

La corrosion des matériaux métalliques dentaires

par Pierre COLON* , Arlette MASSON**,
Bernadette PARA MORICE*** et Janine THIBAUT****

Cet article est spécialement destiné aux professeurs des classes de 1^{ère} dont le programme d'enseignement comporte l'étude de la corrosion des métaux.

Nous nous proposons d'illustrer la corrosion électrochimique par un exemple peu souvent évoqué et qui touche pourtant chacun d'entre nous : la corrosion des matériaux métalliques dentaires.

En matière de corrosion électrochimique toute hétérogénéité du matériau métallique ou du milieu électrolytique est source de différence de potentiel électrique ; il y a alors risque d'oxydation du métal.

Les matériaux métalliques utilisés en bouche et le milieu salivaire buccal sont sujets à toutes sortes d'hétérogénéités ; ainsi, la corrosion des matériaux métalliques dentaires fournit des exemples de tous les types de corrosion répertoriés.

Les conséquences de cette corrosion peuvent être des colorations inesthétiques de la dentine et/ou de la gencive mais aussi des fractures aux conséquences parfois dramatiques.

* Laboratoire de Biomatériaux, Faculté de Chirurgie dentaire, Université Paris VII - rue Garancière - 75006 PARIS.

** Laboratoire de Chimie de l'E.N.S. - 1, rue Maurice Arnoux - 92120 MONTROUGE.

*** Laboratoire C.F.H. - École Centrale des Arts et Manufactures - Grande Voie des Vignes - 92290 CHATENAY-MALABRY.

**** Université Pierre et Marie Curie - G.R.E.D.I.C. - Bâtiment 72-73 - 4, place Jussieu - 75252 PARIS Cedex 05.

1. LES HÉTÉROGÉNÉITÉS : SOURCES DE CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE

Dans le milieu salivaire, l'existence de zones confinées et les modes d'alimentation génèrent des variations locales ou temporaires de concentrations en protons, oxygène dissous, chlorures, sulfures, paramètres essentiels de la corrosion ; ainsi, dans une zone confinée entre deux dents, la salive est moins riche en oxygène dissous que la salive présente dans l'ensemble de la bouche.

Tout **alliage métallique** comporte des **hétérogénéités** -. En effet, la grande affinité chimique de certains constituants et impuretés de l'alliage, les fait se concentrer sous forme de précipités dans la masse du matériau. D'autre part, la présence de défauts favorise la germination des précipités. Ceux-ci sont donc plus importants dans des sites privilégiés tels que les joints de grains qui sont des zones de transition raccordant des cristaux d'orientation différente [1].

Il est d'autant plus difficile d'éviter la formation de ces précipités que l'élaboration du matériau s'opère sur de petits volumes, ce qui est précisément le cas dans le laboratoire du prothésiste dentaire [2].

(La composition de quelques alliages dentaires est donnée en annexe II).

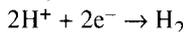
2. LA CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE

2.1. Les réactions d'oxydo-réduction

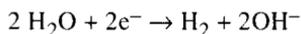
L'existence d'hétérogénéités détermine la formation de micropiles ; la réaction d'oxydation se produit sur les sites anodiques (constituant les pôles - des micropiles), la réaction de réduction sur les sites cathodiques (constituant les pôles +).

La corrosion d'un matériau métallique au contact d'une solution électrolytique a lieu selon la réaction d'oxydation d'un ou plusieurs constituants de l'alliage : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ (appelée aussi « dissolution » du métal par les corrosionnistes) si les électrons sont pris en charge par une espèce susceptible de se réduire, soit, typiquement :

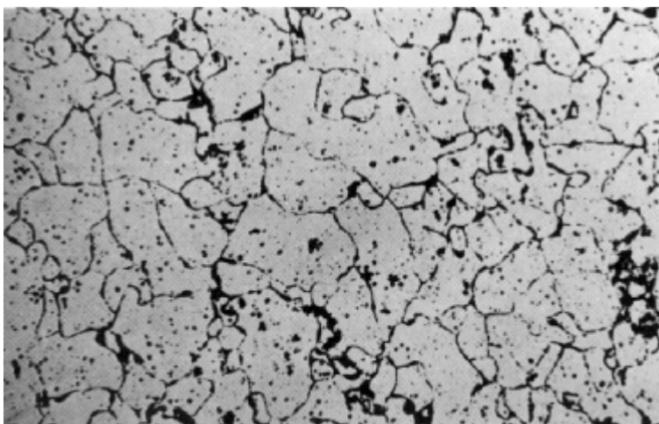
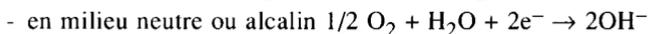
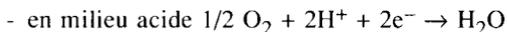
- en milieu acide, les ions H^{+} , réduits en dihydrogène :



– en milieu neutre ou alcalin, les molécules d'eau, réduites selon la réaction :



– en milieu aéré, l'oxygène dissous (provenant de l'équilibre eau/air), réduit selon les réactions :



Grossissement : 55 Des carbures de chrome localisés préférentiellement sur les joints de grains d'un alliage sont ici visibles. Le carbone est une impureté très difficile à éliminer lors de l'élaboration des matériaux.

Remarquons que les hétérogénéités se manifestent aussi bien à l'échelle macroscopique dans le milieu salivaire par exemple, qu'à l'échelle microscopique dans l'alliage.

2.2. Les différentes formes de corrosion

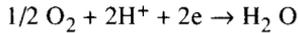
Les différentes formes de corrosion, qui peuvent se manifester éventuellement en bouche sont les suivantes :

a) **La corrosion dite «généralisée»** qui affecte la totalité de la surface du matériau. Celui-ci est d'autant moins oxydé qu'il est plus noble. Cette noblesse (ou résistance à la corrosion) n'est pas seulement liée au pouvoir réducteur intrinsèque des métaux (potentiel normal des

couples M/M^{n+}) mais plus précisément au comportement spécifique du matériau au contact d'une solution électrolytique donnée ; c'est le potentiel de corrosion (dit aussi potentiel de dissolution) qui rend compte de ce comportement. Les potentiels de corrosion du fer dans différents milieux sont donnés en annexe 3. Une corrosion « généralisée » peut s'observer par exemple sur une couronne faite d'un alliage à forte teneur en fer.

b) La corrosion dite « galvanique », liée à la coexistence de matériaux métalliques de nature différente, couplés par l'intermédiaire de l'électrolyte salivaire et des tissus buccaux ; celle-ci apparaît par exemple si un alliage précieux, « noble », constituant d'une couronne et un amalgame obturant une cavité de carie sont mis en présence ; l'amalgame se « dissout » ; la différence de potentiel entre l'alliage précieux (pôle +) et l'amalgame (pôle -) peut alors atteindre 500 mV, la densité de courant qui circule quelques $\mu A/cm^2$.

c) La corrosion dite « caverneuse », liée à l'existence, à la jonction de deux dents, d'une zone confinée engendrant une différence de concentration en oxygène dissous (formation d'une pile Evans ; cf. [1]) ; le métal au contact de la zone confinée, moins riche en oxygène dissous, est alors oxydé ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) tandis que dans la zone aérée se produit la réduction de l'oxygène dissous :



d) La corrosion dite localisée par « piqûres » : un certain nombre d'alliages utilisés en bouche, contenant du chrome, sont passivables ; leur protection contre la corrosion généralisée résulte de la formation d'un film d'oxyde (cette formation s'accompagne d'une augmentation du potentiel de corrosion qui peut atteindre plusieurs centaines de millivolts) ; mais ces alliages restent sensibles à une corrosion prenant naissance localement sur des zones restreintes où se manifeste une rupture de la couche de passivation.

Ce type de corrosion concerne par exemple les structures en alliages nickel-chrome (couronnes ; bridges) comportant des précipités de carbure de chrome qui empêchent la formation d'une couche protectrice parfaitement continue [1].

e) La corrosion localisée dite « intergranulaire » qui se développe sur les joints de grains de l'alliage, domaines privilégiés des variations de concentration des constituants de l'alliage.

Ce type de corrosion touche par exemple les alliages précieux utilisés pour les couronnes et les obturations coulées.

Il est important de remarquer que ces différents types de corrosion se manifestent simultanément et qu'aux dégradations strictement électrochimiques s'ajoutent les dégradations dues aux contraintes mécaniques liées aux pressions de mastication qui peuvent atteindre 20 MPa, (environ 200 fois la pression atmosphérique).

3. PRÉVENTION DE LA CORROSION

De la résistance à la corrosion dépendent l'esthétique et la longévité des matériaux ainsi que la tolérance biologique ; le fabricant du matériau, le prothésiste, le praticien et le patient ont chacun leur rôle en matière de prévention de cette corrosion :

– Le **fabricant** doit éviter la présence dans l'alliage, d'éléments favorisant la constitution de variations de concentrations ; le carbone, par exemple, se concentre sur les joints de grains et à certaines températures, provoque la formation de composés enrichis en chrome ; de ce fait la matrice de l'alliage est appauvrie en chrome, élément passivant, et sa résistance à la corrosion se trouve diminuée.

– Le **prothésiste** intervient pour élaborer (couler ; mettre en forme) les structures qui seront placées en bouche ; il doit veiller à obtenir l'homogénéité maximale du matériau et procéder, si nécessaire, à des traitements thermiques : ces montées et tenues en température des alliages permettent aux éléments constituants concentrés en certains sites, de diffuser.

– Le **praticien** doit éviter de mettre en présence des alliages de noblesse différente ; il doit veiller à la qualité des états de surface des matériaux ; plus le polissage est fin, meilleure est la résistance à la corrosion de la surface au contact du milieu salivaire.

– Le **patient** enfin, peut et doit, par une hygiène régulière prévenir les accumulations de débris alimentaires dans les zones confinées qui suscitent des variations locales de concentrations en protons, sulfures, chlorures, et oxygène dissous.

Les recherches actuelles de nouveaux matériaux dentaires se font dans deux voies concurrentes :

– l'amélioration des matériaux métalliques utilisés : ajout d'éléments (par exemple le palladium) renforçant la résistance des alliages à la corrosion ; emploi de matériaux nouveaux comme le titane.

– le remplacement des alliages par des matériaux non métalliques non conducteurs (céramiques ; composites) : ces matériaux qui ne sont plus sujets à la corrosion électrochimique sont, par contre, délicats à mettre en œuvre.

Annexes

1. COMPOSITION DE LA SALIVE

(Seuls les constituants importants du point de vue corrosion sont donnés ; les constituants de la salive, minéraux, organiques, au nombre de plusieurs dizaines, varient d'un individu à l'autre et pour un même individu, d'une heure à l'autre).

H⁺ : le pH = $-\log(H^+)$ varie entre 5,5 et 7,5.

O₂ dissous : quelques mg/l ; à titre comparatif, la teneur maximale en oxygène dissous des eaux naturelles est de 5 mg/l (à température ambiante et au contact de l'air).

Cl⁻ : environ 0,9 g/l ; les chlorures sont présents sous forme de chlorures de sodium, de potassium et de calcium.

2. COMPOSITIONS TYPIQUES DE CERTAINS ALLIAGES ET LEUR UTILISATION

A l'intérieur d'une même famille, les propriétés d'un alliage dentaire : propriétés mécaniques, possibilité de liaison avec la céramique, varient avec sa composition (la céramique permet des restaurations esthétiques mais nécessite une cuisson et un accrochage sur l'armature métallique) [2].

N.B. : **Les compositions** ci-dessous sont données **en pourcentages pondéraux**.

Amalgames

(Poudre : Ag 70 % ; Sn 25 % ; Cu 4 % ; Zn 1 %)

Ce sont des alliages élaborés à froid par trituration d'une poudre à base d'argent et de mercure ; c'est encore le matériau de choix pour l'obturation des cavités sur molaires et prémolaires malgré des qualités esthétiques discutables.

Alliages précieux

(Au 76 % ; Ag 10 % ; Cu 10 % ; Pd 2 % ; Pt 2 %)

Ces alliages sont utilisés pour la réalisation d'obturations coulées (inlay), de couronnes, de bridges ; certains alliages précieux sont destinés à servir d'armature pour la réalisation de couronnes ou de bridges céramométalliques.

Alliages nickel-chrome

(Ni 60 % ; Cr 35 % ; Si 2 % ; Mo 2 % ; Fe 1 %)

Ces alliages sont utilisés pour la réalisation de couronnes et de bridges, qu'ils soient entièrement métalliques ou céramométalliques.

Alliages cobalt-chrome

(Co 66 % ; Cr 29 % ; Mo 5 %)

Leurs propriétés mécaniques élevées, associées à une faible densité et une excellente résistance à la corrosion, imposent de plus en plus ces alliages pour la constitution d'armatures de prothèses amovibles.

Remarque : l'utilisation des **alliages composés presque à 100 % de titane** reste à l'heure actuelle, compte-tenu du coût élevé de leur mise en œuvre, réservée à l'implantologie.

3. POTENTIELS ÉLECTROCHIMIQUES

Les potentiels électrochimiques sont donnés par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) :

– Potentiel red-ox normal du couple Fe/Fe^{2+} :

$$E^0 \text{Fe}/\text{Fe}^{2+} = -0,44 \text{ V}$$

– Potentiel de corrosion du fer :

dans NaCl 1 mol.l^{-1} : $-0,72 \text{ V}$

dans $\text{Na}_2 \text{CrO}_4$ 1 mol.l^{-1} : $-0,16 \text{ V}$

dans HCl 1 mol.l⁻¹ : - 0,58 V
dans NaOH 1 mol.l⁻¹ : - 0,22 V
◇ ◇ ◇

N.B. : Les professeurs intéressés par l'enseignement de la corrosion et de l'anticorrosion peuvent s'adresser au Centre Français de la corrosion (CEFRACOR) - 28, rue St Dominique - 75007 Paris -
Tél. : (16-1) 47.05.10.73.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. BÉNARD - A. MICHEL - J. PHILIBERT - J. TALBOT
Métallurgie générale (éd. Masson).
- [2] SKINNER ET PHILLIPS : Sciences des matériaux dentaires
Paris, 1971 - Prelat.