

La Corrosion

Société Francophone de Biomatériaux Dentaires

B. GROSGOGÉAT, P. COLON

Date de création du document 2009-2010

Table des matières

I Définition.....	3
II Principales formes de Corrosion.....	5
II.1 Corrosion généralisée ou uniforme.....	5
II.2 Corrosion localisée.....	5
III Les Méthodes d'Évaluation de la Résistance à la Corrosion.....	7
III.1 Matériel électrochimique	7
III.2 Principales méthodes électrochimiques.....	8
IV Propriétés Electrochimiques des Métaux et Alliages utilisés en Odontologie.....	11
V Manifestations Pathologiques Buccales	12
V.1 Pathologie dentaire locale	12
V.2 Pathologie dentaire locorégionale.....	12
V.3 Pathologie nerveuse locorégionale.....	12
VI Recommandations Pratiques	13
VII Annexes.....	14

OBJECTIFS

- Comprendre le phénomène de la corrosion en milieu buccal en découvrant les nombreux facteurs associés. Découvrir les conséquences sur le plan des métaux et alliages avec les différents types de corrosion possibles et les effets biologiques associés.

INTRODUCTION

Toutes les restaurations et prothèses métalliques sont amenées à être exposées dans la cavité buccale à un environnement corrosif. Le principal électrolyte du milieu buccal est la salive, qui est un milieu très variable en fonction de la nature du bol alimentaire ingéré, des variations de température intra-orale, des différences d'aération selon les zones considérées, de la présence et de la composition de la plaque dentaire ou du tartre, de certains états physiologiques (grossesse) et/ou pathologiques (diabète). Les liquides physiologiques (et tout ce que l'on regroupe sous l'appellation générale de fluides extra-cellulaires) peuvent constituer, dans certains cas, un second électrolyte agissant sur les reconstitutions dentaires, particulièrement dans les zones plus ou moins anaérobies (sillons gingivo-dentaires et zones occluses). Enfin, le sang, qui peut être présent dans la cavité buccale au niveau des zones tissulaires inflammatoires ou traumatisées, constitue également un électrolyte particulièrement agressif. Cette extrême variabilité du milieu explique que les phénomènes et les manifestations de la corrosion endobuccale sont très différents d'un patient à l'autre, bien que le mécanisme des réactions soit toujours identique. De ce fait, en clinique, il est nécessaire d'avoir une attitude prudente et raisonnée afin de limiter les risques de corrosion.

I DÉFINITION

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

Nous décrirons uniquement la **corrosion électrochimique** qui intervient de façon très majoritaire dans le domaine biomédical.

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a **formation d'une pile avec passage de d'un courant**.

Anode = électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

Cathode = électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

Elles peuvent :

- prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage
- être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

- Une **réaction d'oxydation**



- Une **réaction de réduction**



Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé **courant de corrosion**.

Lorsqu'un métal de valence n est plongé dans un milieu conducteur des ions Mn^+ passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions Mn^+ est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée **potentiel d'électrode**.

Le **potentiel d'équilibre** est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst :

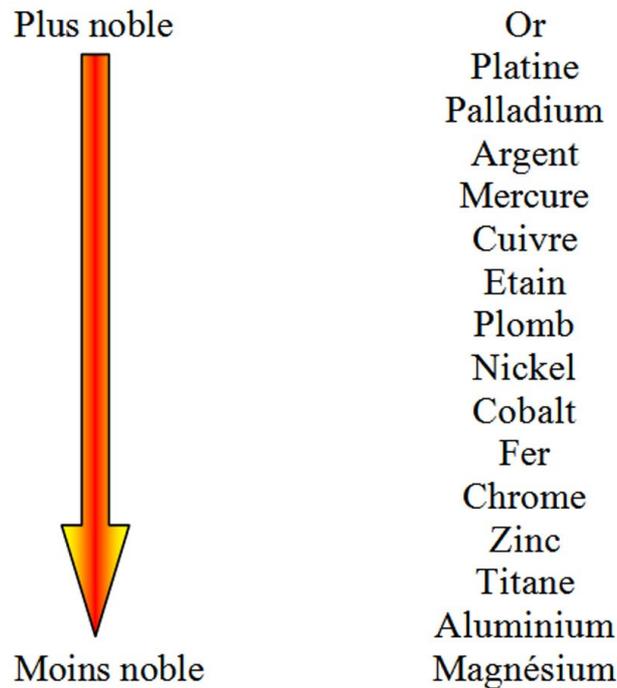
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Le **potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon** est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesurée par rapport à une électrode de référence.

Les **électrodes de références** sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. Celle qui est le plus utilisée est l'électrode au calomel saturé (E.C.S ou S.C.E en version anglo-saxonne). Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de **série galvanique ou échelle galvanique (Figure 1)**.

De très nombreux paramètres tels que la composition, la structure cristallographique, la mise en œuvre des matériaux métalliques ont une influence sur les processus de corrosion.

Figure 1 : Echelle galvanique du plus noble au moins noble



II PRINCIPALES FORMES DE CORROSION

II.1 CORROSION GÉNÉRALISÉE OU UNIFORME

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

II.2 CORROSION LOCALISÉE

- **Corrosion par piqûre**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

- **Corrosion intergranulaire**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.

- **Corrosion par crevasse**

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

- **Corrosion galvanique**

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'*anode* et la plus noble est la *cathode*. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques.

- **Corrosion et dissolution sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- **Corrosion par frottement**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

- **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

III LES MÉTHODES D'ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE À LA CORROSION

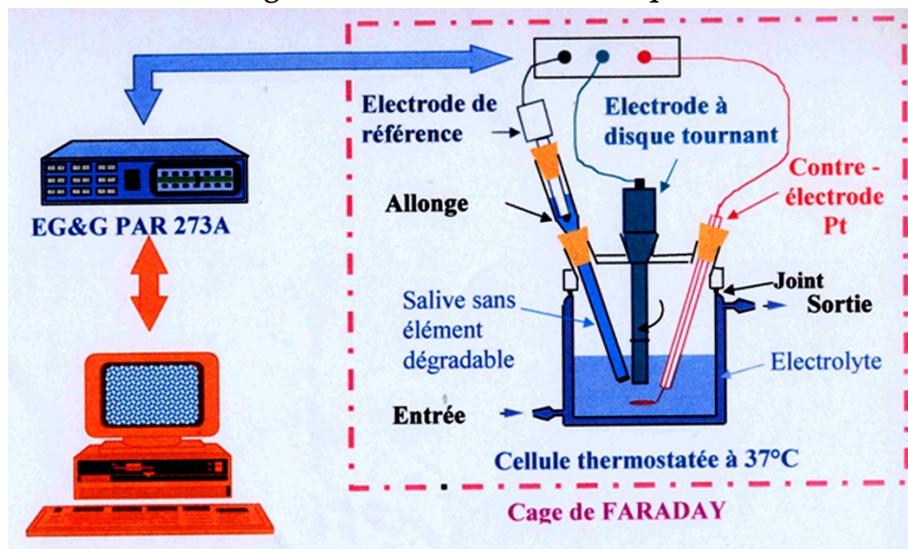
L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface et à des mesures du relargage ionique dans les milieux qui ne seront pas présentées dans ce chapitre.

III.1 MATÉRIEL ÉLECTROCHIMIQUE

Les essais se font dans un milieu artificiel dont la composition peut être variable. Le plus souvent il s'agit d'une salive artificielle dont le seul élément organique est l'urée.

La cellule électrochimique à double paroi est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté, à une température constante et définie (37°C) (figure 2).

Figure 2 : Cellule électrochimique



Classiquement trois électrodes sont utilisées:

- **l'électrode de travail** : il s'agit de l'échantillon à étudier, entouré d'un cylindre en polytétrafluoroéthylène. L'ensemble échantillon-cylindre constitue l'embout de l'électrode à disque tournant afin de travailler sous un régime d'agitation dynamique reproductible assurant l'homogénéisation de la solution.

- **l'électrode de référence** : les tensions sont mesurées par rapport à une électrode de référence. Celle la plus souvent utilisée en laboratoire est saturée en chlorure de potassium (ECS). Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule par l'intermédiaire d'un fritté.
- **l'électrode auxiliaire** : un fil de platine est utilisé comme contre-électrode dans les études où des perturbations en tension ou en courant sont imposées au système.

Le montage fait intervenir un potentiostat qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail, géré par des microprocesseurs. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques.

III.2 PRINCIPALES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

A l'exclusion du potentiel de corrosion qui peut également être mesuré *in vivo*, les mesures sont réalisées *in vitro*.

La validité des résultats obtenus est fortement dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux dentaires sont testés (nature de l'électrolyte, intervalle de potentiel choisi, vitesse de balayage, degré de polissage de l'échantillon) et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

- Potentiel de corrosion

La potentiométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion : E_{corr}) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/réf.

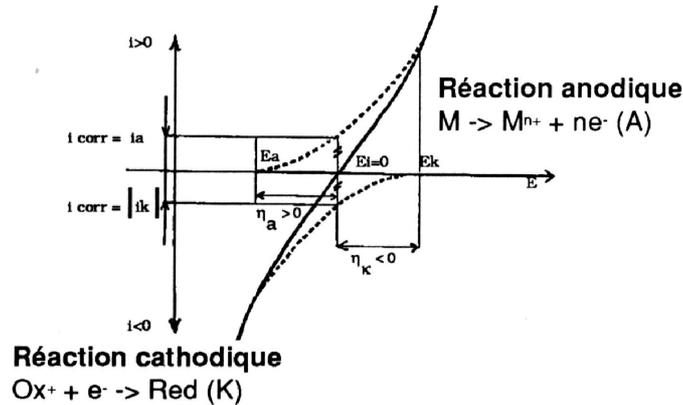
Les courbes potentiel/temps (**figure 3**) permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

- Courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale, ou courbes potentiodynamiques.

Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine

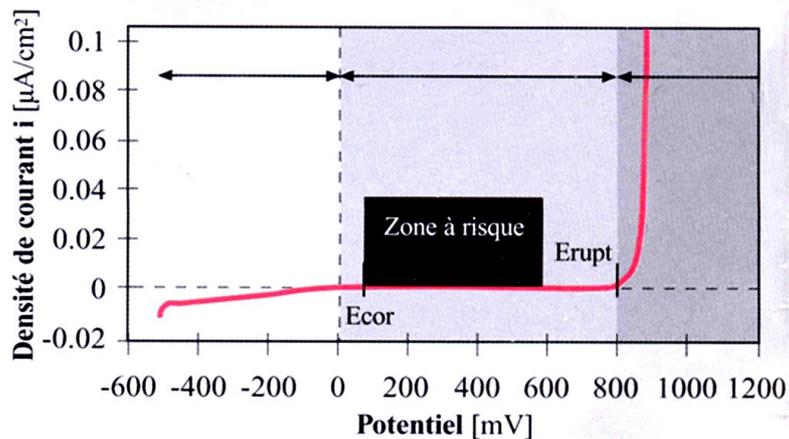
cathodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (**figure 4**). La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

Figure 4 : Courbe de polarisation : principe de construction



A titre d'exemple, il est présenté la représentation schématique de comportement électrochimique d'un matériau passivable (**fig. 5**).

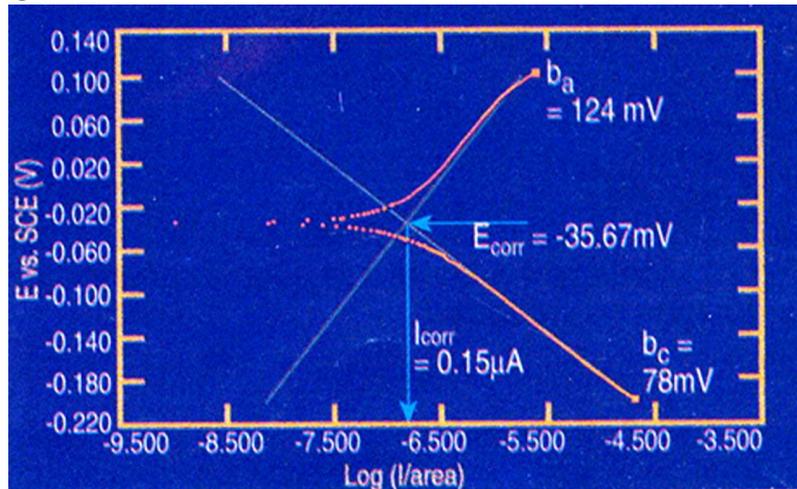
Figure 5 : Courbe de polarisation : exemple



- Courant de corrosion

Il est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion endobuccale, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (**figure 6**).

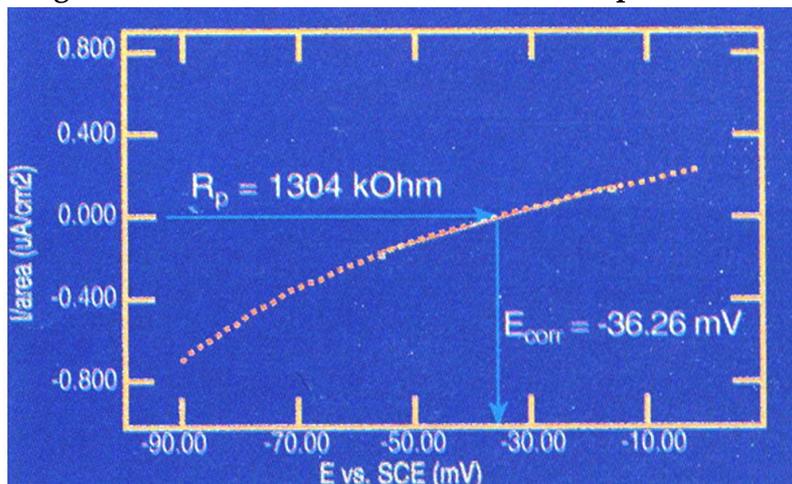
Figure 6 : Détermination de l'intensité du courant de corrosion



- Résistance de polarisation

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à + ou - 50mV (figure 7).

Figure 7 : Détermination de la résistance de polarisation



La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l' Ω/cm^2 .

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

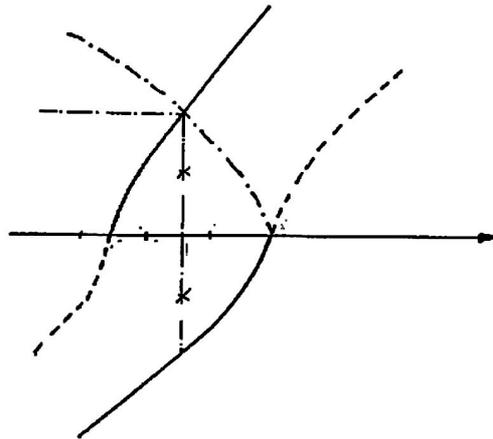
- Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique

Prenons l'exemple de deux alliages A et B avec $E_{\text{corr A}} < E_{\text{corr B}}$. Dans ce cas, l'alliage A est l'anode et l'alliage B est la cathode, traçons la partie anodique de la courbe de polarisation

de l'alliage A et la partie cathodique de la courbe de polarisation de l'alliage B (tracé d'Evans), à l'intersection de ces deux courbes (**figure 8**) :

- les courants anodiques et cathodiques sont égaux en valeur absolue, le courant obtenu donne la valeur du courant de court circuit ou courant de couplage galvanique
- les deux métaux prennent un potentiel commun, appelé potentiel de couplage galvanique

Figure 8 : Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique



La résistance à la corrosion constitue donc un critère de choix aussi important que les propriétés métallurgiques et physiques des alliages.

IV PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES DES MÉTAUX ET ALLIAGES UTILISÉS EN ODONTOLOGIE

En ce qui concerne les alliages à base de métaux précieux il faut, lors des traitements au laboratoire, respecter une mise en œuvre rigoureuse pour ne pas modifier la teneur ou la localisation des éléments d'additions non précieux qu'ils contiennent.

De façon générale, les alliages Co-Cr ont une résistance à la corrosion plus élevée que celle des alliages Ni-Cr, l'addition de molybdène (Mo) améliore les propriétés électrochimiques alors que celle de béryllium (Be) les diminue.

En ce qui concerne les matériaux à base titane, il a été démontré que du fait de la formation d'une couche passive à la surface, ils présentent une grande résistance à la corrosion. Cependant il faut être très vigilant car les ions fluorures, présents dans certains dentifrices et bains de bouche peuvent provoquer des phénomènes de corrosion par piqûres, tant au niveau des implants que des éléments prothétiques en titane.

V MANIFESTATIONS PATHOLOGIQUES BUCCALES

Les phénomènes corrosifs entraînent la libération d'ions métalliques provoquant ainsi des lésions au niveau de la dent et des tissus environnants, mais aussi à distance. Ceci a pour conséquence des manifestations soit de type toxique, soit de type allergique. Le polymorphisme de cette pathologie a longtemps fait, et fait encore, parfois douter de son étiologie réelle.

V.1 PATHOLOGIE DENTAIRE LOCALE

Il est décrit des chocs électriques pulpaire, des fractures radiculaire (liés au bimétallisme), l'apparition de caries dentaire (adjacent à des reconstitutions métalliques), le ternissement des alliages (au niveau des pièces métalliques cathodiques s'agissant de surcharges) et des tatouages gingivaux (dus au relargage des ions argent) (**figure 9**).

Figure 9 : Tatouage gingival



V.2 PATHOLOGIE DENTAIRE LOCORÉGIONALE

Elles sont essentiellement représentées par des altérations de la muqueuse buccale et de la fibromuqueuse, mais ne sont toutefois pas spécifiques de l'électro galvanisme. Il s'agit de toutes les inflammations que l'on peut observer dans la sphère buccale : érythème, érosion, ulcération, gingivite, stomatite, glossite, chéilite, perlèche et kératoses.

V.3 PATHOLOGIE NERVEUSE LOCORÉGIONALE

Il s'agit essentiellement du dysfonctionnement des glandes salivaires (hypersialie et hypertrophie glandulaire).

VI RECOMMANDATIONS PRATIQUES

Pour prévenir l'apparition des phénomènes de corrosion :

- Le fabricant doit veiller à l'uniformité du ou des alliages : contrôle rigoureux des compositions, éviter les ajouts d'éléments d'alliage peu nobles. Il doit également fournir des informations sur la résistance à la corrosion des biomatériaux. Bien que la procédure ne soit pas obligatoire, la résistance à la corrosion de certains alliages est évaluée selon la norme NF EN ISO 10271, ce qui assure que les propriétés électrochimiques de ces alliages sont satisfaisantes. Par ailleurs, certains fabricants indiquent dans leur documentation commerciale la valeur de certains paramètres (R_p , E_{corr} ...). Il est nécessaire d'encourager ces démarches.

- Le prothésiste doit assurer une mise en œuvre irréprochable (éviter les défauts de fonderie, contrôles précis des températures de coulée, utiliser des creusets en fonction de l'alliage utilisé, ne pas réutiliser d'anciennes masselottes, maîtriser les procédures de refroidissement, polir parfaitement les surfaces pour supprimer toute oxydation superficielle, prévoir un traitement thermique final de ré-homogénéisation).

- Le praticien doit prescrire, conformément à la directive européenne 93/42/CEE, le ou les alliages en prenant en compte l'ensemble des paramètres cliniques et notamment en réalisant un bilan les alliages déjà existants dans la cavité buccale afin de prendre en compte les éventuels risques de corrosion galvanique. Il faut dans la mesure du possible limiter le nombre de matériaux utilisés (par exemple il faut réaliser les faux-moignons et suprastructures dans le même métal ou alliage). Le praticien doit également veiller à ce le rapport des surfaces anodique/cathodique ne soit pas défavorable, et ce particulièrement lors de la réalisation de brasures.

VII ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

- BENARD J, MICHEL A, PHILIBERT J, TALBOT J. : Métallurgie générale. Masson, Paris, 1991.
- ELIADES G, ELIADES T, BRANTLEY W, WATTS D. : Dental materials in vivo. Quintessence Book, Carol Stream, 2003
- GROSGOGEAT B, BRUGIRARD J. : Les essais de corrosion des biomatériaux : leurs usages, leurs limites, leurs fondements. Matériaux et Techniques 5-6: 15-27, 2001.
- GUYONNET JJ., GREGOIRE G., JONJOT-CHAMPION S. et al. : Electrodegalvanisme buccal et sa pathologie. Moyens et protocoles d'expérimentation. Encyclopédie Médico-Chirurgicale 23063D10 : 6p, 1993.
- LANDOLT D. : Traité des matériaux .12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997
- NORMAND B, PEBERE N, RICHARD C, WERY M. : Prévention et lutte contre la corrosion. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004
- TOUMELIN-CHEMLA F. : Propriétés électrochimiques des alliages utilisés en Odontologie. Encyclopédie Médico-Chirurgicale 23-0636-10 (Odontologie): 7p, 1998.