeurs plus négatives lorsque des ions fluor sont ajoutés. Les courbes de polarisation obtenues présentent un comportement actif-passif qui change avec la présence des ions fluor.

- pH

Les métaux ou les alliages utilisés pour les dispositifs dentaires sont soumis aux conditions acides, chaudes et humides de la cavité buccale. Les variations de pH sont fréquentes dans la cavité buccale. Il est connu que l'acidité promeut la réaction cathodique. Ainsi, la consommation de boissons acides (soda) peut affecter nos dispositifs orthodontiques. Par exemple, la corrosion peut entraîner une perte de substance, une diminution des forces appliquées et même des fractures³⁷

HUANG a démontré que la salive artificielle acidifiée peut augmenter la rugosité de surface des arcs orthodontiques en NiTi et accélérer le processus de corrosion. La corrosion des alliages en NiTi provoque un relargage des ions nickel.³³

- température

BURSTEIN et coll. ont montré que la rupture de la passivation et la propagation des piqûres dans le titane dans la solution Ringer se produit avec l'augmentation de la température. ³⁸

- contraintes, chocs, frottements

L'utilisation du titane et de ses alliages en mécanique est parfois limitée par un très mauvais comportement en frottement, associé à une tendance marquée au grippage, une forte sensibilité à l'effet de rayure, à la fissuration et à l'usure. Aussi, les cas où la surface de l'alliage de titane n'est pas traitée sont bien souvent réservés aux applications ne requérant pas de propriétés tribologiques particulières ³⁹. C'est le cas des minivis (il n'y a pas de forces de frottement).

4. RAPPELS SUR LE PH BUCCAL

4.1. PH MOYEN DE LA SALIVE

La salive est une solution aqueuse, hypotonique, composée essentiellement :

- d'ions : Cl^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , phosphate inorganique.
- de protéines : enzymes, immunoglobulines, glycoprotéines, albumine, polypeptides, oligopeptides.
- de glucose et de composés nitrés.

Selon SZUSTAKIEWICZ et coll.²³, le pH salivaire normal varie selon le flux salivaire de 5,2 (faible flux) à 7,8 (pic de flux). Il existe diverses provenances des ions H^+ présents dans la salive, à savoir par sécrétion des glandes salivaires, par production des micro-organismes ou par ingestion alimentaire.

Pour FENOLL-PALOMARES et coll., le pH moyen de la salive non stimulé chez un patient sain est de 6,8, avec des variations allant de 5,9 à 7,5 ⁴⁰

4.2. PH MOYEN DES SODAS

D'après HOUSE et coll., la couche protectrice d'oxyde de titane TiO_2 se dégrade dès que le pH devient inférieur à 3 ⁴¹.

Or, d'après JAIN et coll.⁴², le pH des boissons gazeuses est plus bas que celui retrouvé dans les jus de fruits. Dans une étude réalisée en 2007, il a évalué le pH de 20 boissons rencontrées dans le commerce. Il est à noter que le pH le plus faible est celui du RC Cola avec un pH d'environ 2,38. Il faut aussi noter que les versions « light » ou « diet » ont des pH plus élevés, dû en grande partie à la concentration en sucre qui est diminuée.

La salive a la capacité de juguler des baisses rapides de pH par son pouvoir tampon et son renouvellement, si bien que le pH salivaire retrouve sa valeur initiale dans un délai assez bref d'environ 20 minutes ⁴³.

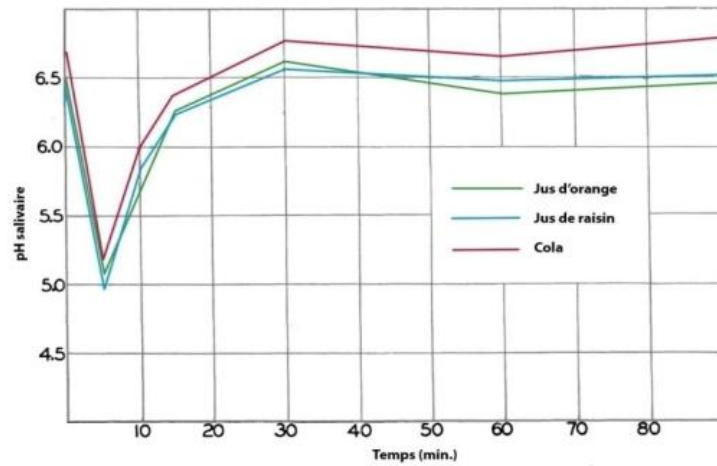


Figure 5 : Variations dans le temps du pH salivaire après ingestion d'une boisson acide, d'après HAGGARD⁴³

Tableau IV : Evaluation du pH de différentes boissons de type sodas⁴²

Boissons	pH
Cola	
Coke	2.525
Diet Coke	3.289
Pepsi	2.530
Diet Pepsi	3.031
Dr. Pepper	2.899
Diet Dr. Pepper	3.169
Cherry Coke	2.522
RC Colas	2.387
Mr. Pibb	2.902
Non Cola	
Mountain Dew	3.229
Diet Mountain Dew	3.365
Squirt	2.898
Surge	3.004
Slice Orange	3.059
Sprite	3.298
7 Up	3.202
Diet 7 Up	3.706
Thé glacé	
Lemon Brisk	2.868
Lemon Nestea	2.969
Root Beer	
Mug Root Beer	4.038
Control	
Tap Water	7.67

5. RAPPELS SUR LE FLUOR

5.1. INTERET DU FLUOR EN ORTHODONTIE

Si le fluor est utilisé depuis longtemps en carioprofylaxie, il a suscité de nombreuses controverses. Aujourd'hui, de nouvelles recommandations ont permis de clarifier son emploi et un consensus se dégage ⁴⁴. L'usage régulier quotidien du fluor à faible dose sous forme topique apparaît comme la mesure prophylactique la plus efficace pour faire diminuer l'incidence de la maladie carieuse ⁴⁵. Aussi, les recommandations sont-elles d'augmenter l'exposition au fluor topique chez les patients à risque carieux, en particulier avant et pendant un traitement d'orthopédie dentofaciale ^{44 45}. Sa présence dans l'environnement des dents limite la déminéralisation de l'émail par les acides bactériens et favorise la reminéralisation des lésions initiales grâce aux nombreuses interactions fluor-émail. Différentes voies d'application topiques peuvent être utilisées ; les applications individuelles réalisées par le patient comprennent les dentifrices, les solutions de rinçage ou les gommes à mâcher. Des applications professionnelles, gels, vernis fluorés ou pâtes prophylactiques peuvent aussi être utilisées.

L'utilisation individuelle biquotidienne d'un dentifrice à 1500 ppm et quotidienne d'une solution fluorée à 0,05 % constituent les recommandations actuelles pour les patients porteurs de dispositifs d'orthopédie dento-faciale ^{46, 47}.

5.2. EFFETS DES FLUORURES SUR LE TITANE ET SES ALLIAGES

Dans le domaine odontologique, de nombreux auteurs ont démontré que la faculté de résistance à la corrosion du titane pur ou allié pouvait être fortement compromise dans des milieux acides contenant des fluorures ⁴⁸. De telles conditions ne sont pas retrouvées à l'état normal dans l'environnement buccal mais on utilise fréquemment, dans le cadre de la prophylaxie de la carie dentaire, des médications topiques fluorées à pH acide. En effet, les bains de bouche et gels à usage bucco-dentaire peuvent contenir entre 200 et 10000 ppm de fluorures, avec un pH allant de 3,5 à 7.

L'acide fluorhydrique a un effet négatif sur le titane et ses alliages. Il détruit la couche d'oxyde protectrice à leur surface. La couche d'oxyde de titane réagit avec le fluor selon les réactions suivantes ⁴⁹:



HF réagit avec la couche d'oxyde



6. RAPPELS SUR LA BIOCOMPATIBILITE

La biocompatibilité est définie « comme l'aptitude d'un biomatériau à remplir pleinement la fonction pour laquelle il a été conçu et développé (notion de biofonctionnalité), sans porter atteinte à la vitalité du milieu biologique dans lequel il est inséré (notion de biosécurité) »

WIDU et coll. définissent un matériel comme biocompatible s'il n'a pas d'influence biologique négative sur son environnement, c'est-à-dire n'entraînant pas de réactions toxiques, allergiques, ou carcinogéniques. De plus, les propriétés physiques du matériel ne doivent pas être altérées une fois mis en condition in vivo.⁵⁰

La biodégradation correspond à la dégradation des caractéristiques d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve.

La biocompatibilité tient compte des conséquences biologiques locales et générales, immédiates et différées, réversibles et définitives, à court, moyen et long terme.

6.1. INFLUENCE DE LA CORROSION DES MINIVIS SUR LA BIOCOMPATIBILITE

Il a été prouvé que de petits courants galvaniques associés à un environnement corrosif sont continuellement présents dans la cavité orale.

D'après SZUSTAKIEWICZ et coll., il existe un effet bactéricide du TiO_2 sur le *Streptococcus mutans* et sur *Porphyromonas Gingivalis*.²³

D'après une étude THOMPSON et PULEO, il existe un effet sérieusement délétère des ions Ti^{4+} et Al^{3+} sur les cultures de cellules BMC (Bone marrow stromal cells, cellules stromales de la moelle osseuse). En effet, ils influent sur leur différenciation en ostéoblastes matures. Ainsi, si les effets observés in vitro correspondent aux effets in vivo, les ions relargués par des implants en Ti6Al4V peuvent diminuer le dépôt d'os. Ainsi, les ions peuvent contribuer à l'échec implantaire.¹⁹

6.2. INFLUENCE DU TITANE, DE L'ALUMINIUM ET DU VANADIUM SUR LA SANTE

6.2.1. LE TITANE

La résistance à la corrosion d'un mini-implant diminue quand l'alliage est usé, favorisant le relargage d'ions, ce qui a été associé à des ostéolyses, des réactions allergiques cutanées, des lésions du foie, de la cytotoxicité, des hypersensibilités et des carcinogénèses.⁵¹

Le titane est un élément « non essentiel ». Aucune activité enzymatique n'utilise le titane comme co-facteur. Il n'y a pas de contrôle homéostatique du titane et celui-ci n'est pas détecté dans les tissus d'un nouveau né.

Il n'y a pas de réaction systémique ou locale au titane prouvée. Le titane est vu comme un métal inerte. Cependant, certaines études ont identifié une certaine toxicité hématologique et métabolique du titane. Celle-ci concernerait la prolifération fibroblastique, l'ostéolyse péri-implantaire, la diminution du nombre et de l'activité des ostéoclastes, macrophages et leucocytes.⁵²

6.2.2. L'ALUMINIUM

L'Aluminium, métal « non essentiel », est considéré comme non toxique quand il est ingéré car il est très peu absorbé à travers la barrière gastro-intestinale. Cependant, si la barrière est contournée, l'aluminium peut devenir toxique. Les ions aluminium affectent la prolifération ostéoblastique, la différenciation et l'activité métabolique. Certains effets de l'accumulation d'aluminium dans le corps humain sont l'encéphalopathie, la maladie d'Alzheimer, l'ostéomalacie, la granulomatose pulmonaire et la fibrose.⁵²

6.2.3. LE VANADIUM

Le vanadium est un oligoélément et un composant essentiel appartenant à la plupart des cellules des mammifères.⁵³

La source la plus importante de vanadium est la nourriture. Mais même si le vanadium est un oligoélément, il n'a pas de fonction biologique identifiée⁵⁴.

Les actions pharmacologiques et physiologiques du vanadium ont été étudiées, notamment pour le traitement du diabète du fait de ses propriétés insulino-sensibilisante⁵⁴.

Lorsqu'il est absorbé en grande quantité, cet élément peut avoir des effets toxiques aigus et chroniques⁵⁴.

Le vanadium peut être cytotoxique pour les macrophages et les fibroblastes.^{51,55}

Il peut se lier à différentes protéines ferriques (ferritine et transferrine), ce qui entraîne l'accumulation du vanadium dans tout le corps, provoque des réactions locales et systémiques, et inhibe la prolifération cellulaire⁵⁵. Des lésions du foie ont été observées dans des études animales. Le vanadium s'accumule préférentiellement dans le foie, les reins, les os et la moelle⁵⁴. Des études sur des souris montrent qu'après injection de vanadium, les taux les plus élevés se situent dans les reins⁵⁵. La voie d'élimination du vanadium injecté chez les humains est principalement urinaire.

La limite entre le niveau toxique et le niveau normal d'ions métalliques dans le corps est encore inconnue. The National Academy of Sciences pense que le niveau maximal tolérable d'Al et V chez le lapin est de 200 et 10 ppm, respectivement. Il n'y a pas de maximum tolérable pour le Ti car aucune preuve de toxicité orale n'a été démontrée.⁵²

L'apport alimentaire d'un élément varie considérablement en fonction des différentes habitudes alimentaires et de la localisation géographique. De grands écarts peuvent apparaître si l'on considère tous les facteurs.

Chez les humains, la quantité journalière de Ti, Al et V relarguée est de 0.7, 5.7, et 1.8 mg respectivement. La quantité d'éléments relarguée par les mini-implants orthodontiques semble être bien moindre que les quantités provenant des boissons et des aliments.⁵⁶

7. PROTOCOLE

Le col des minivis est réputé fragile. L'objectif de cette étude est de caractériser l'état de surface du col des minivis RMO®, leur dureté, et leur comportement électrochimique dans différents milieux salivaires.

7.1. MATERIEL

7.1.1. LES MINIVIS

Les minivis (référence G00212) utilisées proviennent du fournisseur RMO®.

Elles sont en alliage titane (Ti6Al4V) de diamètre 1,4mm et de longueur 8mm (Dual Top Cross Top Tad). La tête de vis présente une forme de croix de .022 inches, ainsi qu'un trou de 0,70 mm de diamètre au niveau du col.



Figure 6 : Vue de la minivis RMO®, référence G00212

7.1.2. LA SALIVE ARTIFICIELLE

D'après LEUNG et DARVELL, la première salive artificielle a été mise au point par SOUDER et SWEENEY en 1931 ⁵⁷. Depuis, on recense plus de 60 formules différentes de salives artificielles dans la littérature ⁵⁸.

La salive SAGF a été proposée par GAL et coll. ⁵⁸. Celle-ci présente un intérêt car elle a été conçue spécifiquement en vue d'essais de corrosion.

Les protéines sont délibérément absentes de la salive 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.

La salive artificielle SAGF apparaît comme la salive la plus proche de la salive physiologique tout en étant stable dans le temps ⁵⁸.

C'est celle-ci qui est retenue.

7.2. METHODE

7.2.1. CARACTERISATION DES MINIVIS

7.2.1.1. OBSERVATION DE SURFACE A LA LOUPE BINOCCULAIRE

Après avoir été nettoyées à l'éthanol, les minivis ont été observées au moyen d'une loupe binoculaire numérique ZEISS® Stemi 2000C équipée d'une caméra ZEISS® AxioCam ICc 1, avec un grossissement x10, x25, ainsi qu'un grossissement x50 pour les zones remarquables. Le logiciel d'analyse des images est Axiovision® Release 4.7.1.

7.2.1.2. OBSERVATION DE SURFACE AU MICROSCOPE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Elle permet une analyse qualitative et une analyse semi-quantitative des échantillons. Différents aspects peuvent être étudiés selon la nature du signal analysé émis par l'échantillon tel que le contraste topographique (électrons secondaires), le contraste chimique et cristallographique (électrons rétrodiffusés) et la composition chimique.

Une minivis neuve a été tirée au hasard parmi les minivis mises à disposition par RMO®, puis découpée avec une scie circulaire munie d'un disque diamanté. Une tranche de minivis dans sa longueur est obtenue.

Le fragment est ensuite enrobé dans de la résine époxy autopolymérisable. Une fois la résine durcie, l'échantillon est poli jusqu'à l'obtention d'un poli miroir.

Puis, l'échantillon est étudié au Microscope Electronique à Balayage.



Figure 7 : Echantillon de minivis avant passage au MEB

Avant l'analyse au MEB, une couche de métallisation (carbone pulvérisé) est déposée sur l'échantillon afin de permettre aux électrons de se disperser. La surface est ainsi plus conductrice, afin de ne pas entraîner d'artefacts lors des mesures.

Les échantillons sont passés au microscope électronique à balayage au LEM3 (Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux) du CNRS de Metz.

La tension d'accélération est de 15 keV et le grossissement est de 1000.

Le microscope électronique à balayage permet une analyse qualitative (figure 8) et une analyse semi-quantitative des échantillons.

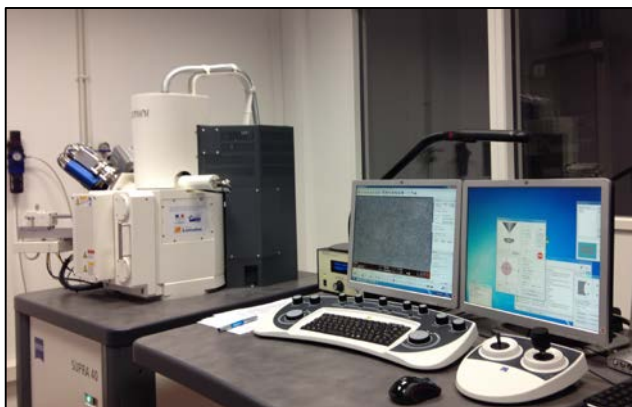


Figure 8 : Microscope électronique à balayage du laboratoire LEM3 du CNRS de Metz

7.2.2. ETUDE DE DURETE

Cinq minivis sont utilisées afin d'étudier la dureté de l'alliage constitutif.

Le microduromètre est de marque BUEHLER®, modèle Micromet 5104 (Figure 11) de l'IJL de Vandoeuvre-lès-Nancy (Institut Jean LAMOUR UMR CNRS 7198). Il permet de mesurer la microdureté Vickers, grâce à une pyramide diamantée qui est imprimée dans le matériau à évaluer. On obtient ainsi une empreinte de forme carrée dont on peut mesurer les diagonales. La microdureté Vickers est déterminée à partir de la longueur de la diagonale et de la charge appliquée à la pyramide

La vis est placée sur le support.

La charge appliquée sur le col de la vis est de 1kg pendant 10 secondes.



Figure 9 : Minivis placée sur le support

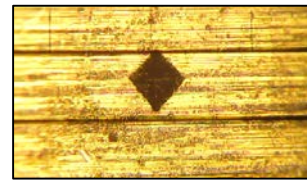


Figure 10 : Trace d'indentation Vickers dans la minivis RMO®



Figure 11 : Duromètre BUEHLER® Micromet 5104 de l'IJL de Vandoeuvre-lès-Nancy

7.2.3. ELECTROCHIMIE

7.2.3.1. ELABORATION DE LA SALIVE ARTIFICIELLE

La salive artificielle SAGF utilisée respecte la composition suivante ⁵⁸:

Tableau V : Tableau de composition de la salive artificielle SAGF de GAL ⁵⁸

Composition	Concentration mg.l ⁻¹	Composition	Concentration mg.l ⁻¹
NaCl	125.6	Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O	763.2
KCl	963.9	NH ₄ Cl	178
KSCN	189.2	CaCl ₂ , 2H ₂ O	227.8
KH ₂ PO ₄	654.5	NaHCO ₃	630.8
Urée	200	pH=6.8	

Les différents éléments sont pesés individuellement grâce à une balance de précision, puis ajoutés à l'eau distillée dans un bécher de 125 millilitres contenant un agitateur.

Le pH de la salive SAGF est de 6,8.

La salive acidifiée (pH 2,52) est obtenue à partir de salive SAGF et d'acide chlorhydrique.

Lors de l'adjonction de l'acide, un pH-mètre (PHM 210 de Meterlab™) muni d'une électrode de Chlorure de Potassium (KCl) saturée (Radiometer Analytical™) permet de vérifier l'abaissement du pH.

La salive fluorée est préparée à partir de la salive SAGF à laquelle sont ajoutés 400 ppm de fluor soit 0,121mg de fluorure de potassium (KF)

7.2.3.2. ELABORATION DES ECHANTILLONS

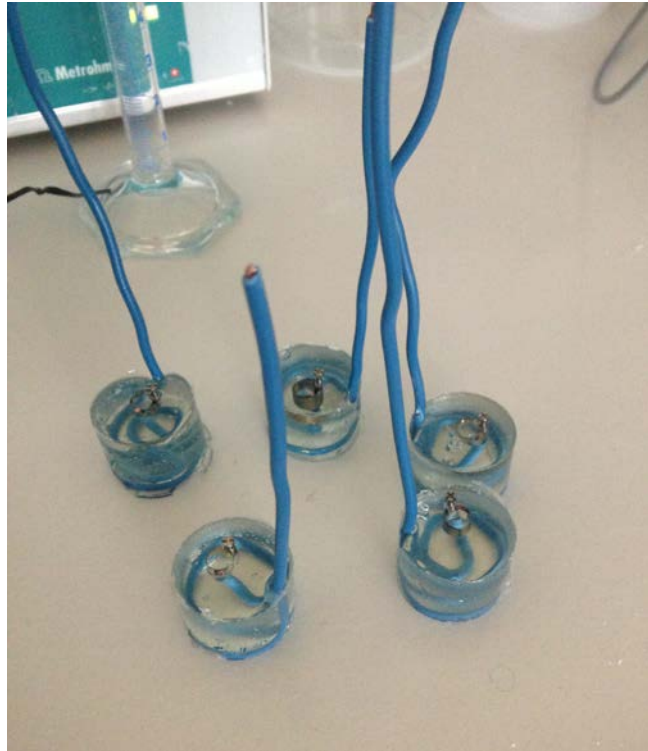


Figure 12: Echantillon de minivis

Chaque minivis a été mise en contact avec un fil de cuivre couvert de plastique. La vis est ensuite incorporée dans une résine froide (Araldite CY230 + le Renforceur HY956 d'Escil, Chassieu, France) jusqu'à son col pour entièrement couvrir la jonction entre le fil et la vis. Les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans de l'éthanol pendant 3 minutes pour éliminer une possible contamination.

La surface de vis en contact avec l'électrolyte est de 33,07 mm².

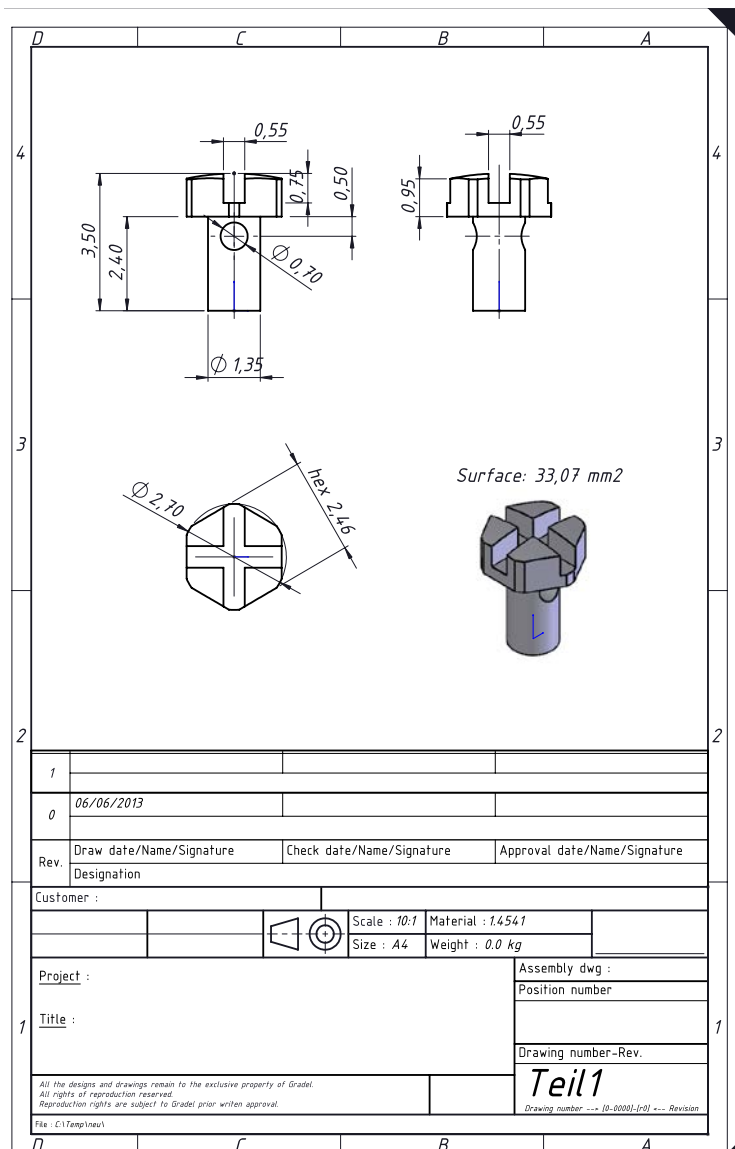


Figure 13 : Dessin de la tête de vis et de son col (avec la courtoisie de M. HAUX)

7.2.3.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES VIS

On utilise une cellule électrochimique composée de plusieurs éléments ⁵⁰:

- Une électrode de travail 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
- Une contre électrode : une électrode de platine
- Une électrode de référence : électrode saturée au calomel (SCE). Le potentiel de cette électrode est constant. Elle est connectée à la cellule de mesure par un pont salin.
- La salive artificielle. Sa teneur en oxygène résulte de son exposition à l'air du laboratoire à 37°C, avant et pendant les essais afin de mettre l'alliage dans les mêmes conditions que celles rencontrées en bouche. La température de la salive est maintenue à 37+/- 1°C par un flux externe de liquide chaud généré par Julabo F32 (Julabo, Seelbach, Germany). Un thermomètre plongé directement dans la cellule d'analyse permet de contrôler la température pendant toute la durée de l'expérimentation.

Un potentiostat ainsi qu'un ordinateur complètent le système et permettent l'enregistrement des données. Le matériel a été mis à disposition par l'IJL de Vandoeuvre-lès-Nancy (Institut Jean LAMOUR UMR CNRS 7198).

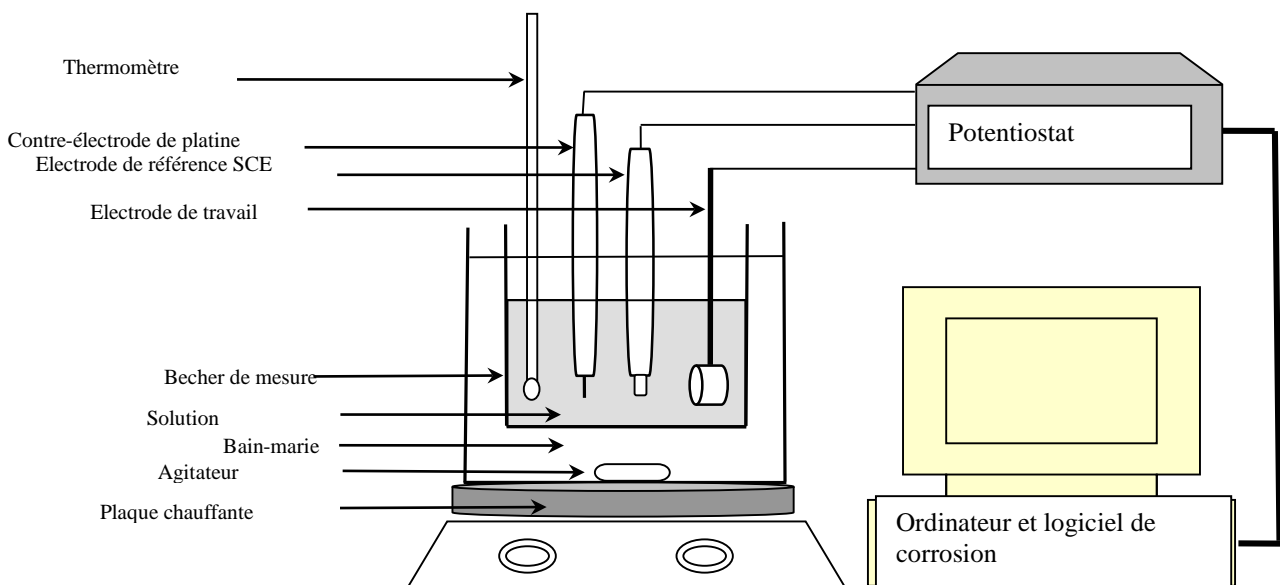
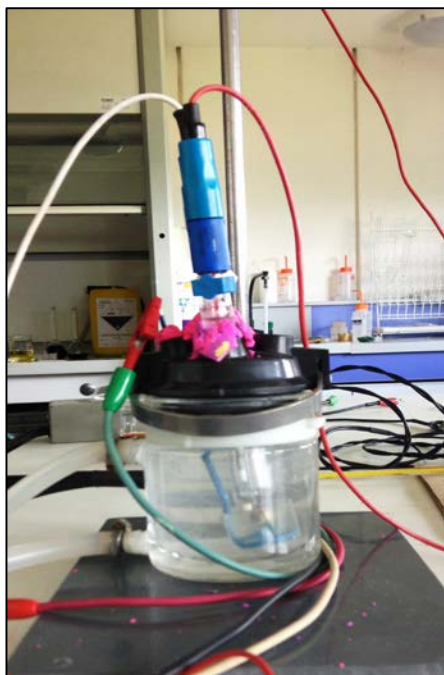
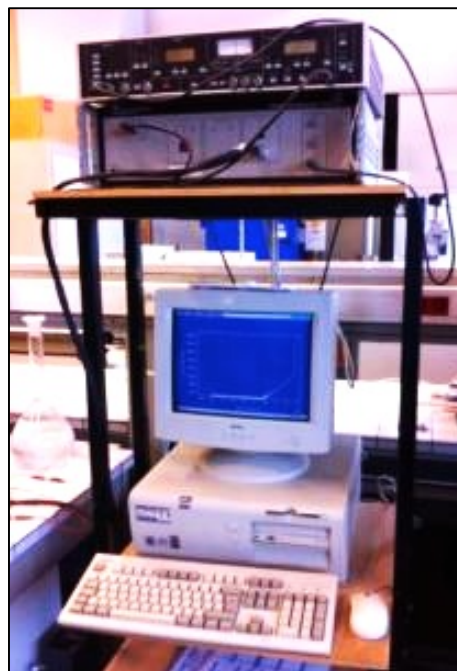


Figure 14 : Schéma du montage électrochimique et de l'électrode de travail



a) Cellule électrochimique



b) Potentiostat et ordinateur



c) Electrode de travail, électrode de platine et contre électrode dans la cellule

Figure 15 : Description du montage électrochimique réalisé à la Faculté des Sciences et Technologie de l'université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy

7.2.3.3.1. MESURE DU POTENTIEL DE CORROSION

Le potentiel de repos (E_{corr}) est le potentiel de référence.

C'est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif.

Cette manipulation permet d'obtenir la courbe potentiel-temps ($E=f(t)$) qui renseigne sur les changements se produisant à la surface de l'électrode.

Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. Quatre situations peuvent se produire:

-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. Ce comportement traduit généralement une évolution favorable.

-Le potentiel diminue puis se stabilise (courbe b). Il peut s'agir de 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 de passivation préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant 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 piqûre.

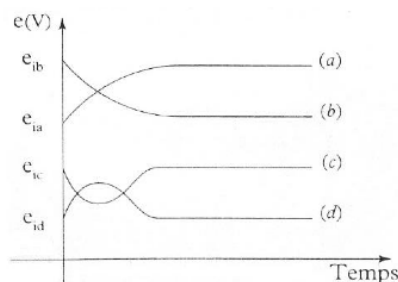


Figure 16: Variation du potentiel de corrosion avec le temps ²⁴

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

La valeur de E et ses variations dans le temps donne les informations sur l'état électrochimique de l'alliage (état actif ou état passif) et permet l'identification de l'espèce oxydante réactive quand plusieurs espèces oxydantes sont présentes ensemble dans l'électrolyte (qui est l'anode, qui est la cathode).

7.2.3.3.2. TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL ET
DETERMINATION DE L'APTITUDE A LA PASSIVATION OU A LA
PIQURATION DU MATERIAU (POLARISATION CYCLIQUE)

La courbe de polarisation cyclique permet une connaissance plus complète du comportement électrochimique des alliages puisque les potentiels des alliages oxydés ou ré-oxydés sont révélés. La partie décroissante du potentiel permet aux chercheurs de déterminer si la passivation qui s'est produite est stable (protection de l'alliage) ou pas (la chute dans l'état actif et la corrosion), avec éventuellement obtention d'un nouveau potentiel de corrosion plus haut que le premier.

STEINMETZ et RAPIN expliquent que les phénomènes de corrosion aqueuse des alliages dentaires peuvent être étudiés *in-vitro* à partir des méthodes de la détermination des cinétiques de corrosion par les méthodes stationnaires classiques telles que la méthode des droites de TAFEL. Elle permet la détermination des courants et potentiels de corrosion.⁶⁰

Ces méthodes s'appuient sur le calcul du courant global circulant dans un système de corrosion donné qui découle de la sommation des courants anodiques et cathodiques partiels du système, eux même dérivés de la relation Butler Volmer :

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

où I_{corr} et E_{corr} sont respectivement le courant (plus exactement la densité de courant en nA/cm²) et le potentiel de corrosion, β_a et β_c les coefficients de Tafel anodiques et cathodiques.

- 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 déduite de la connaissance des droites de Tafel relatives à ces réactions. Les tronçons rectilignes de la courbe $\text{Log}(I)=f(E)$ sont extrapolés (Figure 17) jusqu'à leur point d'intersection: l'abscisse de ce point d'intersection sera le potentiel de corrosion E_{corr} et l'ordonnée correspondante, le logarithme du courant de corrosion I_{corr} . La mesure des pentes des droites de Tafel fournit les valeurs des constantes β_a et β_c , qui renseignent sur les réactions électrochimiques anodique et cathodique mises en jeu dans le processus de corrosion.⁶¹

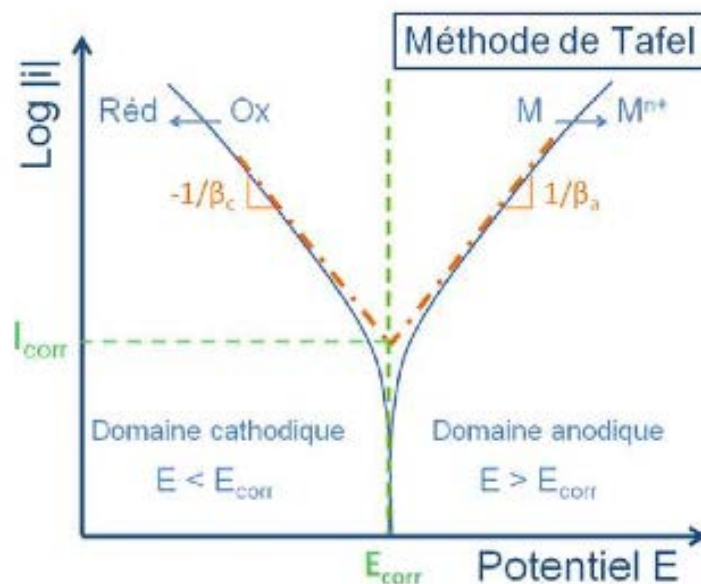


Figure 17 : Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droite de Tafel²⁴

7.3. RESULTATS

7.3.1. CARACTERISATION DES MINIVIS

7.3.1.1. OBSERVATION A LA LOUPE BINOCCULAIRE

Les minivis ont été examinées au microscope optique pour une mise en évidence de leur état de surface avant et après utilisation. Cette observation a été réalisée au niveau du col de la minivis sous trois objectifs (x10, x25, x50). Ces agrandissements ont permis de mettre en évidence les différentes modifications de la surface des vis.

7.3.1.1.1. MINIVIS NEUVE

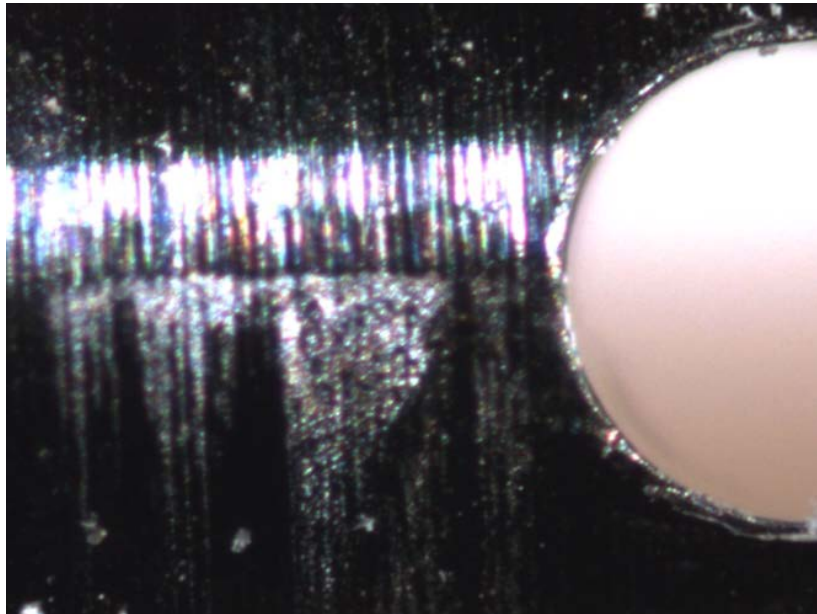


Figure 18 : Image de microscope optique de la minivis de contrôle, agrandissement 50x

Malgré l'aspect lisse à l'œil nu, la minivis de contrôle présente des défauts d'usinage et de polissage sous forme de rayures qui peuvent constituer des sites préférentiels pour des attaques électrochimiques.

7.3.1.1.2. OBSERVATION DE MINIVIS UTILISEES

Tous les spécimens présentent une perte de brillance et de finition du matériau donnant une surface d'aspect sali.

7.3.1.1.2.1. MINIVIS UTILISEE EN SALIVE ACIDIFIEE

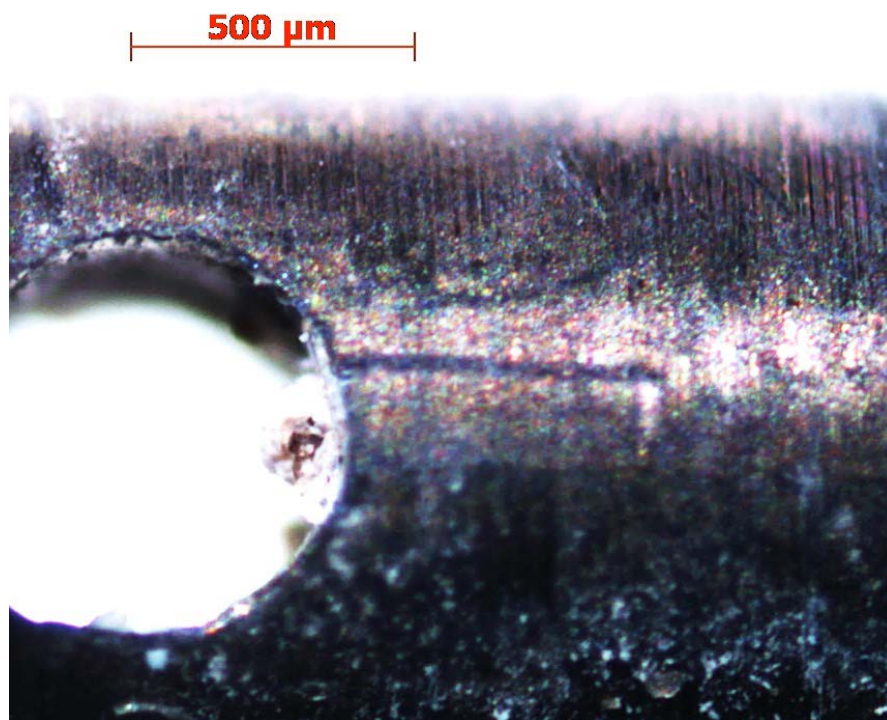


Figure 19 : Image de microscope optique d'une minivis immergée en milieu acide.

La minivis a été trempée pendant 8 jours dans la salive artificielle acidifiée à pH 2,52. On observe un ternissement de la surface, ainsi que la présence de dépôts. Au grossissement 50x, on ne distingue pas de phénomène de corrosion par piqûration ou crevasse.

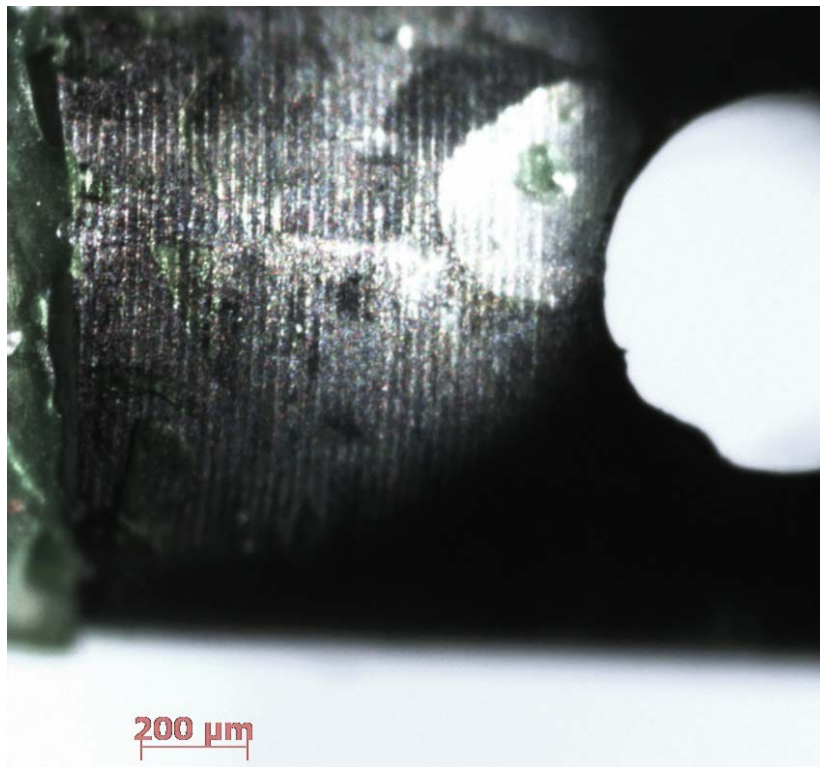


Figure 20 : Image de microscope optique d'une minivis immergée en bain de bouche fluoré.

La minivis a été trempée pendant 8 jours dans le bain de bouche à 400 ppm de fluor. On observe un ternissement de la surface. Au grossissement 50x, on ne distingue pas de phénomène de corrosion par piqûration ou crevasse.

7.3.1.2. OBSERVATION DE SURFACE AU MICROSCOPE A BALAYAGE

Le spectromètre de dispersion d'énergie couplé au microscope électronique à balayage analyse les éléments présents dans les échantillons.

Tableau VI : Analyse de la composition de la minivis RMO® au microscope électronique à balayage

Minivis RMO®	Eléments				
	Ti	Al	V	Fe	Si
Pourcentage massique	91,47	5,57	2,75	0,16	0,09
Pourcentage atomique	87,80	9,48	2,49	0,13	0,14

Les résultats de l'analyse quantitative obtenus au MEB et exprimés en pourcentages massique et atomique sont présentés dans le tableau 6.

Il est à noter que des traces de silice et de fer sont retrouvées.

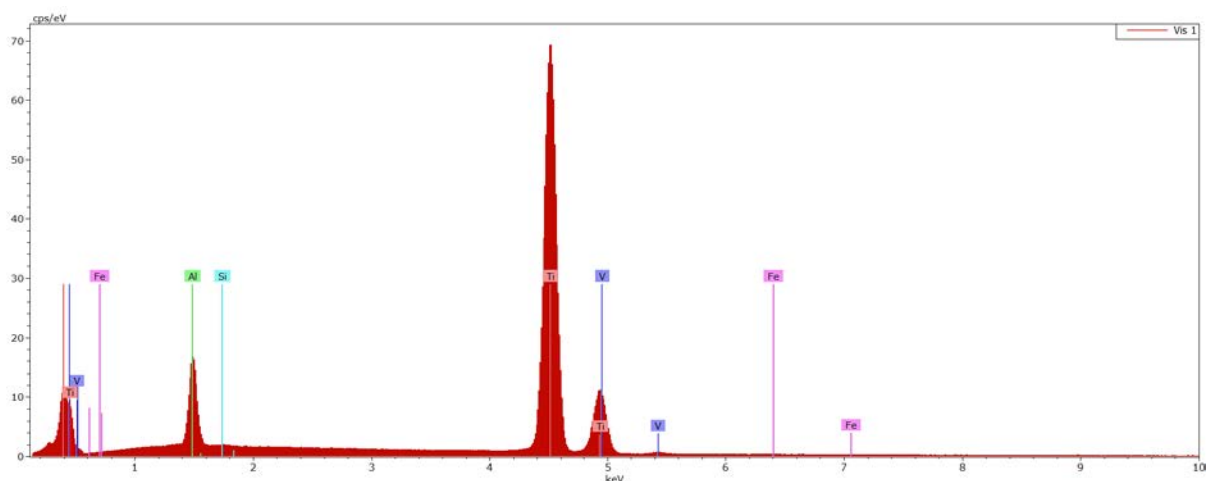


Figure 21 : Eléments détectés dans la minivis au niveau du col.

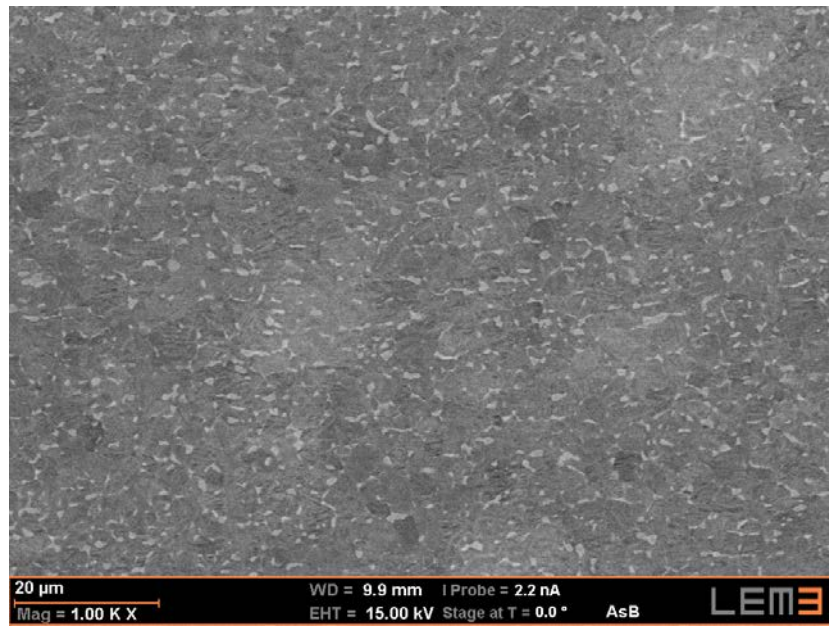


Figure 22 : Micrographie du col de la minivis neuve

On observe des petites particules de titane bêta (approximativement 1 micron) dans une matrice de titane alpha.

7.3.2. ESSAI DE DURETE

Les essais de dureté ont été réalisés sur le col de 4 minivis neuves et d'une minivis utilisée en salive acidifiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 7. (Hv : Hardness Vickers)

Tableau VII : Mesure de la dureté des minivis RMO®

	Microdureté Vickers des minivis			
	Valeur 1	Valeur 2	Valeur 3	Moyenne
Vis neuve 1	322	328	309	320
Vis neuve 2	341	339	335	338
Vis neuve 3	319	327	322	323
Vis neuve 4	333	344	335	338
Vis utilisée	341			

On observe une homogénéité pour les valeurs de dureté des vis neuves entre elles.

Tableau VIII : Mesure de la dureté des minivis RMO® avant/après

Groupe	Dureté (HV)
Neuves (moyenne générale)	330
Utilisée	341

Les indentations pyramidales sur les surfaces neuves et la surface utilisée montrent une taille similaire. La dureté ne varie pas avec l'immersion.

Les légères variations obtenues peuvent être dues au fait que l'indentation ne se fait pas sur une surface plane.

7.3.3. RESULTAT DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Le comportement électrochimique d'un type de minivis en Ti6Al4V est étudié en salive acidifiée et en salive fluorée de synthèse en utilisant :

-Un suivi de potentiel : enregistrement du potentiel pendant 24H.

-Une polarisation cyclique enregistrement de l'intensité en fonction du potentiel.

7.3.3.1. EVOLUTION DU POTENTIEL PAR RAPPORT AU TEMPS

En salive artificielle neutre, le potentiel de corrosion croît rapidement puis se stabilise à un potentiel de -290 mV/ESC. Ceci traduit la formation d'une couche passive à la surface de la vis.

En salive acidifiée, le comportement est similaire à celui en salive neutre, le potentiel de corrosion croît avec la durée d'immersion puis se stabilise à un potentiel de -299 mV/ESC (figure 24). Ceci traduit la formation d'une couche passive à la surface de la vis.

En salive fluorée, le potentiel de corrosion se stabilise à -260 mV.

Les résultats dans la salive fluorée sont plus bruités.

Ecorr est plus élevé dans la salive fluorée, ce qui indique que la vis a un meilleur comportement que dans la salive acidifiée. La couche de passivation a plus de mal à se former mais elle pourrait être plus épaisse.

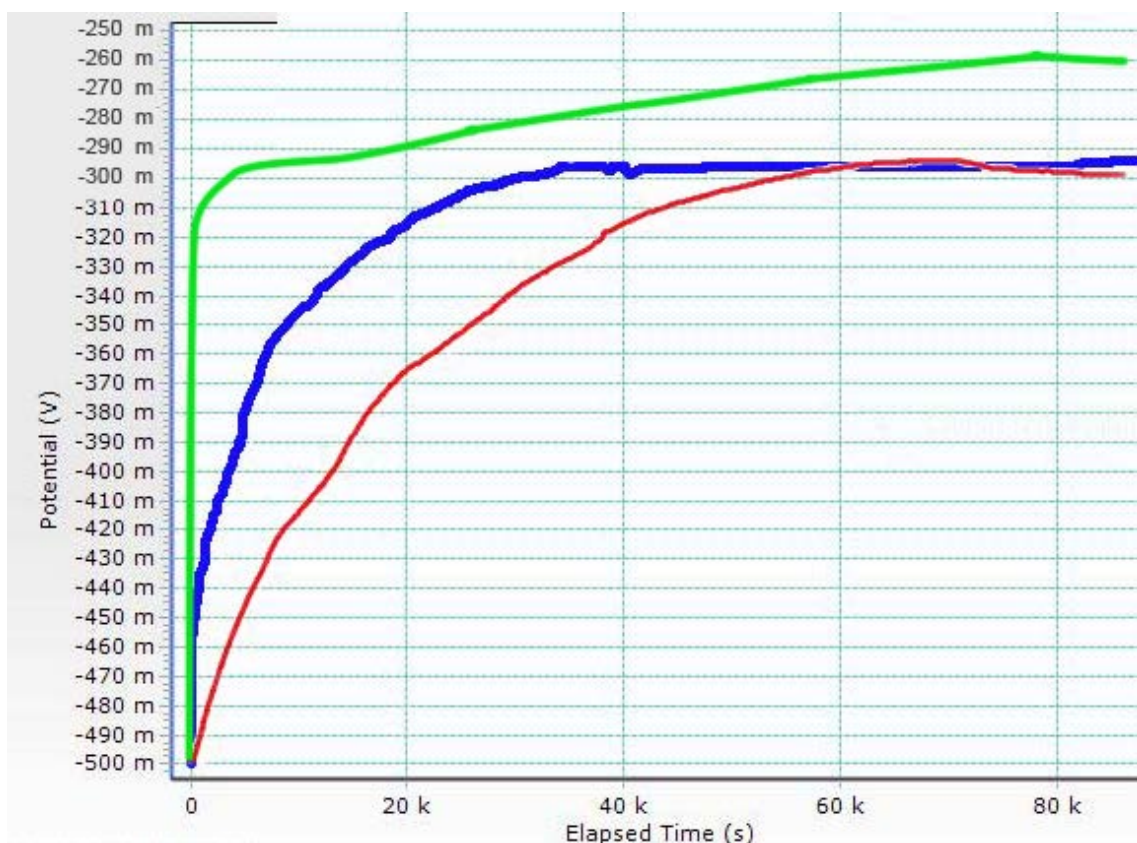


Figure 23 : Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps en salive neutre (bleue), en salive acidifiée (rouge) et en salive fluorée 400 ppm (vert)

7.3.3.2. EVOLUTION DE L'INTENSITE EN FONCTION DU POTENTIEL (POLARISATION CYCLIQUE)

Le potentiel augmente d'E -250 mV jusqu'à 1900 mV à la vitesse de 1 mV / seconde. Puis le potentiel diminue jusqu'à la valeur initiale (E-250 mV); les courbes de polarisation sont obtenues après une durée d'immersion de 72 minutes dans la salive neutre, la salive acidifiée et dans la salive fluorée. Le résultat obtenu est alors généralement représenté par la variation du potentiel en fonction du courant appliqué dans un repère linéaire, c'est-à-dire en traçant la courbe $I=f(E)$. Pour comparer les différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondant à une surface de 1 cm². Les valeurs doivent être divisées par 0,33 afin de se rapporter à la surface étudiée de la minivis.

La courbe de polarisation cyclique du titane, indique une passivation spontanée. Le comportement est typique de celui d'un matériau passif, avec un large domaine de passivation. Les fluctuations observées correspondent à un entretien continu (formation /dissolution) de la couche passive.

Le film passif est très stable. Les courants sont très faibles (de l'ordre du picoampère).

7.3.3.2.1. EN MILIEU NEUTRE

Dans un premier temps, l'alliage subit une dissolution rapide qui se traduit par une pente accrue jusqu'au potentiel de corrosion de -112 mV/SCE . Le courant de corrosion (I_{corr}), déterminé par la méthode des droites de TAFEL, dans la salive acidifiée présente des valeurs faibles, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ (figure 28) traduisant une vitesse de corrosion faible.

Ensuite l'alliage se passive rapidement. Le palier de passivation débute aux environs de 500 mV , et la densité de courant de passivation est de l'ordre de 10^{-6} A/cm^2 . Enfin, on distingue une hystérésis avec un potentiel de l'ordre de -136 mV/SCE et une faible densité de courant de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. Ce résultat montre la grande stabilité du film d'oxyde.

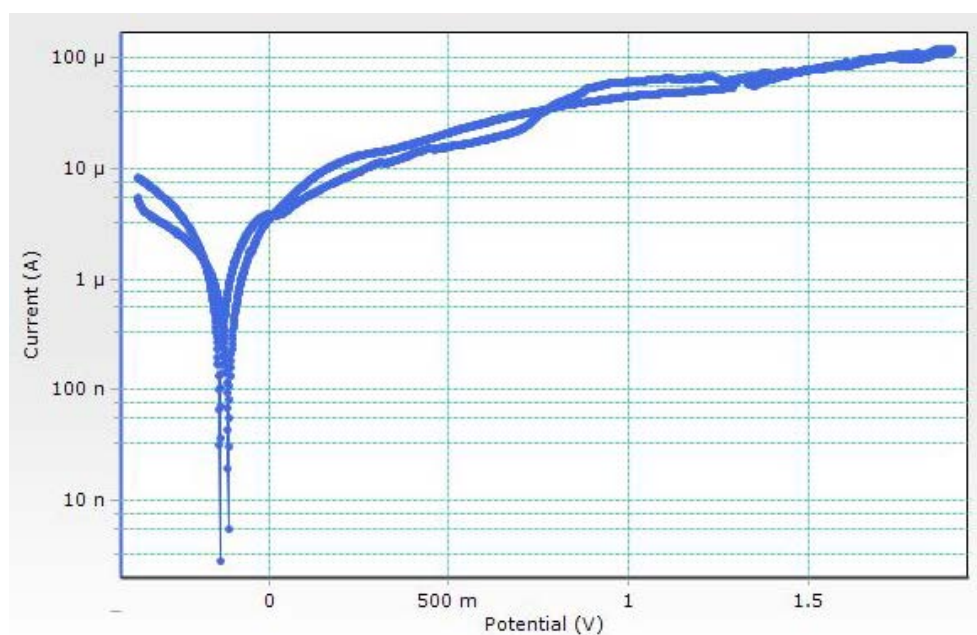


Figure 24 : Suivi de l'intensité (I_{corr}) en fonction du potentiel en salive neutre

7.3.3.2.2. EN MILIEU ACIDIFIE

Dans un premier temps, l'alliage subit une dissolution rapide se traduisant par une pente raide jusqu'au potentiel de corrosion de -175 mV/SCE . I_{corr} , déterminé par la méthode des droites de TAFEL, dans la salive acidifiée présente des valeurs faibles, de l'ordre de 10^{-12} A/cm^2 (figure 28) traduisant une vitesse de corrosion faible. Les valeurs sont tellement faibles qu'elles sont à la limite des capacités d'enregistrement du potentiostat ce qui explique les artéfacts (figure 26). Ensuite l'alliage se passive rapidement. Le palier de passivation débute aux environs de 800 mV , et la densité de courant de passivation de l'ordre de 10^{-6} A/cm^2 . Enfin, la courbe montre une hystérésis avec augmentation du potentiel de l'ordre de 800 mV /SCE et une faible densité de courant de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9} \text{ A/ cm}^2$. Ce résultat montre la grande stabilité du film d'oxyde.

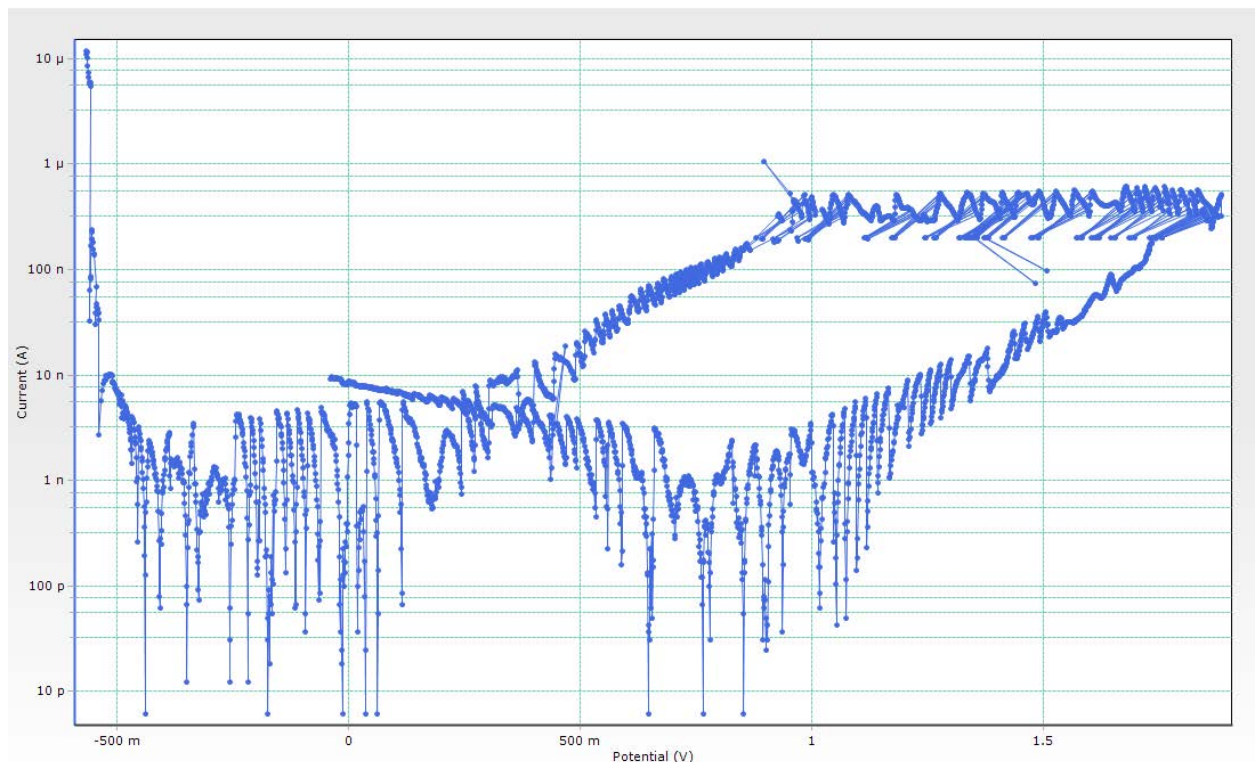


Figure 25 : Suivi de l'intensité (I_{corr}) en fonction du potentiel en salive acidifiée

7.3.3.2.3. EN MILIEU FLUORE

L'alliage subit une dissolution rapide qui se traduit par une pente accrue jusqu'au potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -621 \text{ mV/SCE}$). Par l'extrapolation des droites de TAFEL, I_{corr} est de 7 nA/cm^2 . Le palier de passivation débute aux environs de 1 V , et la densité de courant de passivation de l'ordre de $3,5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. Enfin, on distingue une hystérésis avec une augmentation de potentiel de l'ordre de 178 mV/SCE et une faible densité de courant de l'ordre de $0,3 \text{ nA/cm}^2$. Ce résultat montre la grande stabilité du film d'oxyde. (Figure 27)

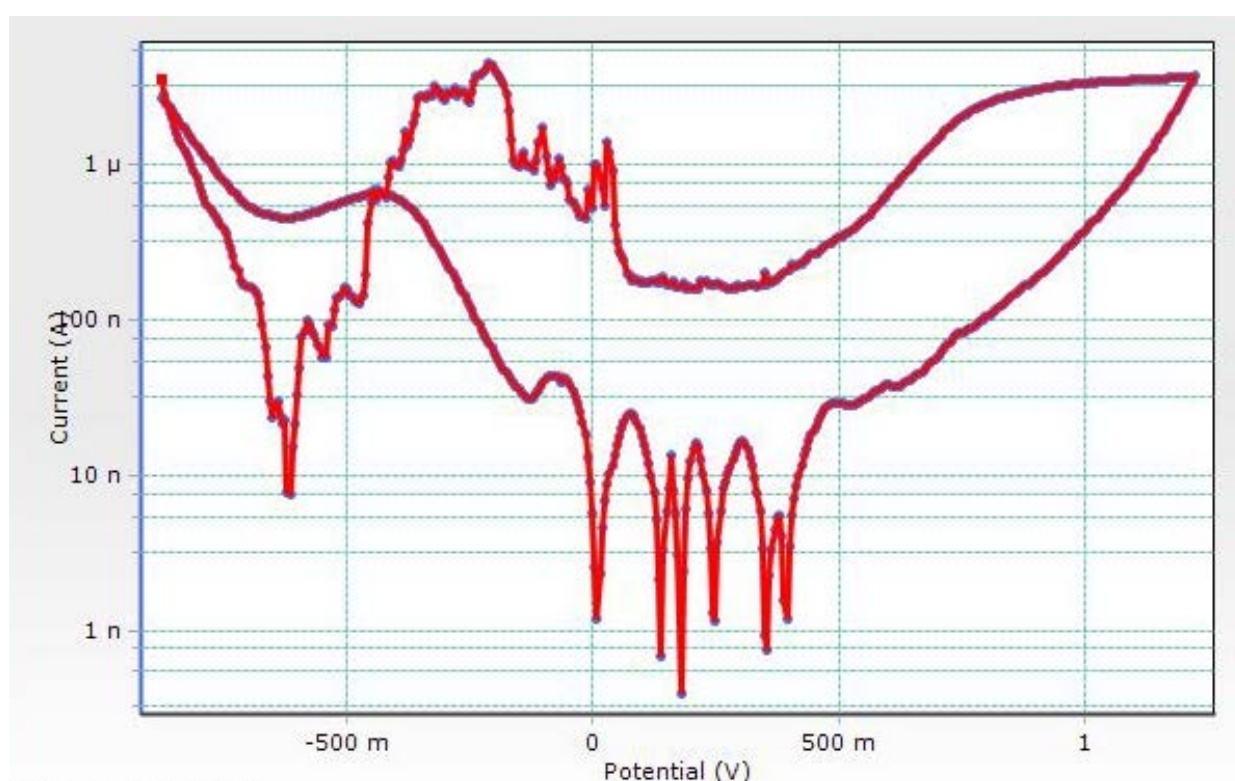


Figure 26: Suivi de l'intensité (I_{corr}) en fonction du potentiel en salive fluorée

Tableau IX : Résultats de la polarisation cyclique dans les différentes salives

Salive	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Courant de corrosion (A/cm^2)
Salive neutre	-112	$5,44 \cdot 10^{-9}$
Salive acidifiée	-175	10^{-12}
Salive fluorée	-621	$7 \cdot 10^{-9}$

8. DISCUSSION

8.1. OBSERVATION A LA LOUPE BINOCCULAIRE

SEBBAR et coll ⁶² ont observé les minivis (Dual Top Anchor System) sous microscopie optique.

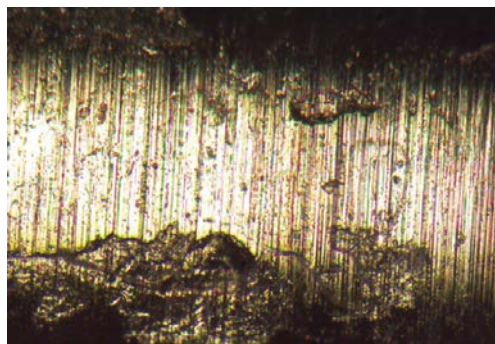


Figure 27 : minivis de contrôle, agrandissement x10. ⁶²

La minivis neuve de l'étude de SEBBAR et coll. présente un état de surface plus tourmenté que la minivis étudiée. Dans les 2 études, les spécimens montrent une perte de brillance et de finition du matériau. Sur les minivis déposées, SEBBAR et coll. observent des attaques corrosives sous formes de piqûrations et de crevasses, principalement au niveau des défauts d'usinage. Les minivis mises en bouche présentent un élargissement des rayures par l'attaque corrosive. La corrosion localisée par piqûration est la forme de corrosion la plus fréquemment rencontrée dans leur échantillon.

Il existe donc peut être une corrélation entre l'état de surface initial et la corrosion de la vis.

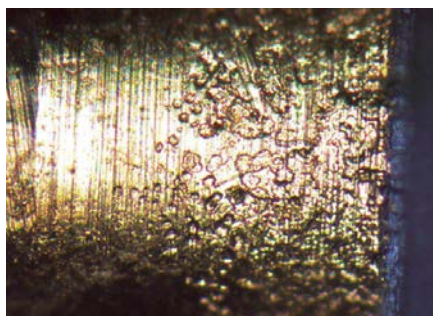


Figure 28 : Image de microscope optique d'attaques corrosives sous forme de piqûrations en rapport avec les impuretés d'usinage ⁶²

Cette étude a été menée *in vivo*, sur des patients différents et avec des périodes d'utilisation différentes pour chaque vis. SEBBAR et coll. indiquent que cette corrosion est accélérée si la minivis est mise en charge. Ces facteurs supplémentaires expliquent peut être la corrosion, non observée lors des manipulation *in vitro*.

Dans une autre étude, HAN et coll. observent que les rainures préexistantes semblent s'approfondir et de nouvelles rayures apparaissent au niveau de la surface des minivis.⁶³

8.2. COMPOSITION

L'alliage Ti6Al4V est constitué de 90% de titane, 6% d'aluminium et 4% de vanadium. L'observation au MEB de la minivis RMO® montre 2,75% de vanadium, donc un peu moins que la quantité annoncée.

IJIMA et coll. ¹⁸ se sont concentrés sur les relations entre la microstructure des alliages des minivis et la contrainte de torsion. Leur observation au MEB des vis OSAS® et DUAL-TOP® (vis RMO®) en alliage de titane montre des images similaires à celle de la minivis RMO® de notre étude, à savoir des particules de titane bêta noyées dans une matrice de titane alpha. Dans la composition des vis OSAS® et DUAL TOP®, ils détectent, en plus du titane, de l'aluminium et du vanadium, une petite quantité de manganèse qui n'a pas été retrouvée dans notre étude.

Les vis DUAL TOP® et OSAS® contiennent plus de vanadium que les vis de notre étude.

Tableau X : Composition des la minivis OSAS® et DUAL TOP® au microscope électronique à balayage. ¹⁸

COMPOSITION (massique %)					
minivis	Ti	V	Al	Fe	Mn
OSAS®	93,47	4,77	1,59	0,14	0,03
DUAL TOP®	92,92	4,56	2,39	0,13	0,01

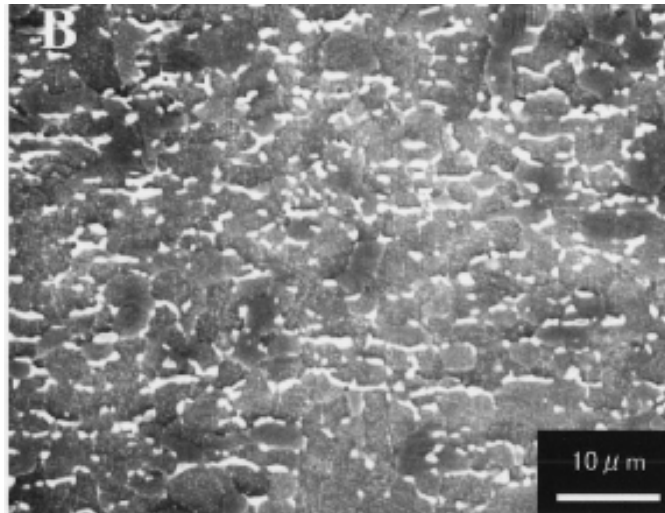


Figure 29 : Micrographie de la minivis DUAL TOP® 18

Dans leur étude sur la torsion des minivis, IJIMA et coll.⁴ concluent que l'addition de particules comme le vanadium au titane pur augmente significativement les performances et les propriétés mécaniques des minivis ainsi que leur biocompatibilité.

L'étude d'ELIADES et coll. sur la composition des minivis Aarhus Anchorage System® montre un spectre similaire à celui des minivis RMO®. Cette étude montre aussi qu'à la dépose, des dépôts de calcium et de fer certainement causés par le contact avec les fluides biologiques et le sang sont présents à la surface des minivis ⁶⁴.

8.3. DURETE

ELIADES et coll.⁶⁴ ont étudié la dureté des minivis Aarhus Anchorage System® avant et après dépose. Il n'y a pas de différence entre les minivis neuves et les minivis utilisées. Pour ELIADES et coll. cela implique qu'il n'y a pas de phénomène de durcissement du matériau malgré la force exercée par l'autoforage et l'autotaraudage.

Les valeurs de dureté rapportées par ELIADES et coll. sont du même ordre que celles relevées pour les minivis RMO®.

8.4. ELECTROCHIMIE

Les formes des courbes du potentiel de corrosion en fonction du temps sont globalement similaires dans les différentes salives artificielles. Les courbes de polarisation tracées dans les 3 milieux montrent l'existence d'un large domaine de passivation : en effet, au potentiel anodique de 1,9V, c'est toujours le domaine passif qui prévaut. Le balayage retour indique que le potentiel de corrosion du système a augmenté. Le courant de corrosion reste globalement très faible. Ces observations confirment manifestement la très bonne stabilité du film passif, due à une couche protectrice existant dans un large domaine de potentiel

Une étude de SCHIFF et coll. étudie le comportement du Ti6Al4V en salive Fusayama, neutre, acidifiée, fluorée (1000 ppm).⁶⁵

Le potentiel de corrosion se stabilise à 0 mV/SCE en salive simple, -50 mV/SCE en salive acidifiée et -370 mV/SCE en salive fluorée. L'augmentation constante du potentiel de corrosion indique la passivation du Ti6Al4V dans les 3 solutions.

Pour SCHIFF et coll., en salive fluorée, les caractéristiques du film passif changent. Le film devient moins résistant à la corrosion.

Pour la vis RMO®, les potentiels de corrosion présentent des valeurs respectivement de -290, -299 et -260 mV/SCE. Ils sont relativement homogènes d'une salive à l'autre, ce qui laisse penser que le film passif est stable quelque soit le milieu.

Globalement, dans les différentes salives artificielles, chaque vis se comporte de manière honorable avec des courants de corrosion tous inférieurs à 10^{-6} A /cm².

Même si la couche de passivation a plus de mal à se former en salive fluorée (400 ppm) qu'en salive acidifiée, la résistance à la corrosion est bonne dans les 2 salives.

NAKAGAWA et coll. ⁶⁶ ont comparé le comportement, en milieu acide fluoré, de titane pur, Ti6Al4V et d'un nouvel alliage de titane expérimental contenant du palladium Ti-0,2Pd. D'après leurs résultats, la résistance à la corrosion de Ti-0,2Pd est supérieure au titane pur et aux autres alliages de titane dans le domaine des différents pH et concentrations en fluorures testés. En effet, l'enrichissement en palladium présent en surface favorise la repassivation du titane et supprime sa dissolution. Il faut donc s'attendre à ce que Ti-0,2Pd devienne un nouvel alliage de titane très résistant à la corrosion et indispensable en dentisterie.

Selon HWANG et coll. le brossage des dents peut éliminer la couche d'oxyde.⁶⁷

9. CONCLUSIONS

La composition, l'état de surface et le comportement électrochimique (suivi du potentiel de corrosion, polarisation cyclique), des minivis RMO® en Ti6Al4V ont été évalués en salive neutre, acidifiée et fluorée.

La surface des minivis paraît lisse à l'œil nu mais présente en fait des défauts de polissage. Après utilisation en salive neutre, acidifiée ou fluorée, un ternissement de surface est observé. Dans son étude *in vivo* SEBBAR décrit un échantillon de vis avec un état de surface plus tourmenté avec apparition de corrosion par piquûration au niveau des rayures. Une amélioration de l'état de surface augmenterait la résistance à la corrosion des minivis utilisées en orthodontie.

Le comportement électrochimique des minivis montre une bonne résistance à la corrosion *in vitro* en salive neutre, acidifiée et fluorée contrairement aux résultats de SCHIFF. Il faut remarquer que dans la présente étude la quantité de fluor est de 400 ppm (bain de bouche) alors que SCHIFF et coll. ont utilisé des solutions contenant 1000 ppm de fluor (quantité moyenne retrouvée dans les gels fluorés).

SCHIFF et coll. ont montré qu'à cette concentration plus élevée, le fluor a un effet néfaste sur le titane pur et sur les alliages titane.

La corrosion observée dans l'étude de SCHIFF et coll. implique que l'utilisation de gel fluoré ne devrait pas être conseillée chez les patients qui ont des implants à base titane. Par contre les bains de bouche, moins concentrés en fluor ne semblent pas agressifs pour les minivis.

10. BIBLIOGRAPHIE

1. Gainsforth B.L. & Higley L.B. A study of orthodontic anchorage possibilities in basal bone. *American Journal of Orthodontics* 406–417 (1945).
2. Brånemark, P. I. *et al.* Intra-osseous anchorage of dental prostheses. I. Experimental studies. *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg.* **3**, 81–100 (1969).
3. Bjork, A. Facial growth in man, studied with the aid of metallic implants. *Acta Odontol. Scand.* **13**, 9–34 (1955).
4. Creekmore, T. D. & Eklund, M. K. The possibility of skeletal anchorage. *J. Clin. Orthod. JCO* **17**, 266–269 (1983).
5. Roberts, W. E., Helm, F. R., Marshall, K. J. & Gongloff, R. K. Rigid endosseous implants for orthodontic and orthopedic anchorage. *Angle Orthod.* **59**, 247–256 (1989).
6. Block, M. S. & Hoffman, D. R. A new device for absolute anchorage for orthodontics. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. Off. Publ. Am. Assoc. Orthod. Its Const. Soc. Am. Board Orthod.* **107**, 251–258 (1995).
7. Kanomi, R. Mini-implant for orthodontic anchorage. *J. Clin. Orthod. JCO* **31**, 763–767 (1997).
8. Costa, A., Raffaini, M. & Melsen, B. Miniscrews as orthodontic anchorage: a preliminary report. *Int. J. Adult Orthodon. Orthognath. Surg.* **13**, 201–209 (1998).
9. Umemori, M., Sugawara, J., Mitani, H., Nagasaka, H. & Kawamura, H. Skeletal anchorage system for open-bite correction. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. Off. Publ. Am. Assoc. Orthod. Its Const. Soc. Am. Board Orthod.* **115**, 166–174 (1999).
10. Melsen, B. Mini-implants: Where are we? *J. Clin. Orthod. JCO* **39**, 539–547; quiz 531–532 (2005).
11. Haux, E. Les minivis: un moyen d’ancrage orthodontique temporaire. (Université de Nancy I. UFR de chirurgie dentaire, 2008).
12. Kienapfel, H., Sprey, C., Wilke, A. & Griss, P. Implant fixation by bone ingrowth. *J. Arthroplasty* **14**, 355–368 (1999).
13. Lee, J.-S., Kim, J. K. & Park, Y.-C. *Applications cliniques des minivis en orthodontie*. (Quintessence International, 2007).
14. Titane. *Wikipédia* (2014). at <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Titane&oldid=103199717>

15. Huang, L.-H., Shotwell, J. L. & Wang, H.-L. Dental implants for orthodontic anchorage. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. Off. Publ. Am. Assoc. Orthod. Its Const. Soc. Am. Board Orthod.* **127**, 713–722 (2005).
16. Baillon, J.-P. & Dorlot, J.-M. *Des matériaux*. (Presses Internationales Polytechnique, 2000).
17. Lazaroo, B., Tilotta, F. & Ernoult, J.-F. *Les minivis: Ancrage osseux en omnipratique et en orthodontie*. (CdP, 2010).
18. Iijima, M. *et al.* Torsional properties and microstructures of miniscrew implants. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* **134**, 333.e1–333.e6 (2008).
19. Thompson, G. J. & Puleo, D. A. Ti-6Al-4V ion solution inhibition of osteogenic cell phenotype as a function of differentiation timecourse in vitro. *Biomaterials* **17**, 1949–1954 (1996).
20. Stenport, V. F. & Johansson, C. B. Evaluations of Bone Tissue Integration to Pure and Alloyed Titanium Implants. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* **10**, 191–199 (2008).
21. Olmedo, D. G., Duffó, G., Cabrini, R. L. & Guglielmotti, M. B. Local effect of titanium implant corrosion: an experimental study in rats. *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* **37**, 1032–1038 (2008).
22. Davarpanah, M. & Moncler, S. S.-. *Manuel d'implantologie clinique: Concepts, protocoles et innovations récentes*. (Wolters Kluwer France, 2008).
23. Szustakiewicz, B. *et al.* Comportement en milieu buccal. *Orthod. Fr.* **80**, 99–135 (2009).
24. Rochaix, C. *Electrochimie: thermodynamique - cinétique*. (Fernand Nathan, 1996).
25. Eliades, T. Passive Film Growth on Titanium Alloys: Physicochemical and Biologic Considerations. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* **12**, 1–11 (1997).
26. Rondelli, G. & Vicentini, B. Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires. *Biomaterials* **20**, 785–792 (1999).
27. élément titane : structure, métallurgie, diagramme Ellingham, diagramme potentiel-pH BTS chimiste 2007. at <<http://www.chimix.com/an7/bts/chim70.htm>>
28. Eliades, T. & Athanasiou, A. E. In Vivo Aging of Orthodontic Alloys: Implications for Corrosion Potential, Nickel Release, and Biocompatibility. *The Angle Orthodontist* (2009). at <<http://www.angle.org/doi/abs/10.1043/0003-3219%282002%29072%3C0222%3AIVA00A%3E2.0.CO%3B2>>
29. Eliades, T. & Athanasiou, A. E. In Vivo Aging of Orthodontic Alloys: Implications for Corrosion Potential, Nickel Release, and Biocompatibility. *Angle Orthod.* **72**, 222–237 (2002).

30. Toumelin-Chemla, F. Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie. *Httpwwwem-Premiumcomdatatraitesod123-19214* **1**, 7 (1998).
31. Chang, J.-C. *et al.* Electrochemical study on microbiology-related corrosion of metallic dental materials. *Biomed. Mater. Eng.* **13**, 281–295 (2003).
32. Champin, Y. C., Bernard. *Traitements Thermiques des Alliges de Titane*. (Ed. Techniques Ingénieur).
33. 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* **74A**, 629–639 (2005).
34. M Iijima, K. E. Corrosion behavior and surface structure of orthodontic Ni-Ti alloy wires. *Dent. Mater. J.* **20**, 103–113 (2001).
35. Hsu, R. W.-W., Yang, C.-C., Huang, C.-A. & Chen, Y.-S. Investigation on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V implant alloy by electrochemical techniques. *Mater. Chem. Phys.* **86**, 269–278 (2004).
36. Schmidt, A. M. & Azambuja, D. S. Effect of fluoride ions on Ti6Al4V alloy passivation in lactated Ringer's serum. *Mater. Res.* **6**, 239–246 (2003).
37. Yip, H. H. Y., Wong, R. W. K. & Hägg, U. Complications of Orthodontic Treatment: Are Soft Drinks a Risk Factor? *World J. Orthod.* **10**, 33–40 (2009).
38. Burstein, G., Liu, C. & Souto, R. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution. *Biomaterials* **26**, 245–256 (2005).
39. Yantio Njankeu Sabeya, G. R. Comportement tribologique d'un alliage de titane traité ou revenu en fretting à débattement libre.
40. Fenoll-Palomares, C. *et al.* Débito basal, pH y capacidad tampón de la secreción salivar en sujetos sanos. *Rev. Esp. Enfermedades Dig.* **96**, 773–783 (2004).
41. House, K., Sernetz, F., Dymock, D., Sandy, J. R. & Ireland, A. J. Corrosion of orthodontic appliances—should we care? *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* **133**, 584–592 (2008).
42. Jain, P., Nihill, P., Sobkowski, J. & Agustin, M. Z. Commercial soft drinks: pH and in vitro dissolution of enamel. *Gen. Dent.* **55**, 150–154; quiz 155, 167–168 (2007).
43. Haggard, H. W. & Greenberg, L. A. The Acidity of Saliva After Ingestion of Carbohydrate- and Acid-Containing Substances. *J. Dent. Res.* **30**, 126–129 (1951).
44. Mise au point: Utilisation du fluor dans la prévention de la carie dentaire avant l'âge de 18 ans. (2008). at
<http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/7db1d82db7f5636b56170f59e844dd3a.pdf>

45. Marinho, V. C. C., Higgins, J. P. T., Logan, S. & Sheiham, A. Topical fluoride (toothpastes, mouthrinses, gels or varnishes) for preventing dental caries in children and adolescents. *Cochrane Database Syst. Rev.* CD002782 (2003).
46. Benson, P. E. *et al.* Fluorides for the prevention of white spots on teeth during fixed brace treatment. *Cochrane Database Syst. Rev.* CD003809 (2004).
47. Derks, A., Katsaros, C., Frencken, J. E., van't Hof, M. A. & Kuijpers-Jagtman, A. M. Caries-inhibiting effect of preventive measures during orthodontic treatment with fixed appliances. A systematic review. *Caries Res.* **38**, 413–420 (2004).
48. Gal JY, Fovet Y, Lapeyre et Toumelin-Chemla F. Influence du pH et de la teneur en fluor sur la corrosion du titane en titane (IV). **13**, 33–42 (1996).
49. Fragou, S. & Eliades, T. Effect of topical fluoride application on titanium alloys: a review of effects and clinical implications. *Pediatr. Dent.* **32**, 99–105 (2010).
50. Widu, F., Drescher, D., Junker, R. & Bourauel, C. Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **10**, 275–281 (1999).
51. Morais, L. S. *et al.* Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: Immediate loading and metal ion release. *Acta Biomater.* **3**, 331–339 (2007).
52. De Morais, L. S. *et al.* Systemic levels of metallic ions released from orthodontic mini-implants. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* **135**, 522–529 (2009).
53. Chasteen, N. D. *Vanadium in biological systems: physiology and biochemistry*. (Kluwer Academic Publishers, 1990).
54. Heinemann, G., Fichtl, B. & Vogt, W. Pharmacokinetics of vanadium in humans after intravenous administration of a vanadium containing albumin solution. *Br. J. Clin. Pharmacol.* **55**, 241–245 (2003).
55. Rae, T. The biological response to titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy particles: I. Tissue culture studies. *Biomaterials* **7**, 30–36 (1986).
56. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. at <http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=10026>
57. Leung, V. W. & Darvell, B. W. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J. Dent.* **25**, 475–484 (1997).
58. Gal, J. Y., Fovet, Y. & Adib-Yadzi, M. About a synthetic saliva for in vitro studies. *Talanta* **53**, 1103–1115 (2001).
59. Egloff, B. Etude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques. (Université de Nancy I. UFR de chirurgie dentaire, 2009).

60. Ogolnik, R., Picard, B. & Denry, I. *Cahiers de biomatériaux dentaires: Matériaux minéraux*. (Masson, 1992).
61. Landolt. *Chimie et Corrosion*. (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993).
62. Sebbar, M., Bourzgui, F., Aazzab, B. & Elquars, F. Minivis d'ancrage : étude de l'état de surface sous microscopie optique. *Int. Orthod.* **9**, 325–338 (2011).
63. Han, M. J., Chung, C. H. & Choi, H. C. A study on surface alteration of implant screws after function. *J. Korean Acad. Prosthodont.* **40**, 275–286 (2002).
64. Eliades, T., Zinelis, S., Papadopoulos, M. A. & Eliades, G. Characterization of retrieved orthodontic miniscrew implants. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* **135**, 10.e1–10.e7 (2009).
65. Schiff, N., Grosgeat, B., Lissac, M. & Dalard, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* **23**, 1995–2002 (2002).
66. Nakagawa, M., Matsuya, S. & Udoh, K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. *Dent. Mater. J.* **20**, 305–314 (2001).
67. Hwang, C. J., Shin, J. S. & Cha, J. Y. Metal release from simulated fixed orthodontic appliances. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. Off. Publ. Am. Assoc. Orthod. Its Const. Soc. Am. Board Orthod.* **120**, 383–391 (2001).

11. TABLE DES FIGURES

Figure 1: Schéma du diagramme de phase pseudo-binaire du Ti6Al4V	11
Figure 2 : Diagramme de POURBAIX du Titane ²⁷	17
Figure 3: Corrosion galvanique par polymétallisme ³⁰	18
Figure 4 : Corrosion par piquûre ³⁰	19
Figure 5 : Variations dans le temps du pH salivaire après ingestion d'une boisson acide, d'après HAGGARD ⁴³	26
Figure 6 : Vue de la minivis RMO®, référence G00212.....	32
Figure 7 : Echantillon de minivis avant passage au MEB.....	35
Figure 8 : Microscope électronique à balayage du laboratoire LEM3 du CNRS de Metz.....	35
Figure 9 : Minivis placée sur le support.....	36
Figure 10 : Trace d'indentation Vickers dans la minivis RMO®	36
Figure 11 : Duromètre BUEHLER® Micromet 5104 de l'IJL de Vandoeuvre-lès-Nancy.....	36
Figure 13: Echantillon de minivis.....	38
Figure 14 : Dessin de la tête de vis et de son col (avec la courtoisie de M. HAUX).....	39
Figure 15 : Schéma du montage électrochimique et de l'électrode de travail	40
Figure 16 : Description du montage électrochimique réalisé à la Faculté des Sciences et Technologie de l'université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy	41
Figure 17: Variation du potentiel de corrosion avec le temps ²⁴	42
Figure 18 : Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droite de Tafel ²⁴	45
Figure 19 : Image de microscope optique de la minivis de contrôle, agrandissement 50x.....	46
Figure 20 : Image de microscope optique d'une minivis immergée en milieu acide.	47
Figure 21 : Image de microscope optique d'une minivis immergée en bain de bouche fluoré.	48
Figure 22 : Eléments détectés dans la minivis au niveau du col.	49
Figure 23 : Micrographie du col de la minivis neuve.....	50
Figure 24 : Suivi du potentiel de corrosion (Ecorr) en fonction du temps en salive neutre (bleue), en salive acidifiée (rouge) et en salive fluorée 400 ppm (vert).....	53
Figure 25 : Suivi de l'intensité (Icorr) en fonction du potentiel en salive neutre.....	54
Figure 26 : Suivi de l'intensité (Icorr) en fonction du potentiel en salive acidifiée.....	55
Figure 27: Suivi de l'intensité (Icorr) en fonction du potentiel en salive fluorée.....	56
Figure 28 : minivis de contrôle, agrandissement x10. ⁶²	57
Figure 29 : Image de microscope optique d'attaques corrosives sous forme de piquûrations en rapport avec les impuretés d'usinage ⁶²	57
Figure 30 : Micrographie de la minivis DUAL TOP® ¹⁸	59

12. TABLE DES TABLEAUX

Tableau I: Niveau de biocompatibilité des matériaux ¹²	8
Tableau II : Les différents grades de titane ²²	11
Tableau III : Exemples de potentiels standards (ROCHAIX) ²⁴	16
Tableau IV : Evaluation du pH de différentes boissons de type sodas ⁴²	26
Tableau V : Tableau de composition de la salive artificielle SAGF de GAL ⁵⁸	37
Tableau VI : Analyse de la composition de la minivis RMO® au microscope électronique à balayage	49
Tableau VII : Mesure de la dureté des minivis RMO®	51
Tableau VIII : Mesure de la dureté des minivis RMO® avant/après	51
Tableau IX : Résultats de la polarisation cyclique dans les différentes salives.....	56
Tableau X : Composition des la minivis OSAS® et DUAL TOP® au microscope électronique à balayage. ¹⁸	58

**HAUX Emeline - Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6Al4V
p.68, ill.40, réf.67**

Mots clefs : Orthodontie, Corrosion, Ti6Al4V, Minivis

Résumé :

Objectifs:

Le but de cette étude *in-vitro* est d'étudier la composition, la dureté et le comportement d'un type de minivis en Ti6Al4V dans une salive artificielle neutre, une salive acidifiée et une salive fluorée.

Matériels et méthodes:

La composition d'une minivis est étudiée au microscope électronique à balayage.

La dureté VICKERS est déterminée avec un microduromètre BUEHLER®.

Une minivis est plongée pendant 8 jours dans une salive SAGF acidifiée (pH=2,52) et une autre dans une salive SAGF fluorée (400 ppm) afin d'observer la corrosion de surface.

Le comportement électrochimique des minivis est ensuite étudié dans chaque salive en mesurant le potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps et en mesurant une polarisation cyclique.

Résultats :

Les observations à la loupe binoculaire mettent en évidence un ternissement de la surface des vis.

L'observation au MEB montre qu'il y a moins de vanadium que la quantité annoncée.

Les essais de dureté montrent une homogénéité de dureté des vis entre elles, ainsi qu'une dureté similaire avant et après huit jours d'immersion dans les différentes salives.

Les courbes de polarisation cyclique montrent que l'alliage est passivable dans un large domaine de potentiel dans les trois milieux suite à la formation d'un film d'oxyde très résistant.

Conclusion : Les minivis RMO® en Ti6Al4V semblent résister à la corrosion *in-vitro* notamment dans un milieu acidifié et dans un milieu fluoré à 400 ppm (bain de bouche).

Adresse de l'auteur : HAUX Emeline – 15 rue provençal 54000 NANCY