

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES ET BRASURES DENTAIRE UTILISÉS EN PROTHÈSE FIXÉE DANS UNE SALIVE ARTIFICIELLE FUSAYAMA

Pascal de MARCH¹, Patrice BERTHOD², Birsena DERVISEVIC³,
Aude VALLATA⁴

Le comportement en corrosion de douze alliages pour armature de prothèse fixée a été étudié dans une salive artificielle de pH=2,3. Le potentiel libre ainsi que les résistances de polarisation ont été mesurés sur une durée de deux heures d'immersion. Les potentiels sont en général très élevés (vers +300mV/ENH), tout comme les résistances de polarisation (1 à 400 kΩ.cm²). Les brasures secondaires, qui sont les parties les plus exposées au milieu buccal, sont moins résistantes à la corrosion que les alliages parents mais leur corrosion reste tout de même très lente.

The corrosion behaviour of twelve alloys used in frameworks for fixed partial dentures was studied in an artificial saliva acidified at pH=2.3. The open circuit potential and the polarization resistances were measured over two hours of immersion. The open circuit potentials are generally very high (near +300mV/HNE), as well as the polarization resistances (1 to 400kΩ × cm²). The post-solders, the parts of the framework which are the most exposed to the oral medium, are less resistant against corrosion than the parent alloys but their corrosion rates nevertheless remain very low.

Keywords: dental alloys, fixed partial denture, Fusayama's saliva, corrosion, electrochemical measurements, Stern-Geary method

1. Introduction

Le "bridge", prothèse dentaire fixée qui permet de pallier à l'absence d'une ou de plusieurs dents en prenant appui sur les dents saines voisines, sont beaucoup sollicitées en flexion lors de la mastication. C'est une armature métallique interne, supportant la céramique cosmétique (les dents artificielles), qui assure la résistance mécanique de la prothèse sur le long terme. La majeure partie de cette armature métallique est composée d'éléments unitaires faits en un

¹ Dr., Institut Jean Lamour (CNRS, UMR7198), départ. CP2S, Faculté des Sciences et Techniques, BP70239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France, e-mail: pascal.de-march@odonto.uhp-nancy.fr

² Dr., Institut Jean Lamour (CNRS, UMR7198), départ. CP2S, Faculté des Sciences et Techniques, BP70239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France, e-mail: patrice.berthod@lscm.uhp-nancy.fr

³ Étudiant, U.F.R. d'Odontologie de Nancy, Département de Prothèses, Nancy-Université, 96 avenue De Lattre de Tassigny, B.P. 50208, 54004 Nancy Cedex, France

⁴ Étudiant, U.F.R. d'Odontologie de Nancy, Département de Prothèses, Nancy-Université, 96 avenue De Lattre de Tassigny, B.P. 50208, 54004 Nancy Cedex, France

alliage principal appelé « alliage parent ». Ils sont assemblés par un premier brasage avant le dépôt et la cuisson de la céramique (brasure « primaire »). Cette partie de l'armature métallique n'est pas en contact avec l'extérieur. Seul l'alliage additionné au moment de la « brasure secondaire » (pour joindre des parties déjà recouvertes de céramique) est visible (Figure 1). Ainsi, l'alliage de brasure secondaire, et parfois même aussi une petite partie d'alliage parent émergente, est directement exposé à l'agressivité du milieu buccal. Une espèce oxydante plus ou moins présente à l'état dissous dans la salive, le dioxygène [1], peut alors détériorer par corrosion la brasure secondaire et/ou, quand elle existe, la petite partie émergente d'alliage parent. Ce dommage, s'ajoutant parfois à de possibles micro-défauts apparus lors de l'opération de brasage elle-même (microretassures) [2], peut occasionner un affaiblissement mécanique local de l'armature métallique.

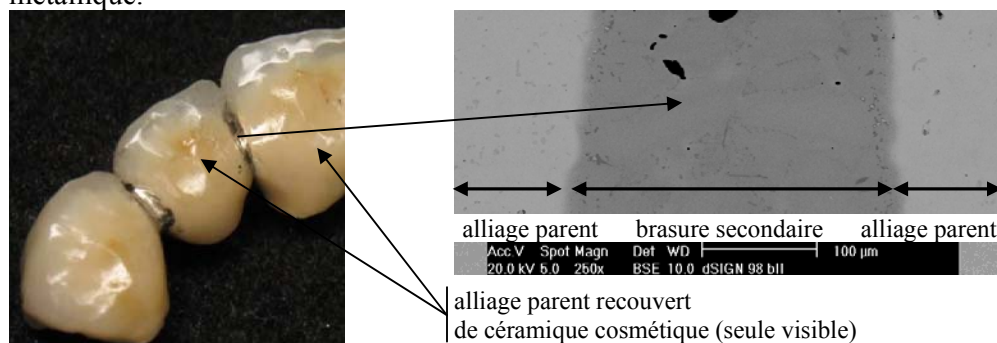


Fig. 1. Exemple de brasure secondaire émergeant entre deux éléments recouverts de céramique (à gauche : vue générale, à droite : micrographie réalisée au microscope électronique à balayage)

Il est donc important de connaître le comportement électrochimique de l'alliage de brasure secondaire ainsi que celui de l'alliage parent (puisque'il peut parfois lui-aussi communiquer légèrement avec le milieu buccal) dans des solutions représentant la salive humaine. Dans ce travail, des mesures électrochimiques classiques [3] (suivis de potentiels à l'abandon et mesures de résistances de polarisation avec estimation des intensités de corrosion) ont été réalisées sur des alliages dentaires pour armatures de prothèse, sur plusieurs alliages parents sélectionnés et sur les alliages de brasures préconisés pour ces derniers, afin de caractériser leurs résistances individuelles à la corrosion, et d'anticiper une possible corrosion galvanique par couplage alliage parent – brasure secondaire. De telles méthodes (suivi de E_{ocp} , estimation de I_{corr} par la mesure de R_p) sont en effet classiquement employées pour caractériser le comportement d'alliages dentaires en corrosion en salive artificielle. A titre d'exemple on peut citer une étude réalisée antérieurement par Kedici *et al* [4] sur des alliages également à base de Au, Pd ou Ni-Cr dans divers électrolytes dont

une salive Fusayama en communication avec l'air et moins acide (pH=5.5) que celle de la présente étude. Sun *et al* [5] ont pratiqué de la même façon mais sur des alliages base palladium (Pd > 76wt.%) ou base Au-Pd dans diverses solutions dont une salive artificielle Fusayama de pH=4 préalablement désaérée par circulation de diazote N₂. Mais d'autres techniques peuvent être mises à contribution pour étudier le comportement des alliages dentaires en salive artificielle, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique [6].

Dans la plupart des études antérieures traitant de la caractérisation par les méthodes électrochimiques de la corrosion des alliages dentaires en salive artificielle Fusayama, cette dernière est à un pH acide modéré (entre 4 et 5,6) [4-9]. Cependant, quelques études concernent des salives Fusayama de pH abaissé à 2,3-2,5 pour tenir compte de conditions plus agressives qui peuvent parfois exister en bouche. Parmi les plus récents réalisés pour de tels pH bas on peut citer les travaux de Al-Hity *et al* [10] et de Wylie *et al* [11].

L'objet de la présente étude est précisément d'étudier le comportement en corrosion de 12 alliages dentaires, qui sont de trois catégories différentes du point de vue de leur noblesse et qui se répartissent entre deux familles (alliages parents et alliages de brasure), dans des conditions particulièrement agressives puisque combinant un bas pH de la salive artificielle Fusayama et la présence dans cette dernière d'oxygène dissous.

2. Partie expérimentale

Les alliages pour armatures de prothèse fixée concernés par la présente étude, fournis par la société Ivoclar Vivadent, sont au nombre de huit pour les alliages parents et de quatre pour les alliages de brasures secondaires. Leurs désignations et compositions chimiques (données par le fournisseur) sont précisées dans le Tableau 1. Parmi ces alliages on en distingue cinq que la norme Identalloys désigne par « HN » (pour « High Noble ») : dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W dont la somme des teneurs massiques en éléments nobles (Au, Pt et Pd) est supérieure à 60%. L'alliage dSIGN59, à base de palladium, est considéré comme « Noble » (« N ») tandis que les deux derniers alliages parents 4ALL et Pisces Plus, à base de nickel et de chrome, sont désignés par « PB » (pour « Predominantly Base ») du fait qu'ils contiennent moins de 25% d'éléments nobles.

Les alliages parents ont été refondus et coulés en suivant le même protocole et en utilisant le même matériel [2] que pour de véritables éléments d'armature pour prothèse fixée (moulage en grappe et à modèles perdus, fusion au chalumeau et coulée par centrifugation avec une machine « à fronde »).

Tableau 1

Désignation et compositions chimiques des alliages étudiés							
Alliages parents	éléments nobles			éléments non nobles			
	Au	Pt	Pd				
dSIGN98	85,9	12,1	/	2,0 Zn			
Aqua. Hard	86,1	8,5	2,6	1,4 In			
dSIGN91	60,0	/	30,6	1,0 Ga – 8,4 In			
Lodestar	51,5	/	38,5	1,5 Ga – 8,5 In			
W	54,0	/	26,4	15,5 Ag – 1,5 In – 2,5 Sn			
dSIGN59	/	/	59,2	27,8 Ag – 2,7 In – 8,2 Sn – 1,3 Zn			
4ALL	/	/	/	Ni 61,4	Cr 25,7	Mo 11,0	1,5 Si
Pisces Plus	/	/	/	Ni 61,5	Cr 22,0	W 11,2	2,6 Si 2,3 Al
Alliages de brasure	él. noble Au	éléments non nobles					
		Ag	Cu	Zn	Ga	In	
.585	65,0	13,0	19,6	/	2,0	/	
.615	61,3	13,1	17,4	/	/	7,6	
.650	58,5	16,0	18,0	/	7,2	/	
LFWG	56,1	27,4	/	15,8	/	/	

Les formes obtenues à l'état brut de solidification, qui sont par contre différentes de celles de vraies pièces d'armature, étaient des parallélépipèdes

d'environ $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. Après un nettoyage de surface par sablage, ces derniers ont été coupés pour obtenir des échantillons carrés plus petits (environ $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$). Ces derniers ont par la suite subi des traitements thermiques spécifiques (traitements d'oxydation, de cuisson de la céramique, ...), dont les paramètres sont déjà détaillés dans un article antérieur [2], de façon à ce que ces alliages atteignent le même état métallurgique qu'un véritable élément d'armature de prothèse fixée. Des lingots sphériques d'alliages de brasure secondaires ont été obtenus par la fusion au chalumeau de paillons de brasure. Ils se sont solidifiés dans un petit creuset en céramique à fond rond, puis ils ont été découpés en deux parties hémisphériques. Chaque alliage parent et alliage de brasure secondaire a été soudé à l'étain sur un côté avec un fil électrique de cuivre gainé de polymère, puis enrobé dans un mélange liquide de résine et durcisseur à prise à froid (Araldite Escil CY230 + durcisseur Escil HY 956). La face opposée au fil électrique a été polie, tout d'abord au papier SiC depuis le grade 240 jusqu'au grade 1200, puis au feutre contenant des particules d'alumine de $1 \mu\text{m}$. Un état « miroir » initial a ainsi été obtenu pour les électrodes de l'étude.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une salive de type Fusayama (composition donnée dans le Tableau 2), acidifiée à $\text{pH}=2,3$ à l'aide d'acide lactique juste avant les essais. Il s'agit d'une des salives artificielles les plus employées pour étudier la corrosion, en milieu buccal simulé, de différents alliages dentaires nobles ou non. Cet électrolyte, systématiquement changé avant chaque manipulation, était contenu dans une cellule à double enveloppe parcourue par un liquide caloporteur permettant de maintenir l'électrolyte à 37°C . Aucune désaération ou aération n'a été imposée à la salive dans la cellule avant les essais électrochimiques. Cette dernière est restée en équilibre avec l'air du laboratoire pendant approximativement la même durée avant les différents essais.

Le montage utilisé était à trois électrodes : électrode de travail (alliage parent ou alliage de brasure secondaire enrobé et poli), électrode auxiliaire en platine et électrode au Calomel saturé (ECS) pour la référence en potentiel ($241,5\text{mV}$ / Electrode Normale à Hydrogène ENH).

Les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un potentiostat Princeton Applied Research 263A piloté par le logiciel M352. Ils ont été de deux types : suivis de potentiel libre et mesures de résistances de polarisation successives. A l'immersion de l'alliage (parent ou de brasure secondaire) le potentiel libre E_{ocp} a été suivi pendant 2 heures avec, au bout d'une heure et de deux heures d'immersion, la mesure de la résistance de polarisation depuis $E_{\text{ocp}} - 20\text{mV}$ jusqu'à $E_{\text{ocp}} + 20\text{mV}$ à la vitesse de 10mV par minute en vue de préciser l'intensité de corrosion par la méthode de Stern-Geary ; cet ensemble {suivi de potentiel libre + deux mesures de résistance de polarisation} a été réalisé deux fois pour chaque alliage afin de juger de la reproductibilité des résultats.

Tableau 2

Composition de la salive artificielle Fusayama

Désignation du produit	Concentration (grammes par litre)
KCl	0,4
NaCl	0,4
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,91
NaH ₂ PO ₄ , 2H ₂ O	0,69
Na ₂ S, 9H ₂ O	0,005
Urée	1
puis acidification à l'acide lactique jusqu'à pH=2,3	

3. Résultats et discussion

Pour chaque alliage deux courbes d'évolution sur deux heures du potentiel à l'abandon (E_{ocp}) ont été obtenues. Les deux valeurs de potentiel juste après l'immersion « E à $t=0h$ », les deux valeurs au bout d'une heure d'immersion « E à $t=1h$ » et les deux valeurs au bout de deux heures d'immersion « E à $t=2h$ » ont conduit à trois valeurs moyennes et trois écarts-types, représentés sous forme d'histogrammes dans la Figure 2 (A) pour les alliages parents ordonnés dans le sens décroissant de leur noblesse (du point de vue des teneurs massiques cumulées en Au+Pt+Pd) et dans la Figure 2 (B) pour les alliages de brasure dans le sens croissant de leur noblesse (teneur en Au) pour les trois premiers. La brasure LFWG, qui est la plus pauvre en Au, contient 27% Ag en plus et deviendrait la plus noble des quatre si l'argent était considéré comme noble également, d'où sa position dans l'histogramme.

Premièrement, on constate que d'une manière générale le comportement des alliages, pourtant systématiquement repolis entre deux manipulations, ne s'est pas toujours révélé très reproductible comme en témoigne la variation plus ou moins grande constatée entre deux résultats pourtant obtenus dans les mêmes conditions. Les barres d'erreur dans les histogrammes sont ainsi parfois assez étendues. Cependant plusieurs tendances sont visibles :

pour les alliages parents :

- les potentiels libres des alliages parents augmentent pendant la première heure d'immersion et se stabilisent ensuite (pour 6 alliages parents sur 8) ; seuls les potentiels des alliages W et dSIGN59 diminuent et ne sont pas encore stabilisés au bout de deux heures d'immersion
- le potentiel libre est en général très élevé, et sa valeur moyenne est d'autant plus grande que l'alliage parent est noble : les cinq alliages

« High Noble » sont au dessus de +200mV par rapport à l'ENH, et trois d'entre eux sont même largement au dessus de +300mV

- l'évolution du potentiel libre moyen n'est pas pour autant fonction croissante de la noblesse (ou teneur cumulée en Au+Pt+Pd) puisque l'alliage « Noble » à base de palladium dSIGN59 présente un potentiel libre moyen inférieur à ceux des deux alliages « Predominantly Base » 4ALL et Pisces Plus à base de nickel et de chrome : les trois alliages avaient à peu près le même potentiel libre à l'immersion mais celui du dSIGN59 diminuait alors que ceux des alliages « PB » au contraire augmentaient.

pour les alliages de brasure secondaire :

- les trois alliages contenant plus de 58% massique d'or ont un potentiel libre au-delà de +300mV/ENH, qui a tendance à croître avec la teneur en or
- l'alliage LFWG, moins riche en or que les trois autres alliages de brasure, mais plus noble qu'eux si sa teneur en Ag est prise en compte, présente un potentiel libre sensiblement inférieur, et qui décroît pendant l'immersion comme celui de l'alliage parent W qui contient aussi de l'argent mais moins d'or que les autres alliages parents « High Noble ».

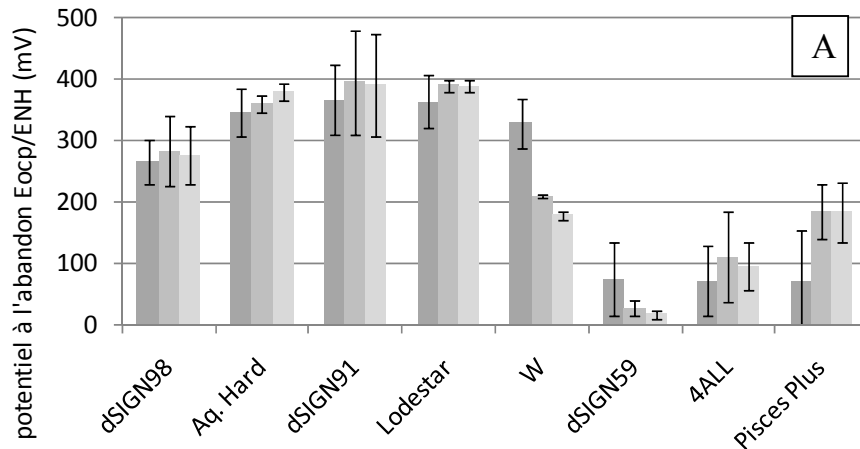


Fig. 2. (A) : Evolution du potentiel libre E_{ocp} en fonction du temps, pour les huit alliages parents

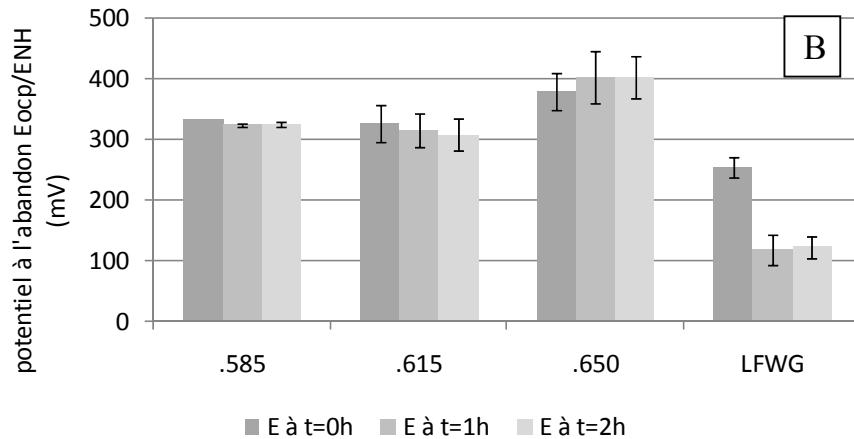


Fig. 2. (B) : Evolution du potentiel libre E_{ocp} en fonction du temps pour les quatre alliages de brasure secondaire (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de $E_{ocp} \pm$ un écart-type)

Si on consulte les diagrammes de Pourbaix [12] des différents éléments majoritaires, on constate que d'une façon générale, les potentiels libres des alliages parents ou de brasure secondaires se situent, pour $pH=2,3$, dans :

- les domaines d'immunité des éléments les plus nobles : Au^0 , Pt^0 , Pd^0 et même Ag^0 ,
- les domaines de passivation des autres éléments : Ga_2O_3 , $Sn(OH)_4$, $Cr(OH)_3$, WO_3 et MoO_2
- ou même leurs domaines de corrosion : Ni^{++} , Zn^{++} et In^{+++} .

Mesures de résistances de polarisation

Les résistances de polarisation mesurées sont présentées graphiquement dans les deux histogrammes de la figure 3. Les barres d'erreurs témoignent ici aussi parfois d'un certain manque de reproductibilité, ce qui n'empêche cependant pas de voir que toutes ces résistances de polarisation sont de niveau élevé ou très élevé. En effet les plus faibles (dSIGN59 et alliages de brasure) sont déjà de plusieurs milliers d'Ohms \times cm^2 alors que certaines atteignent plusieurs centaines de kiloOhms \times cm^2 (vers 300 000 Ohms \times cm^2 pour Aquarius Hard). Si pour les alliages parents la hiérarchie vis-à-vis de la noblesse des alliages est bouleversée par les très bonnes valeurs de R_p obtenues par les alliages PB simplement basés sur le nickel et le chrome, les alliages de brasure secondaire conservent une croissance logique de la R_p avec la teneur cumulée en éléments nobles : sur trois

alliages et même sur les quatre alliages si on tient compte aussi de la teneur en Ag de l'alliage LFWG.

Ces valeurs de résistances de polarisation peuvent être traduites en termes d'intensité de corrosion, suivant la méthode de Stern-Geary. Compte-tenu des domaines de Pourbaix dans lesquels les potentiels libres des alliages se trouvaient lors de leur immersion dans la salive artificielle, les réactions d'oxydation supposées ont permis d'estimer les nombres d'électrons intervenant dans les expressions des coefficients de Tafel anodiques β_a (par exemple $n_a = 2$ pour $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$ ou $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2e$, 3 pour $\text{In} \rightarrow \text{In}^{+++} + 3e$ ou $\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e + 3\text{H}^+$), alors que pour la réaction de réduction ce nombre était nécessairement $n_c = 2$ puisque, vu le niveau des potentiels libres et les valeurs de β_c obtenues dans des travaux antérieurs sur des alliages et solution similaires [2,13] quand la détermination de Tafel était possible, c'est clairement l'oxygène dissous qui est le principal oxydant ($1/2 \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{OH}^-$).

La détermination des coefficients de Tafel suivant les expressions (1) et (2) (F =nombre de Faraday=96500C/Mol, $T=310\text{K}$, $n_a = 2$ ou 3, $n_c = 2$), puis de B par l'équation (3), a permis d'estimer par l'équation (4) les densités de courant de corrosion qui sont présentées sous forme d'histogrammes en figure 4. Vu l'amplitude des variations de I_{corr} en passant d'un alliage à l'autre il a été préféré de représenter la valeur du logarithme décimal de I_{corr} exprimée en A/cm^2 .

$$\beta_a = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_a \times F) \quad (1)$$

$$\beta_c = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_c \times F) \quad (2)$$

$$B = (\beta_a \times \beta_c) / (2,303 \times (\beta_a + \beta_c)) \quad (3)$$

$$I_{\text{corr}} = B / R_p \quad (4)$$

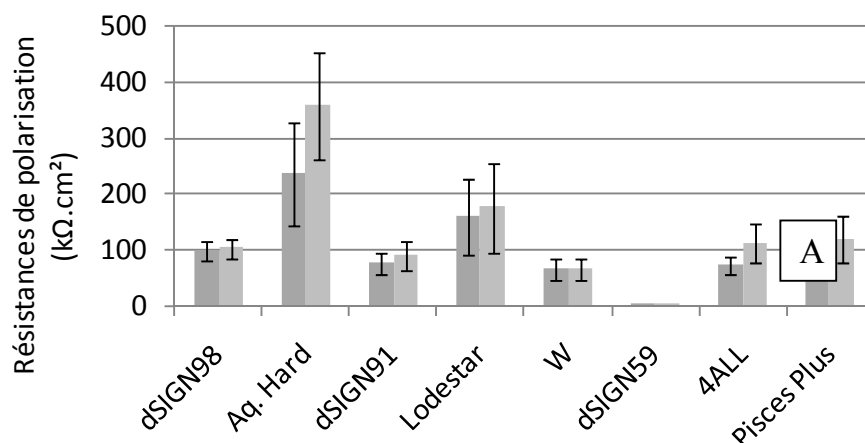


Fig. 3. (A) : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps, pour les huit alliages parents

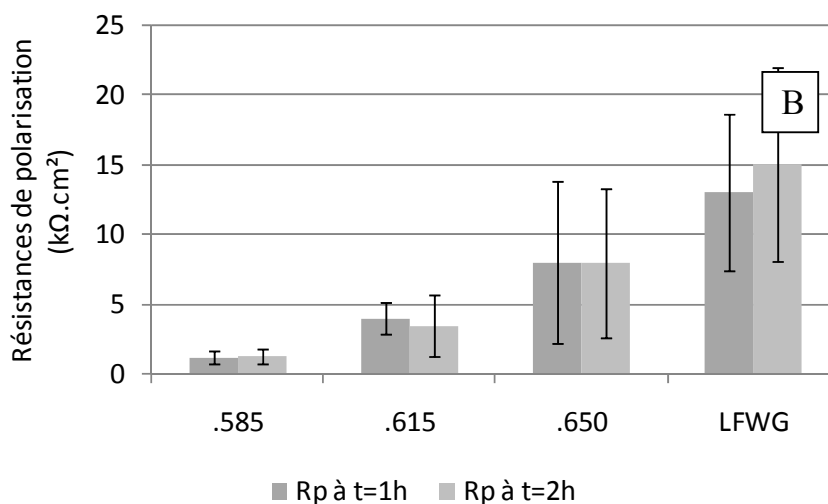


Fig. 3. (B) : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps pour les quatre alliages de brasure secondaire (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de $E_{ocp} \pm$ un écart-type)

Concernant les alliages parents, ce sont naturellement les alliages les plus nobles qui présentent les plus faibles valeurs de $\log(I_{corr})$ c'est-à-dire les plus faibles valeurs de I_{corr} (parfois même inférieures à 10^{-7} A/cm² : cas des alliages Aquarius Hard et Lodestar). Cependant les alliages « PB » 4ALL et Pisces Plus, pourtant dépourvus de métaux précieux, se comportent aussi extrêmement bien (environ 10^{-7} A/cm², perte d'épaisseur de l'ordre du micromètre par an en considérant $Cr \rightarrow Cr^{III} + 3e$, $M_{Cr}=52$ g/Mol et $\rho = 8$ g/Mol). Les alliages de brasure,

avec des courants de corrosion de 1 à 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sont bien moins résistants que les précédents.

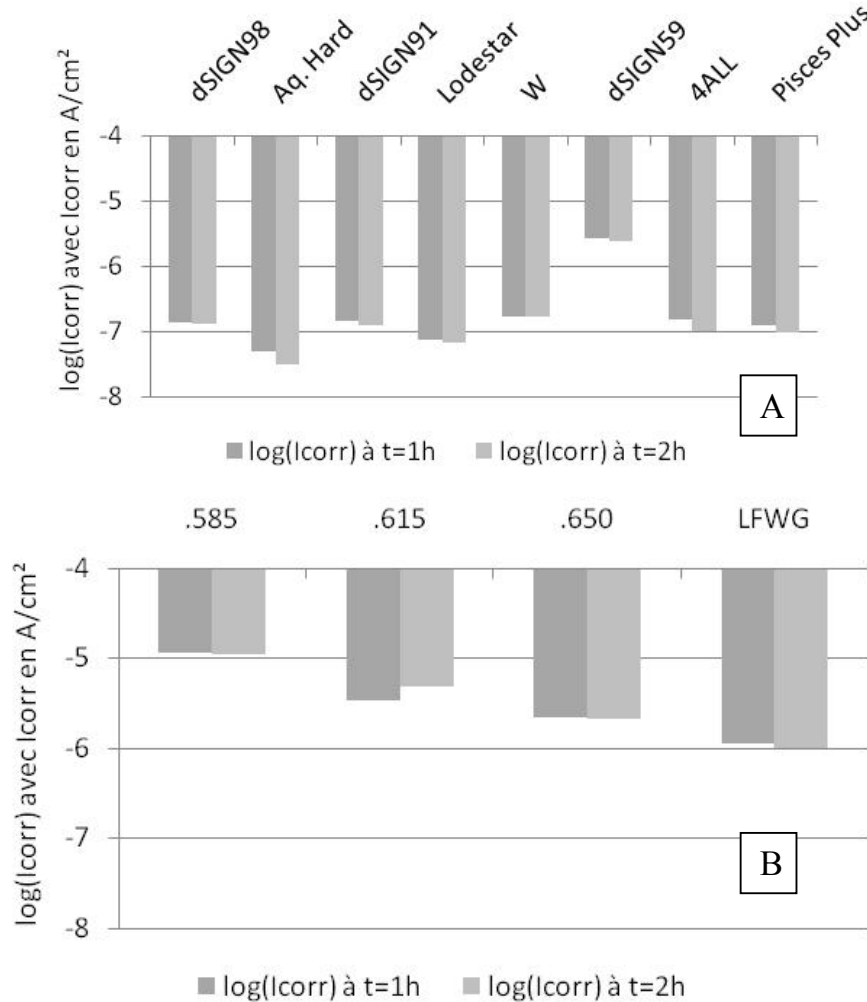


Fig. 4. Evolution de l'intensité de corrosion I_{corr} (valeur de son logarithme décimal) tirée des valeurs de R_p (Stern-Geary) en fonction du temps, pour les huit alliages parents (A) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (B)

Discussion

Les potentiels à l'abandon assez élevés, voire très élevés, constatés pour tous les alliages montrent que l'espèce oxydante en solution dans la salive est le dioxygène dissous. La variabilité du potentiel libre comme celle de la résistance de polarisation observée dans certains cas entre deux essais identiques sur un

même alliage résulte peut-être d'une certaine variabilité de la concentration de la solution en O_2 dissous ou du polissage des électrodes. Cependant comme ces conditions initiales des essais étaient les mêmes il est possible que ce soit les alliages eux-mêmes qui présentent une variabilité intrinsèque de réactivité rendue sensible par l'extrême faiblesse générale des courants de corrosion.

Les potentiels à l'abandon sont les plus élevés pour les alliages les plus riches en métaux précieux Au, Pt et Pd (les 5 alliages « HN » et les brasures .650, .615 et .585) mais le phénomène de passivation que connaissent les alliages « PB » ($Cr(OH)_3$ ou Cr_2O_3 essentiellement, avec éventuellement MoO_2 ou WO_3) s'accompagne d'une augmentation du potentiel libre comme de leurs résistances de polarisation qui deviennent au moins égales à celles de certains alliages « HN ». En revanche l'unique alliage « N » de l'étude, le dSIGN59, est caractérisé à la fois par un faible potentiel libre et une faible résistance de polarisation ($4 \text{ à } 5 \text{ k}\Omega \times \text{cm}^2$), digne de celles des alliages de brasure. Il contient presque 10% de Sn+Zn (cinq fois plus que le dSIGN98 par exemple), tandis que les alliages de brasures contiennent, elles, beaucoup de Cu ou Zn (presque 20%).

Les courants de corrosion sont très faibles pour tous les alliages parents (de l'ordre de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), grâce à la noblesse de certains ou à la passivation des autres due au chrome, à l'exception de l'alliage « Noble » dSIGN59 dont l'intensité de corrosion est légèrement plus élevée que $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En revanche la corrosion des alliages de brasure est moins lente, entre $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour LFWG et $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la brasure .585, suivant les résultats déduits des résistances de polarisation par la méthode de Stern-Geary.

La comparaison de ces résultats avec ceux d'études antérieures est souvent assez difficile du fait que les alliages étudiés ne sont pas toujours les mêmes, qu'il en est de même pour les conditions opératoires (salive Fusayama acidifiée ou non, désaérée ou non), et enfin que certains paramètres ne sont pas toujours facilement maîtrisables, tels que la concentration réelle de la solution en oxygène dissous dans le cas dit non désaéré. Cependant, quelques comparaisons ont pu être faites dans le cas présent, par exemple pour l'alliage High Noble dSIGN98 et l'alliage non noble 4ALL. Pour le dSIGN98, la résistance de polarisation ($103 \pm 17 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$) est ici inférieure à celle trouvée par Al-Hity *et al* [10] ($291 \pm 23 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$) alors que l'écart est plus faible pour le 4ALL avec $R_p = 112 \pm 34 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ dans la présente étude contre $191 \pm 3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ pour Al-Hity *et al*. Dans la présente étude, les conditions opératoires étaient manifestement plus sévères et ont conduit à une corrosion un peu plus rapide, mais restant extrêmement limitée dans les deux cas de toutes façons puisque les résistances de polarisations sont dans les cas très élevées.

Les faibles courants de corrosion mesurés dans le cas de la plupart des alliages parents ne servent pas nécessairement à la bonne tenue de ces derniers dans le milieu buccal car, soit ils sont entièrement isolés de ce dernier par la

céramique, soit ils sont très légèrement au contact de la salive mais pas de façon individuelle car reliés électriquement à la brasure secondaire qui est systématiquement exposée à la salive. En revanche, les quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de courant de corrosion mesurés pour les brasures secondaires représentent bien la corrosion de ces dernières. Comme de plus il a pu être vu dans plusieurs cas que le potentiel libre de l'alliage parent, qui peut parfois légèrement émerger de dessous la céramique, est supérieur à celui de la brasure secondaire qui lui est associée, il peut s'ajouter un problème de corrosion supplémentaire de la brasure secondaire par couplage galvanique par la partie émergente de l'alliage parent. Ceci peut être illustré par la figure 5 sur laquelle sont superposées les deux courbes d'évolution sur deux heures du potentiel libre de l'alliage parent (ici l'alliage W), les deux courbes de potentiel libre de l'alliage de brasure qui lui est associé (la brasure LFWG), et les évolutions du potentiel commun et du courant d'échange sur les quatre premières heures de couplage galvanique dans la même salive Fusayama acidifiée à $\text{pH}=2,3$ et à 37°C . Le potentiel commun est, tout du moins au début, situé entre les deux potentiels libres moyens de l'alliage parent et de la brasure, et on peut voir aussi que cette différence de potentiel libre, ici en faveur de l'alliage parent, conduit à une corrosion de la brasure du fait de ce couplage, avec un courant positif initialement assez fort ($2\mu\text{A}/\text{cm}^2$) qui décroît heureusement pour se stabiliser à peu près au tiers de cette valeur au bout de 4 heures.

4. Conclusions

Face aux contraintes induites par la mastication, les prothèses fixées sont renforcées mécaniquement par une armature métallique supportant les dents artificielles en céramique. Cependant cette armature métallique peut être exposée par endroits à la corrosion par des oxydants présents dans la cavité buccale. La grande noblesse des alliages riches en or, platine ou palladium, ou la possibilité de passivation d'autres alliages moins onéreux mais riches en chrome, permet de limiter la corrosion par le dioxygène dissous à des vitesses très faibles. Cela a pu être confirmé dans cette étude réalisée sur une sélection d'alliages dans une salive artificielle acidifiée. Cependant, malgré que tous les courants de corrosion déterminés par la méthode de Stern-Geary soient très faibles, et que les potentiels libres soient élevés, des disparités de comportement ont pu être notées entre les alliages tandis que certains de ces alliages peuvent voir leur comportement varier quelque peu d'un essai à l'autre. Si la majorité des alliages sont très résistants à la corrosion, les brasures secondaires le sont sensiblement moins (R_p de quelques $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ et I_{corr} de quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) alors que ce sont hélas elles qui sont les plus exposées au milieu buccal. Bien que riches en or elles contiennent aussi des

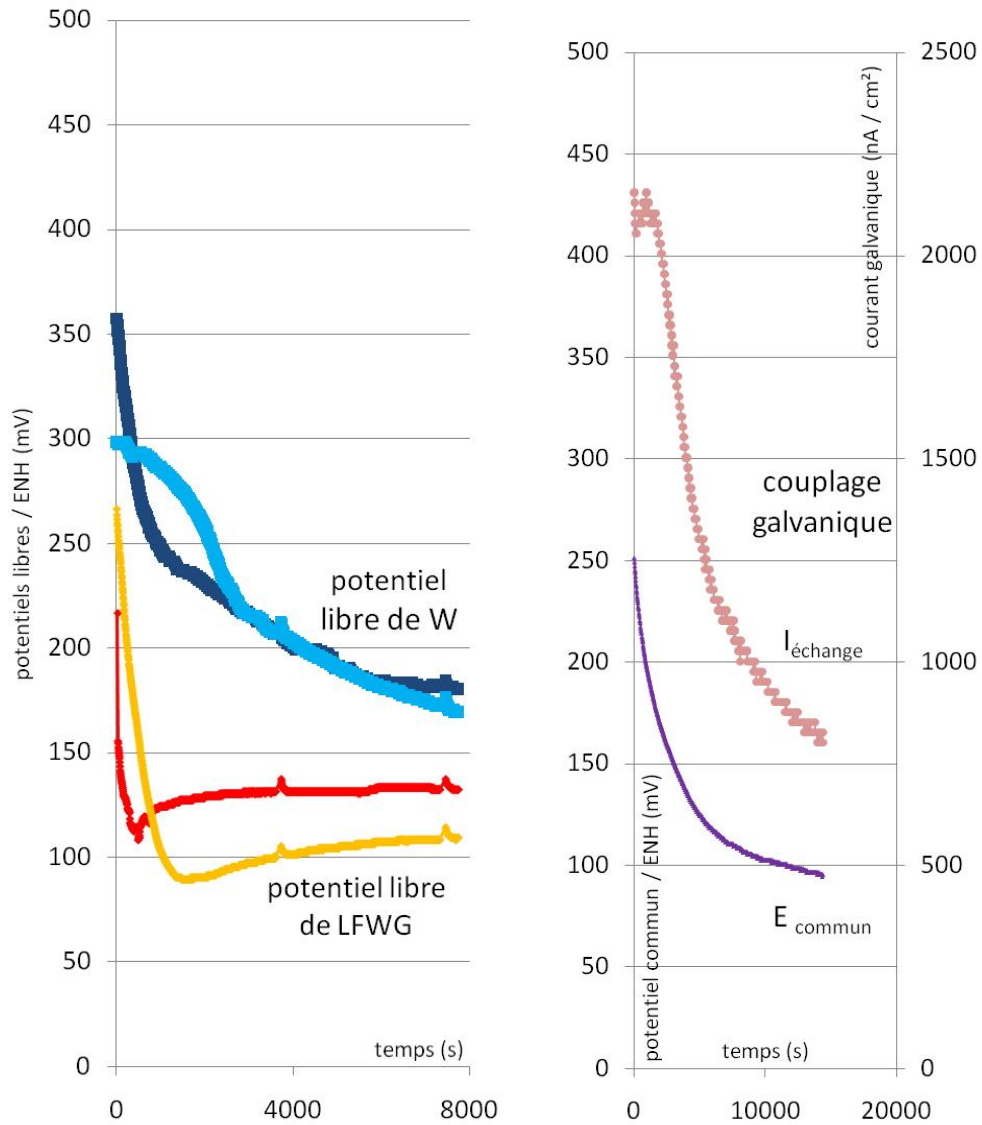


Fig. 5. Exemple de couplage galvanique entre un alliage (ici : alliage parent W avec LFWG sa brasure secondaire préconisée) ; à gauche : rappel des évolutions des potentiels libres individuels des deux alliages pour comparaison

quantités significatives d'autres éléments non nobles destinés à faciliter l'opération de brasage, ce qui pénalise probablement leur résistance à la corrosion.

Cependant, même pour ces brasures secondaires, la corrosion reste tout de même très lente.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier sincèrement la société Ivoclar Vivadent qui leur a fourni gracieusement tous les alliages nécessaires à cette étude.

REFERENCES

- [1]. *P.Steinmetz and C.Rapin*, "La corrosion des alliages dentaires : phenomenology et exemples" in *Cahiers de biomatériaux dentaires 1. Matériaux minéraux*, Editor Masson, Paris, 1992
- [2]. *P.De March, P. Berthod*, "A metallographic study of several alloys and of their pre-solder and post-solder joints used in dental prostheses", *Materials Science: An Indian Journal*, **vol. 4**, no. 4, 2008, pp. 297-305
- [3]. *C. Rochaix*, "Electrochimie, thermodynamique-cinétique", Editor Nathan, Paris, 1996
- [4]. *S.P.Kedici, A.Abbas Aksüt, M.Ali Kiliçarslan, G.Bayramoglu and K.Gökdemir*, "Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media", *Journal of Oral Rehabilitation*, **vol 25**, no 10, 1998, pp. 800-808
- [5]. *D.Sun, P.Monaghan, W.A.Brandtley, W.M.Johnston*, "Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media", *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol 87, no. 1, 2002, pp. 86-93
- [6]. *D.Sun, P.Monaghan, W.A.Brandtley, W.M.Johnston*, "Electrochemical impedance spectroscopy study of high-palladium dental alloys. Part II: Behavior at active and passive potentials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **vol 13**, no 5, 2002, pp. 443-448
- [7]. *S.Viennot, M.Lissac, G.Malquarti, F.Dalard, B.Grosgeat*, "Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium", *Acta Biomaterialia*, **vol 2**, no. 3, 2006, pp. 321-330
- [8]. *A.Ciszewski, M.Baraniak, M.Urbane-Brychczynska*, "Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys", *Dental Materials*, **vol 23**, no. 10, 2007, pp. 1256-1261
- [9]. *E.Rahm, D.Kunzmann, H.Döring, R.Holze*, "Corrosion-stable nickel- and cobalt-based alloys for dental applications", *Microchimica Acta*, **vol 156**, no. 1-2, 2006, pp. 141-145
- [10]. *R.R. Al-Hity, H.F.Kappert, S.Viennot, F.Dalard, B.Grosgeat*, "Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?", **vol 23**, no 6, 2007, pp. 679-687
- [11]. *C.M.Wylie, R.M.Shelton, G.J.P.Fleming, A.J.Davenport*, "Corrosion of nickel-based dental casting alloys", *Dental Materials*, **vol 23**, no. 6, 2007, pp. 714-723

- [12]. *M.J.Pourbaix*, “Atlas of electrochimica equilibra in aqueous solution”, Editor Pergamon press, Oxford, 1966
- [13]. *P.De March, P. Berthod*, “Electrochemical behaviour in corrosion and galvanic corrosion of several alloys used in fixed partial dentures when immersed in a Fusayama saliva”, *Materials Science: An Indian Journal*, in press