

UNIVERSITE DE NANTES
UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE D'ODONTOLOGIE

Année 2004

Thèse n°

LA BIOCOMPATIBILITE
DES ALLIAGES COULES NON PRECIEUX
UTILISES EN ODONTOLOGIE

THESE POUR LE DIPLOME D'ETAT DE
DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée
et soutenue publiquement par :

Claire BENION

Née le 14/12/1978

le 1^{er} juin 2004 devant le jury ci-dessous :

Président : Monsieur le Professeur A. JEAN
Assesseur : Monsieur le Professeur A. DANIEL
Assesseur : Madame le Docteur B. LICHT

Directeur : Monsieur le Docteur H. LOGET

PLAN

INTRODUCTION	6
1. GENERALITES SUR LES ALLIAGES UTILISES EN ODONTOLOGIE	7
1.1. Composition et structure.....	7
1.1.1. Définition d'un alliage	7
1.1.2. Définition de la composition d'un alliage	7
1.1.3. Structure et phases d'un alliage	8
1.1.4. Composition et indications des alliages coulés utilisés en Odontologie	8
1.1.4.1. Les alliages précieux	8
1.1.4.2. Les alliages non précieux	9
1.1.4.2.1. Les alliages à base nickel-chrome.....	9
1.1.4.2.2. Les alliages à base cobalt-chrome.....	10
1.1.4.2.3. Les alliages à base cuivre	10
1.1.4.2.4. Les alliages de titane	10
1.1.5. Classification des alliages utilisés en Odontologie.....	12
1.1.6. Classification des alliages coulés non précieux	13
1.1.7. Quelques alliages non précieux coulés utilisés aujourd'hui	14
1.1.7.1. Les alliages nickel-chrome	14
1.1.7.2. Les alliages cobalt-chrome	15
1.1.7.3. Les alliages de titane coulés	16
1.1.8. Rôle des différents constituants des alliages non précieux	16
1.2. Rappels sur la technique de coulée à cire perdue des alliages non précieux	18
1.2.1.1. Principe général	18
1.2.1.2. Traitements thermiques	18
1.2.1.3. Chronologie de l'élaboration d'une prothèse conjointe.....	19
1.2.1.4. Chronologie de l'élaboration d'une prothèse adjointe.....	21
1.2.1.5. Les défauts de fonderie	21
1.2.2. Cas particulier de la coulée du titane	23
1.2.2.1. La technique de coulée à cire perdue appliquée au titane	23
1.2.2.2. Problèmes liés à la coulée du titane	25
1.3. Propriétés physiques et mécaniques des alliages coulés.....	27
1.3.1. Propriétés physiques	27

1.3.1.1. Alliages précieux	27
1.3.1.2. Alliages non précieux.....	28
1.3.1.2.1. Alliages nickel-chrome	28
1.3.1.2.2. Alliages cobalt-chrome	29
1.3.1.2.3. Le titane	29
1.3.2. Propriétés mécaniques	30
2. BIOCAMPATIBILITE, CORROSION ET PROPRIETES BIOLOGIQUES DES ALLIAGES DENTAIRE	31
2.1. La biocompatibilité.....	31
2.1.1. Définitions de la biocompatibilité	31
2.1.2. Facteurs intervenant sur la biocompatibilité des matériaux dentaires	33
2.1.3. Facteurs intervenant sur la biocompatibilité des alliages dentaires.....	34
2.1.4. Tests permettant d'évaluer la biocompatibilité des matériaux dentaires.....	34
2.1.4.1. Rappels historiques	34
2.1.4.2. Législations, exigences.....	35
2.1.4.3. Les tests normalisés	36
2.1.4.3.1. Les tests initiaux.....	36
2.1.4.3.2. Les tests secondaires	39
2.1.4.3.3. Les tests pré-cliniques	42
2.1.5. Tests d'évaluation de la biocompatibilité des alliages dentaires.....	42
2.2. La corrosion	43
2.2.1. La corrosion chimique	43
2.2.2. La corrosion électrochimique.....	43
2.2.2.1. Définition.....	43
2.2.2.2. Mécanisme.....	44
2.2.3. La corrosion biologique ou biochimique	45
2.2.4. La corrosion endo-buccale	45
2.2.5. La corrosion galvanique.....	46
2.2.5.1. Définition.....	46
2.2.5.2. Mécanisme.....	46
2.2.6. Les différentes formes de corrosion	47
2.2.6.1. La corrosion uniforme ou généralisée.....	48
2.2.6.2. La corrosion localisée	48
2.2.6.2.1. La corrosion par piqûres	48

2.2.6.2.2. La corrosion par plaques.....	48
2.2.6.2.3. La corrosion par crevasses.....	48
2.2.6.2.4. La corrosion intercrystalline.....	49
2.2.6.2.5. La fatigue-corrosion.....	49
2.2.6.2.6. La corrosion par contrainte.....	49
2.2.6.2.7. La corrosion sélective.....	49
2.2.7. Les facteurs de la corrosion.....	49
2.2.7.1. Les facteurs internes.....	49
2.2.7.1.1. La nature de l'alliage et sa composition.....	49
2.2.7.1.2. La structure de l'alliage et sa microstructure.....	50
2.2.7.1.3. L'état de surface.....	50
2.2.7.1.4. Les pellicules d'oxydation.....	50
2.2.7.1.5. Les déformations et les tensions mécaniques dans le métal.....	51
2.2.7.1.6. La fatigue.....	51
2.2.7.2. Les facteurs externes.....	51
2.2.7.2.1. Les facteurs chimiques.....	51
2.2.7.2.2. Les facteurs physiques.....	52
2.2.7.2.3. Les couplages galvaniques.....	53
2.2.7.2.4. Les caractéristiques biologiques variables d'un individu à l'autre.....	53
2.2.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	53
2.2.8.1. Les méthodes qualitatives : examen visuel et micrographique.....	54
2.2.8.2. Les méthodes pondérales.....	54
2.2.8.3. Les méthodes électrochimiques.....	55
2.2.8.3.1. Les méthodes électrochimiques spécifiques.....	55
2.2.8.3.2. Les méthodes électrochimiques concernant le relargage ionique et faisant appel à des techniques d'extraction.....	58
2.2.8.4. Autres méthodes d'évaluation de la corrosion.....	59
2.2.9. La pathologie issue de la corrosion.....	60
2.2.9.1. La pathologie gingivo-dentaire locale.....	60
2.2.9.1.1. Signes fonctionnels.....	60
2.2.9.1.2. Signes physiques.....	60
2.2.9.2. La pathologie loco-régionale.....	61
2.2.9.2.1. Signes fonctionnels.....	61
2.2.9.2.2. Signes physiques.....	62

2.2.9.3. La pathologie générale	63
2.3. Propriétés biologiques des alliages.....	64
2.3.1. La toxicité.....	64
2.3.2. L'allergie.....	65
2.3.2.1. Quelques définitions	65
2.3.2.2. Données générales sur l'allergie de contact	66
2.3.2.2.1. Mécanisme de l'hypersensibilité de type IV.....	66
2.3.2.2.2. Manifestations cliniques de l'allergie de contact.....	67
2.3.2.2.3. Quelques principes concernant l'allergie de contact.....	68
2.3.2.2.4. Les tests d'hypersensibilité.....	69
2.3.3. La mutagenèse et la cancérogenèse	70
2.3.3.1. Généralités - Définitions	70
2.3.3.2. Méthodes d'étude du potentiel cancérigène des métaux entrant dans la composition des alliages dentaires	73
3. LE POINT SUR LA BIOCOMPATIBILITE DES ALLIAGES COULES NON PRECIEUX UTILISES EN ODONTOLOGIE	75
3.1. La corrosion	75
3.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome.....	75
3.1.1.1. Le ternissement.....	75
3.1.1.2. La couche d'oxyde	75
3.1.1.3. Comportement électrochimique des alliages nickel-chrome et cobalt- chrome dans le milieu buccal.....	78
3.1.1.3.1. Les alliages nickel-chrome	78
3.1.1.3.2. Les alliages cobalt-chrome	80
3.1.2. Le titane.....	81
3.1.2.1. La couche d'oxyde.....	81
3.1.2.2. Comportement électrochimique du titane dans le milieu buccal.....	82
3.2. La corrosion galvanique.....	83
3.2.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome.....	83
3.2.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome couplés aux alliages précieux	83
3.2.1.2. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome couplés aux amalgames.....	84
3.2.1.3. Couplage alliages nickel-chrome / alliages cobalt-chrome.....	85
3.2.2. Le titane.....	86

3.3. La toxicité	88
3.3.1. La toxicité systémique	88
3.3.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome	88
3.3.1.2. Le titane	89
3.3.2. La toxicité locale	89
3.3.2.1. Toxicité locale de quelques ions	90
3.3.2.2. Toxicité locale des alliages	91
3.3.3. Les effets subtoxiques	95
3.4. L'allergie liée aux alliages non précieux coulés	97
3.4.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt chrome	97
3.4.2. Le titane	100
3.5. La mutagenèse et la cancérogenèse des métaux	103
3.5.1. Métaux cancérogènes démontrés ou possibles chez l'homme	103
3.5.1.1. Cancérogènes pour l'homme	103
3.5.1.2. Cancérogènes possibles	103
3.5.2. Métaux non classés pour leurs propriétés cancérogènes	104
3.5.2.1. Métaux présentant des propriétés mutagènes	104
3.5.2.2. Métaux ne présentant pas de propriétés mutagènes significatives	106
3.5.2.3. Métaux dont les données de mutagenèse sont limitées ou inexistantes	106
3.6. Interactions entre les alliages coulés non précieux et les microorganismes	107
3.6.1. Les alliages nickel-chrome	107
3.6.2. Les alliages cobalt-chrome	107
3.6.3. Le titane	107
CONCLUSION	109
TABLE DES ILLUSTRATIONS	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114

INTRODUCTION

Les alliages coulés non précieux traditionnels, sont largement utilisés en Odontologie, en raison de leurs excellentes propriétés physiques et mécaniques et de leur faible coût. Ils trouvent ainsi de nombreuses indications à la fois en prothèse adjointe, et en prothèse conjointe. Ces alliages font cependant l'objet d'une vive critique depuis quelques années, du fait de leur capacité à se corroder, qui compromet leur biocompatibilité dans le milieu buccal.

D'un autre côté, le titane, bien que réputé pour être le matériau métallique le moins toxique de tous ceux utilisés dans la cavité buccale (sa biocompatibilité est comparée, par certains auteurs, à celle de la céramique (38)) est encore peu employé dans sa forme coulée. Ne pourrait-il pas pourtant être une alternative aux alliages non précieux coulés traditionnels ?

Le but de cet exposé est de faire le point sur la biocompatibilité des alliages coulés non précieux à travers les différentes études *in vitro* et *in vivo* effectuées jusqu'à aujourd'hui. Il n'a pas la prétention d'être un rapport exhaustif, mais plus un bilan objectif de l'état de connaissance actuel dans ce domaine.

La première partie présentera les alliages coulés couramment utilisés en Odontologie, leurs modes d'élaboration, ainsi que leurs principales propriétés physiques et mécaniques.

Dans une deuxième partie, la biocompatibilité, les propriétés électrochimiques et biologiques des alliages seront définies de manière générale. Les problèmes de corrosion, la toxicité des alliages coulés non précieux, leurs effets allergiques, mutagéniques et carcinogéniques seront décrits dans une troisième partie.

1. GENERALITES SUR LES ALLIAGES UTILISES EN ODONTOLOGIE

1.1. Composition et structure

1.1.1. Définition d'un alliage

Selon SKINNER et PHILLIPS (1971), le mélange solide obtenu, en général par fusion de deux ou plusieurs métaux ou métalloïdes est appelé alliage.

Un système d'alliage est une addition de deux métaux ou plus dans toutes les proportions possibles et considéré dans son ensemble ou « comme un tout ».

1.1.2. Définition de la composition d'un alliage

On peut classer les alliages d'après le nombre des éléments alliés. Un alliage à deux éléments est dit binaire, ternaire lorsque trois éléments sont présents, etc. Plus le nombre d'éléments augmente, plus la structure devient complexe.

La composition d'un alliage peut être exprimée de deux manières, soit selon le pourcentage en poids des éléments contenus dans l'alliage, soit selon le pourcentage d'atomes de chaque élément contenu dans l'alliage (pourcentage atomique).

Le *pourcentage en poids* est la manière la plus courante de décrire la composition d'un alliage, et est utilisé par les fabricants et par les organisations de normes.

Cependant, les propriétés biologiques sont mieux comprises en connaissant le *pourcentage atomique*. Le pourcentage atomique met en évidence le nombre d'atomes disponibles et susceptibles d'être relargués dans la cavité buccale (69).

1.1.3. Structure et phases d'un alliage

On peut classer les alliages d'après la miscibilité des atomes de chaque élément à l'état solide.

1- L'alliage le plus simple est celui dans lequel les atomes de deux métaux se confondent dans un même réseau spatial. Les métaux sont alors dits « solubles » l'un dans l'autre à l'état solide et cela s'appelle une solution solide ou alliage monophasé (une phase correspond à la partie homogène d'un système, physiquement distincte et mécaniquement séparable).

On distingue les solutions solides d'insertion et les solutions solides de substitution :

Dans une *solution solide d'insertion*, les atomes du métal soluté se placent dans les espaces libres laissés entre les atomes cristallins de l'autre métal : le solvant.

Dans une *solution solide de substitution*, les atomes du métal soluté occupent au hasard les places normalement occupées par l'autre métal dans son réseau cristallin.

2- Dans quelques alliages, des phases intermédiaires peuvent se former lorsque deux métaux ne sont que partiellement solubles à l'état solide : ces phases sont des composés intermétalliques.

Idéalement, un alliage dentaire devrait présenter la structure d'une solution solide ou alliage monophasé. Cependant, les conditions réelles de solidification aboutissent généralement à la formation de phases intermédiaires.

La complexité des phases intermédiaires dépend directement de la nature, du nombre et des proportions des éléments mineurs (61).

1.1.4. Composition et indications des alliages coulés utilisés en Odontologie

1.1.4.1. Les alliages précieux

On appelle alliage précieux, un alliage à base d'or.

Les alliages à base d'or sont composés du système or-cuivre-argent auquel peuvent s'ajouter d'autres éléments en quantité variable (le palladium, le platine, le zinc).

L'AFNOR différencie selon la proportion en poids d'or et d'éléments nobles c'est-à-dire de la famille du platine (platine Pt, palladium Pd, iridium Ir, ruthénium Ru, rhodium Rh), les alliages précieux : + 750 millièmes, semi-précieux ou ors blancs : + 500 millièmes, et quart-précieux : + 250 millièmes (61).

Les alliages d'or sont utilisés tant pour l'obturation de pertes de substances coronaires en Odontologie conservatrice (inlays), qu'en prothèse conjointe (inlay core, couronnes, bridges, infrastructures d'éléments céramo-métalliques) ou adjointe (châssis métalliques). Dans les techniques céramo-métalliques (TCM), on utilise beaucoup d'alliages à base argent-palladium (alliage semi-précieux) ; le prix de revient des alliages semi-précieux est beaucoup moins élevé que celui des alliages précieux mais certains ont une mauvaise résistance à la corrosion (8).

1.1.4.2. Les alliages non précieux

Pour des raisons économiques et de par leurs propriétés mécaniques excellentes, l'utilisation des alliages non précieux s'est largement développée depuis 1965.

1.1.4.2.1. Les alliages à base nickel-chrome

Généralement désignés en Odontologie sous le nom de « nickel-chrome », ces alliages inoxydables sont essentiellement composés de nickel pour 60 à 80% et de chrome pour 10 à 25% comme éléments de base, voire de fer pour certains (10-12%). Ils comprennent en plus un certain nombre d'éléments d'addition, comme l'aluminium (Al), le carbone (C), le bore (B), le molybdène (Mo), le silicium (Si).

Les alliages nickel-chrome sont le plus fréquemment utilisés en prothèse conjointe pour l'élaboration d'inlay core, couronnes ou bridges et comme infrastructures dans les réalisations céramo-métalliques.

1.1.4.2.2. Les alliages à base cobalt-chrome

Généralement désignés sous le nom commercial déposé de « stellites », les alliages cobalt-chrome sont essentiellement des alliages base cobalt, soit ternaires, cobalt-chrome-molybdène (alliages classiques), soit quaternaires cobalt-chrome-nickel-molybdène (alliages plus récents) auxquels sont ajoutés différents éléments en faible quantité afin d'en modifier les propriétés (8).

Les alliages cobalt-chrome coulés sont le plus fréquemment utilisés en prothèse adjointe pour la confection des châssis. Notons que de nouveaux alliages à base de cobalt ont été développés plus spécialement comme alliages destinés à la technique céramo-métallique. Ils sont censés être utilisés comme des alliages précieux et s'adapter à la majorité des céramiques dentaires (49).

1.1.4.2.3. Les alliages à base cuivre

Les alliages à base de cuivre se développent à partir des années quatre-vingt. Pour des raisons économiques, dans certains pays de l'Europe de l'Est, les bronzes à usage dentaire (à base cuivre-étain) commencent à être utilisés dès 1978 ; des alliages équivalents se retrouvent aux USA, en Amérique Latine et au Japon. Cependant, des études démontrent que ces types d'alliages posent des problèmes de corrosion et de toxicité; leurs utilisations dans le domaine de la reconstruction prothétique sont donc très discutables (49).

1.1.4.2.4. Les alliages de titane

Le titane, en raison de son excellente biocompatibilité, a trouvé des applications multiples en Odontologie, mais il a des difficultés à s'imposer en Europe. En effet, actuellement, les japonais sont les principaux utilisateurs. Ils ont su développer une technique capable de surmonter les difficultés de base liées à la coulée. Cette mise en œuvre du titane nécessite des moyens très spécifiques, notamment au niveau des revêtements, des techniques de fusion et de coulée, et ensuite des céramiques destinées à les recouvrir. Cependant, en maîtrisant l'ensemble de ces paramètres, le titane coulé pourrait trouver de nombreuses

indications en Odontologie : tant en prothèse conjointe (inlay core, couronnes, ponts, suprastructures sur implant) qu'en prothèse adjointe (complète et adjointe) et maxillo-faciale. Actuellement la technique de coulée est exclusivement employée pour la réalisation d'éléments de prothèse adjointe.

Quels alliages de titane utilise-t-on en Odontologie ?

Le titane dit « commercialement pur » est en fait un alliage titane-oxygène contenant au maximum 0,35% de cet élément. Selon les normes, on distingue quatre grades différents de titane « commercialement pur » en fonction du taux d'oxygène qu'ils contiennent (de 0,12 à 0,35% maximum).

L'alliage commercialement pur peut également inclure d'autres impuretés en insertion (H, C, et N) qui modifient sa structure et donc ses propriétés. Des éléments d'addition sont donc nécessaires et se classent en deux catégories : les éléments alphas comme l'aluminium et le bore qui favorisent la structure hexagonale et les éléments bêtas comme le molybdène, le vanadium, le niobium et le fer favorisant la structure cubique à l'air ambiant. On distingue alors trois types d'alliages : les alliages alpha, les alliages bêta et les alliages à structure mixte alpha+bêta.

Les alliages alpha sont utilisés dans l'industrie aérospatiale. Ils sont difficiles à usiner à température ambiante.

Les alliages bêta se soudent et s'usinent plus facilement dans des conditions industrielles, ce qui les rendrait attractifs pour un usage dentaire.

Les alliages à structure mixte alpha+bêta notamment le TA6V4 est très largement utilisé notamment en implantologie pour ses performances améliorées par rapport au métal pur.

Dans la littérature récente, on relève des propositions d'alliages prothétiques titane-palladium et titane-cuivre-nickel. Ces compositions n'ont pas encore donné lieu à commercialisation.

En effet, même si les modes de mise en forme proposés aujourd'hui pourraient répondre aux critères de précision requis en prothèse dentaire, le titane et ses alliages ne possèdent pas encore l'ensemble des qualités que l'on réclame à un alliage prothétique. C'est le cas notamment des défauts de fonderie qu'ils présentent après coulée, et de leur aptitude au soudage (49).

1.1.5. Classification des alliages utilisés en Odontologie

L'ADA (American Dental Association) classe les alliages selon leur composition:

- les alliages de haute teneur en or : $\geq 60\%$ en poids de métaux nobles + $\geq 40\%$ en poids d'or,
- les alliages de teneur réduite en or : $\geq 25\%$ en poids de métaux nobles,
- les alliages non précieux : $< 25\%$ en poids de métaux nobles.

Métaux nobles : or (Au), platine (Pt), iridium (Ir), ruthénium (Ru), rhodium (Rh).

Métaux non nobles : argent (Ag), cuivre (Cu), zinc (Zn), indium (In), étain (Sn), gallium (Ga), chrome (Cr), cobalt (Co), molybdène (Mo), aluminium (Al), fer (Fe), béryllium (Be), manganèse (Mn), titane (Ti), nickel (Ni), vanadium (V), niobium (Nb), zirconium (Zr), tungstène (W).

Remarque : au niveau métallurgique, l'argent est considéré comme un élément noble mais en raison de sa forte réactivité dans la cavité buccale, l'ADA le classe dans les métaux non précieux (68).

Une nouvelle classification des alliages coulés utilisés en Odontologie s'est établie sur la base de la documentation obtenue lors de l'exposition internationale 2001 à Cologne, selon la composition minimale de certains éléments constitutifs et selon les propriétés physiques minimales de l'alliage (49).

Les alliages précieux se répartissent en 3 groupes selon leurs propriétés physiques minimales :

- les alliages « *pour la technique céramo-métallique* »,
- les alliages « *conventionnels* » pour les restaurations dentaires fixées entièrement métalliques,
- les alliages « *universels* », récemment apparus, pour l'ensemble des travaux prothétiques (céramo-métalliques, pour les chapes destinées à être recouvertes de résines composites de laboratoire, pour les travaux conventionnels, ou encore pour les châssis de prothèse adjointe partielle).

Chaque groupe est divisé en trois sous-groupes selon sa composition minimale c'est-à-dire selon que l'alliage est :

- de haute teneur en or (base or-platine-palladium)

- de teneur réduite en or (or en partie remplacé par du palladium)
- à base d'argent (pour la technique conventionnelle) ou à base de palladium (pour la technique céramo-métallique, avec ou sans argent).

Les très violentes critiques allemandes contre les alliages contenant du palladium ont conduit des fabricants à proposer des alliages soi-disant plus sûrs, sans palladium ni métaux « à risque », qu'ils ont qualifiés de «bio» (à base d'or et de platine). Aucune documentation scientifique les décrivant n'était cependant disponible lors de leur présentation à l'exposition internationale de Cologne en avril 2001...

- Les alliages non précieux sont classés selon leur composition minimale, en
- alliages à base de nickel-chrome,
 - alliages à base de cobalt-chrome (plus ou moins Pt ou Au),
 - alliages à base de cuivre (bronze),
 - alliages à base de titane (Ti grade1, Ti grade 4, TiAl6V4, TiAl5Fe2.5, TiAl6Nb...).

1.1.6. Classification des alliages coulés non précieux

Il n'existe aucune classification « officielle » des alliages coulés non précieux. En l'absence de norme, il est possible de proposer plusieurs types de classifications fondées notamment sur :

- la composition :
 - Ni-Cr-Fe : versions primitives ;
 - Ni-Cr-Mo-Be : pour la coulabilité, en TCM surtout ;
 - Ni-Cr-Mo : la majorité des alliages utilisés en prothèse conjointe ;
 - Co-Cr-Mo : pour la TCM (avec basses teneurs en C) et pour la prothèse adjointe partielle (PAP) ;
 - Co-Cr-W : pour TCM uniquement ;
 - titane pur essentiellement.
- l'utilisation spécifique de l'alliage :
 - pour la coulée conventionnelle ;
 - pour la technique céramo-métallique ;

- pour les ponts collés (surtout les alliages Ni-Cr-Mo-Be) ;
- pour la prothèse adjointe partielle ;
- pour la prothèse adjointe complète ;
- pour la prothèse maxillo-faciale ;
- pour les suprastructures sur implant.

1.1.7. Quelques alliages non précieux coulés utilisés aujourd'hui

1.1.7.1. Les alliages nickel-chrome

Le tableau (Fig.1) regroupe quelques alliages largement diffusés, par ordre décroissant du constituant majeur (48).

Fig.1 : Tableau : Compositions d'alliages dentaires nickel-chrome disponibles commercialement (d'après MEYER, 1992) :

alliages	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	Be	Ga	Si	C	Divers
Groupe1: NiCrFe												
Euroceram	72.5		1.1	23.1						2.4		0.97(Mn)
Chromatit H	63.0		10.0	23.0						2.25		0.95(Mn,B)
Groupe2:NiCrMoBe												
Ultratek	80.1	0.5	0.1	11.4	2.5	1.2		1.7				2.4(Al)
Rexillium III	76.0	0.5		13.0	3.0		2.0	1.5	1.00	1.00		
Cristal B	76.0	2.0		14.0	5.0			1.5				
Groupe3 :NiCrMo												
Biobond C etB	78.0			11.0	3.0	/				/		B ?Sn
Ceramalloy II	73.0	/	0.1	18.0	4.0					3.2	0.02	B
Wiron 77	70.0			20.0	6.0					/	0.02	Ce,B
Wiron S	70.0			16.0	5.0					/	0.04	Mn,Al
Lite Cast	69.0			16.0	14.0					/		Al,Mn
MicrobondNP2	66.2		5.0	13.5	7.0				7.5	0.75		
Biomate-C	64.2		0.1	24.4	7.1					3.80		0.34(Al,B)
MicrobondNP3	64.0		1.0	22.0	9.0	4.0						
Wiron 88	64.0			24.0	10.0					/	0.02	Ce
Unibond	64.0		/	22.0	9.0					/		Al,Mn...
Unibond forte	63.0		1.0	21.5	8.0					/	/	Ta,Ce,La
Remanium CS	59.0	0.5	1.0	26.0	11.0					1.5	0.05	

1.1.7.2. Les alliages cobalt-chrome

Les alliages cobalt-chrome peuvent être considérés comme des compositions ternaires cobalt-chrome-molybdène, pour la plupart, et cobalt-chrome tungstène pour quelques alliages TCM (48).

Fig.2 : Tableau : Compositions d'alliages dentaires cobalt-chrome coulés, disponibles commercialement (d'après MEYER, 1992) :

alliages	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	Ga	Si	C	divers
Groupe 1 : alliages pour châssis de PAP											
Crutanium		75.0		15.0	5.0		5.0				
Wisil		65.0		28.0	5.0				0.5	0.5	1.0(Mn)
Wisil M		64.0		28.0	6.0				0.5	0.5	1.0(Mn)
Vitallium 2		64.2		28.0	5.9				0.8	0.25	Mn
Vitallium		60.6		31.5	6.0				0.75	0.45	Mn
Wironit		64.0		28.0	5.0				/	0.35	Mn
Wironit XH		63.0		30.0	5.0				/	0.40	Mn
Wironium		63.0	29.0	29.0	5.0				/	0.25	Mn
Wirocast		33.0		30.0	5.0				/	0.35	Mn
Groupe 2 : alliages pour TCM en prothèse conjointe											
Dentitan		69.5		24.0	4.5		2.0				
Wirobond		63.0		31.01.04	3.0				/	0.02	Mn,Ce
Microbond VI		61.1		32.0	5.5				0.7		
Unibond 2000		60.5		31.01.04	5.5	1.0			/	/	Cu,Mn
Novarex		56.0		27.0							10.0(W)
Genesis		53.0		27.0							10.0(W)
Neobond II		52.2	0.5	27.8				2.5	0.5	0.4	12.4(W)

1.1.7.3. Les alliages de titane coulés

Les éléments d'addition contenus dans les alliages de titane coulés sont l'oxygène, le fer, l'azote, le carbone, l'hydrogène (49).

Fig.3: Composition chimique du titane pur-DIN 17850 (d'après QUINQUIS, 1993) (52):

Matériau	Composition chimique (masse en %)					
	Fe	O	N	C	H	Ti
Grades						
Ti1	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	reste
Ti2	0.20	0.18	0.05	0.06	0.013	reste
Ti3	0.25	0.25	0.05	0.06	0.013	reste
Ti4	0.30	0.35	0.05	0.06	0.013	reste

1.1.8. Rôle des différents constituants des alliages non précieux (48)

Le nickel : très malléable et très dur, se polit très bien; métal blanc grisâtre. Le nickel et le fer combinés rendent le travail à froid de l'alliage, plus facile.

Le cobalt : confère les propriétés mécaniques à l'alliage : la résistance, la rigidité, la dureté. C'est un métal blanc rougeâtre.

Le chrome : il joue un rôle dans la résistance à la corrosion de l'alliage par son effet de passivation. Il est un métal blanc inoxydable.

Le molybdène : augmente la dureté ; il permet d'obtenir des grains métalliques plus fins. Il a remplacé le tungstène dans les alliages cobalt-chrome eu égard à sa meilleure résistance à la corrosion.

Le silicium, le manganèse et l'aluminium : ils améliorent la coulabilité; ce sont des désoxydants. Leur affinité pour l'oxygène leur confère une influence majeure dans la formation de la pellicule d'oxyde à haute température.

Le carbone : il améliore les propriétés mécaniques comme l'élasticité grâce à la formation de carbures notamment des carbures de chrome. Son faible taux permet de conserver aux alliages nickel-chrome un certain degré de ductilité, compatible avec la finition par usinage des pièces coulées. La faible teneur en carbone permet également la conservation de propriétés électrochimiques acceptables.

Le béryllium et le bore : ils contribuent à abaisser sensiblement l'intervalle de fusion des alliages qu'ils composent, facilitant ainsi les opérations de fonderie et limitant le retrait.

Le niobium et le tungstène : ils donnent également des carbures

D'autres métaux présents en faible quantité : le lanthane et l'yttrium contribuent à l'établissement d'une liaison céramique-alliage nickel-chrome de qualité.

1.2. Rappels sur la technique de coulée à cire perdue des alliages non précieux

1.2.1. Cas des alliages traditionnels (nickel-chrome et cobalt-chrome)

1.2.1.1. Principe général

Les prothèses dentaires sont élaborées selon la technique de fonderie à cire perdue. C'est une méthode qui permet de reproduire en métal, une maquette en cire, et ce, à un unique exemplaire. Le principe consiste à éliminer la cire de la maquette préalablement noyée dans un matériau réfractaire à l'état fluide, et constituant, après durcissement, un moule parfait, communiquant avec l'extérieur par un tunnel dit « tunnel de coulée », puis dans le volume vide ainsi créé au sein de la masse du matériau, à faire pénétrer le métal en fusion, parfois sous pression d'air, le plus souvent par centrifugation, par l'intermédiaire du tunnel de coulée.

Après solidification et destruction du moule, nous obtenons une pièce métallique théoriquement identique à celle de la maquette originale (8).

1.2.1.2. Traitements thermiques

Pour diminuer l'hétérogénéité de concentration des différents constituants de l'alliage, apparue au refroidissement, on peut faire subir à la pièce métallique une série de traitements thermiques afin d'optimiser ses propriétés intrinsèques. Ils comprennent un chauffage suivi d'un maintien à une température fixe, puis d'un refroidissement plus ou moins rapide jusqu'à une température ordinaire. Les traitements thermiques sont essentiellement liés au phénomène de diffusion (interpénétration d'un ou plusieurs éléments dans un autre), soit qu'ils l'empêchent (la trempe), soit qu'ils le favorisent (recuits).

- Les recuits :

ce sont des traitements thermiques d'amélioration qui consistent à réchauffer l'alliage ou la pièce coulée, à une température donnée, pendant un temps donné, pour rapprocher le matériau de son état d'équilibre sur le plan physico-chimique ou structural. Il existe d'une part, les recuits d'homogénéisation, à haute température, pour diminuer l'hétérogénéité chimique, d'autre part, les recuits de cristallisation, qui concernent les matériaux susceptibles de changer de réseau cristallin à une certaine température (fer, étain, cobalt, silice).

- La trempe :

Elle permet de ramener brusquement des alliages d'une température supérieure à leur température de transformation à la température ambiante. Elle s'effectue en retirant la pièce recuite à la flamme, et en la plongeant immédiatement dans l'eau, l'alcool, ou l'huile. On fixe ainsi ses propriétés retrouvées.

- Le revenu :

C'est un recuit à basse température permettant de diminuer les contraintes en dispersant les dislocations, mais sans provoquer de modifications structurales sensibles (exemple: écrouissage) (8).

1.2.1.3. Chronologie de l'élaboration d'une prothèse conjointe

- enduction du modèle positif unitaire (MPU) par deux ou trois couches de vernis espaceur.
- finition des maquettes en cire modelées à leurs formes et dimensions définitives.
- les tiges d'alimentation doivent avoir un diamètre de 3mm; la présence d'évents fins facilite l'évacuation des gaz contenus dans le moule creux lors de la coulée.
- la cire est placée dans un cylindre où est coulé le revêtement compensateur qui permettra de compenser le retrait de coulée de l'alliage lors du refroidissement.
- une heure après le durcissement, le cylindre est placé dans le four à température ambiante et va subir une série de traitements thermiques:
 - chauffe lente jusqu'à 350°C avec un palier de 10 à 15 minutes
 - montée progressive jusqu'à 600°C, suivie d'un nouveau palier de 10 minutes
 - montée rapide et stabilisation à température de coulée: de 800°C pour les alliages nickel-chrome-molybdène + béryllium, de 850 à 900°C pour les alliages nickel-chrome-molybdène classiques et cobalt-chrome-tungstène.
- fusion du métal.

Elle est réalisée soit à l'arc électrique, soit au chalumeau oxyacétylénique, soit, de préférence, par induction électrique.

- à l'arc, le carbone des électrodes risque de fragiliser et de durcir le métal coulé.

- le chalumeau oxyacétylénique et son bec à trous multiples, permettent d'obtenir une flamme douce et mieux répartie, recouvrant bien le bain de métal fondu et évitant ainsi l'oxydation du métal chaud par l'air.

- par induction, procédé de choix, évitant l'oxydation et l'adjonction d'éléments étrangers car n'exige aucun fondant. De plus, la fronde incorporée peut avoir lieu sous atmosphère inerte (argon) ou sous azote, sous hydrogène ou encore sous ammoniac « cracké ».

Remarque : la coulabilité (c'est-à-dire l'aptitude d'un alliage en fusion à remplir et à s'étaler le plus intimement dans un moule réfractaire) ainsi que la qualité du revêtement compensateur sont les deux paramètres qui conditionnent la précision de coulée, principale propriété d'usage d'un élément prothétique.

- pénétration du métal par centrifugation (le plus souvent).

- démoulage de la pièce coulée après refroidissement.

- la tige de coulée est coupée.

- finition des pièces coulées:

De manière générale, il existe plusieurs procédés d'amélioration des états de surface: soit des méthodes de traitement de surface mécaniques (polissage, projection), soit des méthodes chimiques ou électrochimiques, les deux pouvant être combinées. La seule voie de polissage réalisable au laboratoire de prothèse est le polissage mécanique dont le procédé classique est le suivant :

- le grattage qui est une opération manuelle.

- la rectification qui est un procédé utilisant l'outil meule.

- la super-finition et le polissage.

- le brillantage et le lustrage qui parachèvent la pièce coulée.

Les techniques de polissage électrolytique, parfois employées en industrie, ne sont pas réalisables au laboratoire de prothèse en raison du caractère instable et détonnant des bains chimiques.

La tribofinition, méthode de finition basée sur une usure contrôlée des surfaces, avait été proposée et semblait plus homogène ; mais le temps nécessaire à ce procédé l'a rendu irréalisable au quotidien.

Les alliages destinés à la technique céramo-métallique subissent une série de montages des céramiques et de traitements thermiques avant leurs finitions (48).

1.2.1.4. Chronologie de l'élaboration d'une prothèse adjointe

Après confection de la maquette en cire, sur un duplicata (en revêtement réfractaire à liant phosphate) tiré du maître modèle, l'ensemble maquette-duplicata percé en son centre est placé sur le cône de coulée puis noyé dans une masse de revêtement fluide. Le cylindre obtenu est porté au four après durcissement et progressivement chauffé jusqu'à 900°, et maintenu à cette température pendant une heure. Les étapes suivantes sont les mêmes que celles de la prothèse conjointe. Le polissage électrolytique est largement utilisé pour les alliages cobalt-chrome (48).

1.2.1.5. Les défauts de fonderie

La difficulté de la technique de coulée à cire perdue réside dans la maîtrise des manipulations successives, et des facteurs d'erreurs comme :

- la rétraction de la cire,
- l'expansion du revêtement,
- la rétraction du métal,
- la bonne évacuation des cires et des gaz.

Ainsi, malgré toutes les précautions que le prothésiste peut prendre lors de la coulée, du choix du type et de la qualité des matériaux (cire, alliage et revêtement), et malgré son savoir faire, des défauts de fonderie peuvent survenir, compromettant les propriétés de la pièce métallique.

Citons quelques défauts principaux :

1- Les inclusions gazeuses ou soufflures

Elles sont dues à l'emprisonnement des gaz provenant soit de la source de chaleur (que la fusion du métal soit réalisée à l'aide d'un combustible gazeux [chalumeau gaz-air] ou

électronique [four à induction]), soit de l'air atmosphérique [oxygène, hydrogène], dans le métal solide.

Les facteurs qui peuvent diminuer les inclusions gazeuses et les soufflures sont :

- une maquette en cire aussi bien finie que possible pour éviter les rugosités, les bulles ou les fissures,
- une porosité suffisante du revêtement compensateur pour permettre l'échappement des gaz,
- protéger le métal en fusion avec un flux pour éviter tout contact avec l'oxygène,
- une température de coulée du métal aussi basse que possible pour diminuer la solubilité des gaz.

2- Les inclusions solides

Elles sont des hétérogénéités qui affectent le métal en certains endroits. Elles peuvent être liées à l'alliage lui-même (oxydes insolubles par exemple) mais sont le plus souvent accidentelles lors de la fusion (c'est le cas des débris de flux ou de revêtement entraînés par le métal en fusion lorsqu'il frappe les parois du moule lors de la fusion). Ces oxydes inclus dans le métal le durcissent et le rendent fragile.

Les facteurs qui peuvent diminuer les inclusions solides sont :

- un flux du métal en fusion le plus tangentiel aux parois du moule grâce à une tige de coulée bien placée

3- La coulée incomplète

Elle est due au manque de coulabilité.

Les facteurs favorisant une bonne coulabilité sont :

- un revêtement compensateur de bonne qualité,
- une coulée en moule chaud et éventuellement multiplier les tiges de coulée,
- une coulée sous vide qui semblerait idéale quoique les avis soient partagés.

4- Les retassures et microretassures

C'est la conséquence du retrait. On distingue la retassure ouverte : cratère à la surface du métal solide ; et la retassure fermée: croûte superficielle.

Les facteurs pouvant diminuer les retassures et microretassures sont une tige de coulée et une « nourrice » de diamètre d'autant plus important que le point de fusion du métal est élevé.

Au niveau microscopique, il existe aussi des microretassures qui sont dues à la cristallisation progressive à partir des germes lors de la solidification et qui laissent des vides au niveau des espaces intercrystallins : ce sont les microretassures.

5- La non-conformité de la composition chimique globale

Elle est due à l'oxydation d'un élément non noble (cuivre en général) ou à la volatilisation d'un constituant (argent par exemple) au cours de la solidification.

6- La ségrégation

C'est l'apparition d'une différence de concentration d'un certain élément dans une même phase au cours de la solidification, entraînant une diminution des propriétés électrochimiques de la pièce métallique.

Un refroidissement lent et/ou un recuit d'homogénéisation permet d'éviter ce genre de défauts.

7- Les criques et gauchissements

Ce sont des déformations engendrées par la différence de vitesse de refroidissement entre les parties épaisses et minces de la pièce coulée.

Il faut éviter le plus possible les angles vifs et les inégalités d'épaisseur de la maquette en cire (8).

1.2.2. Cas particulier de la coulée du titane

1.2.2.1. La technique de coulée à cire perdue appliquée au titane

La technique de coulée à cire perdue appliquée au titane présente des problèmes techniques spécifiques liés à ses propriétés physiques :

- le point de fusion élevé (1720°C), pouvant entraîner la dégradation des revêtements compensateurs et des creusets,

- la très forte réactivité du titane avec les éléments légers (O, C, N) et avec les céramiques des creusets et des moules, lorsque la température est élevée.

- la faible densité qui réduit beaucoup la chasse du métal fondu dans le moule et nécessite d'importantes pressions d'injection lors de la coulée afin que le métal fondu puisse

mouiller tous les détails des maquettes en cire. Pour compenser ce défaut, on peut utiliser un appareillage à centrifugation élevée ; le nombre et la taille des tiges de coulée doivent également être augmentés.

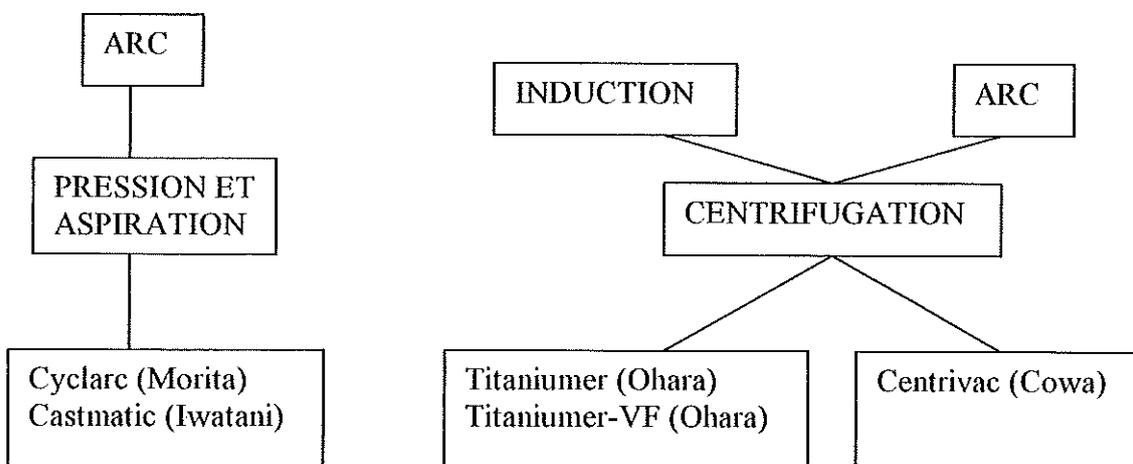
Les méthodes de fusion et de coulée doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- fusion sous vide ou sous basse pression de gaz inerte (par exemple de l'argon),
- surchauffe suffisante du bain de titane,
- coulée rapide sous vide ou basse pression de gaz neutre, sans possibilité de réalimentation du moule, avec éventuellement une aide au remplissage par centrifugation sous vide.
- éventuellement coulée en moule chaud avec refroidissement accéléré et piloté après remplissage, afin de contrôler le processus de solidification dans la mesure du possible (53).

Pour la fusion proprement dite, deux techniques peuvent être utilisées : l'arc électrique et l'induction. Concernant la fusion et la coulée, deux systèmes existent principalement pour la réalisation de pièces prothétiques dentaires :

- les systèmes statiques à pression aspiration,
- les systèmes par centrifugation (47).

Fig.4 : Schéma récapitulatif des différents systèmes de fusion et de coulée du titane (d'après MEYER, 1993) (47) :



Comme pour les pièces prothétiques en alliages traditionnels, les pièces prothétiques en titane pourront subir des traitements thermiques pour une homogénéisation structurale et/ou chimique.

La finition de la pièce prothétique suit la chronologie suivante :

- dégrossissage à l'aide d'une fraise métallique,
- élimination de l'« alpha-case» (couche superficielle « polluée » provenant de la réaction du titane en fusion avec certains composants du revêtement),
- sablage puis nettoyage à la vapeur ou ultrasons,
- surfaçage avec meulettes en caoutchouc et pointes à polir,
- brillantage final (53).

1.2.2.2. Problèmes liés à la coulée du titane

Les problèmes les plus importants liés à la coulée du titane seraient la rugosité superficielle, les porosités internes et les coulées incomplètes. Il est important d'y faire face pour le maintien des propriétés électrochimiques de la pièce coulée. Citons quelques facteurs pouvant diminuer les défauts de coulée.

1- Les facteurs qui peuvent diminuer la rugosité de surface

- la composition du revêtement : il faut utiliser des revêtements de faible réactivité,
- l'absence d'enduit de surface,
- la température du moule: il faudra une température du moule assez basse,
- la faible épaisseur des maquettes en cire.

2- Les facteurs qui peuvent diminuer les porosités internes

- la pression de coulée : elle doit être faible,
- l'herméticité du système de coulée pour éviter les pollutions responsables des inclusions gazeuses dans les pièces de coulée,
- l'absence d'aspiration,
- l'absence d'évents,
- la faible réactivité du revêtement.

3- Les facteurs permettant d'augmenter la coulabilité du titane et de ses alliages sont :

- le diamètre élevé des tiges de coulée,
- une pression de coulée élevée,
- une aspiration,
- des évents,
- la température du moule qui devrait être plutôt élevée,
- une maquette en cire épaisse.

L'ensemble des recommandations mises en évidence pour diminuer les problèmes liés à la coulée du titane sont bien souvent contradictoires. Il faut donc avoir recours à des compromis (38).

Pour pallier aux difficultés inhérentes à la coulée, les industriels ont mis au point d'autres procédés de mise en forme du titane, à savoir la mise en forme par déformation (le formage), l'usinage et l'assemblage par soudage, brasage ou collage.

- Le formage consiste à une mise en forme sans enlèvement de matière.

On distingue le formage à chaud et le formage à froid.

- L'usinage se traduit par une soustraction de matière. On distingue :

- l'électro-soustraction

- les méthodes d'usinage mécanique direct (pour la réalisation des implants, des instruments endodontiques en nickel-titane). Concernant la réalisation d'éléments prothétiques, les systèmes de Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur (CFAO) combinent au laboratoire, informatique et robotique.

- L'assemblage de différentes pièces par soudage, brasage ou collage (29).

1.3. Propriétés physiques et mécaniques des alliages coulés

1.3.1. Propriétés physiques

1.3.1.1. Alliages précieux (8) (48)

Masse volumique : elle varie de 15 à 17 g/cm³ en fonction de la teneur en or. L'or compte parmi les métaux les plus lourds.

Intervalle de fusion : la température de début de fusion est comprise entre 900 et 1000°C selon les alliages. La température de fusion de l'or est de 1063°C.

Conductibilité thermique : les variations thermiques sont transmises de façon rapide au sein de l'alliage précieux. Le coefficient est de 0,06 cal/cm/s.

Coulabilité : la précision et la facilité de leur coulée sont indiscutables.

Retrait à la coulée : en passant de l'état liquide à l'état solide, tous les métaux se rétrécissent. Les pourcentages de retrait de coulée varient en fonction de la composition de l'alliage, mais également en fonction de la forme de la pièce elle-même : plus le diamètre d'une barre métallique est grand, plus le retrait de coulée sera important. La nature et la résistance des matériaux de revêtement influencent également ce phénomène.

Le coefficient de dilatation thermique : il peut varier de 18 à 19.10⁻⁶ /°C selon les alliages. Pour l'or pur, il est de 14,3.10⁻⁶ /°C.

1.3.1.2. Alliages non précieux

1.3.1.2.1. Alliages nickel-chrome (8) (48)

Masse volumique : elle est en moyenne de 8 g/cm^3 , ce qui correspond à une masse deux fois plus faible que celle de l'or. Ceci implique qu'il faut fondre une quantité double pour obtenir une pression d'injection suffisante lors de la centrifugation.

Intervalle de fusion : il s'échelonne de 1050°C à 1100°C ou de 1300°C à 1350°C selon les fabricants.

Conductibilité thermique : elle est en moyenne de $0,03 \text{ cal/cm/s}$, soit deux fois inférieure à celle des ors dentaires.

Retrait à la coulée : au laboratoire, le matériel nécessaire au travail des alliages inoxydables nickel-chrome est plus perfectionné que celui pour le travail des ors. En effet leur intervalle de fusion se situe entre 1050 et 1350°C : cette température est obtenue soit avec des chalumeaux à oxygaz, soit par induction, soit par arc électrique. En raison de cet intervalle de fusion plus élevé, le retrait linéaire théorique de ces alliages est plus important que celui des ors : il est compris entre 2 et 3%. En pratique, il existe un « effet de paroi » entre le métal en fusion et les matériaux de revêtement, ce qui diminue le retrait de coulée.

Coulabilité : l'aptitude de ces alliages à s'étaler intimement dans un moule est fonction de la nature et de la quantité des éléments d'addition. Le bore, le silicium et l'aluminium favorisent la coulabilité de l'alliage. Le fer contrarie la coulabilité de l'alliage.

Le coefficient de dilatation thermique : le coefficient moyen de dilatation thermique des alliages nickel-chrome est compris entre 15 et $17 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ entre 0 et 1000°C .

1.3.1.2.2. Alliages cobalt-chrome (8) (48)

Masse volumique : elle est de $8,3 \text{ g/cm}^3$ (de moitié inférieure à celle des ors). Ceci permet la réalisation d'infrastructures métalliques dont le poids est très inférieur à celles en alliage précieux.

Intervalle de fusion : il est compris entre 1350 et 1400°C . Il est supérieur à celui des alliages précieux.

Retrait de coulée : il est supérieur à celui des alliages précieux (corrélation avec un intervalle de fusion plus élevé).

Coefficient de dilatation thermique : le coefficient moyen de dilatation thermique des alliages cobalt-chrome est de $13.10^{-6} /^\circ\text{C}$ à 20°C . Pour le cobalt pur, il est de $13,8.10^{-6}/^\circ\text{C}$.

1.3.1.2.3. Le titane (9)

Masse volumique : le titane possède une faible masse volumique de $4,5 \text{ g/cm}^3$ à 20°C . A volume égal, le poids d'un élément coulé en titane est deux fois plus léger que celui de son homologue en cobalt-chrome ou en nickel-chrome, trois fois plus léger que celui en or.

Température de fusion : elle de 1720°C . Cette température de fusion élevée est à l'origine des problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre par fusion.

Conductibilité thermique : elle est très inférieure à celle des matériaux conventionnels (c'est la valeur la plus basse pour les métaux purs). Cette propriété est intéressante en prothèse conjointe quand il s'agit de réaliser une couronne sur dent vitale très réceptrice aux stimuli thermiques.

Coefficient de dilatation thermique : il est faible, de $8,35.10^{-6}/^\circ\text{C}$.

1.3.2. Propriétés mécaniques (9)

Fig.5 : Tableau : propriétés mécaniques des alliages coulés précieux et non précieux (d'après BURDAIRON, 1993) :

	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (Vickers)
Alliage de métaux nobles Technique conventionnelle TCM	100-510 400-1100	285-790 480-1300	75-105 90-117	5-30 3-15	60-250 175-400
Alliage de métaux non nobles Prothèse adjointe partielle :					
Alliages Co-Cr- Mo TCM :	485-690	640-825	186-228	1.5-10	300-380
Alliages Ni-Cr	255-730	400-1000	145-220	6-20	210-380
Alliages Co-Cr-Mo	460-640	520-820	145-220	6-15	330-465
Titane pur après coulée (Ohara)	330	450	100	35	190-240

2. BIOCOMPATIBILITE, CORROSION ET PROPRIETES BIOLOGIQUES DES ALLIAGES DENTAIRE

Comme nous venons de le voir, le choix d'un alliage pour chaque application repose sur ses propriétés physiques et mécaniques d'une part, des possibilités d'élaboration au laboratoire et en bouche, d'autre part. Un troisième critère intervient : celui de la biocompatibilité, propriété étroitement liée à la capacité à résister à la corrosion dans le milieu buccal. Il est important de définir globalement ces termes, pour ensuite pouvoir étudier spécifiquement la biocompatibilité des alliages coulés non précieux.

Quelques abréviations :

ADF : association des dentistes de France

AFNOR : association française de normalisation

ALN : laboratoire national d'essai

ANSI/ADA : american national standards institute/american dental association

CEE : comité européen d'évaluation

CEN : commission européenne de normalisation

directives EN : directives européennes de normalisation

FDI : fédération dentaire internationale

ISO : organisation internationale de standardisation

2.1. La biocompatibilité

2.1.1. Définitions de la biocompatibilité

Dans le passé, la biocompatibilité était synonyme d'absence de toxicité et les matériaux dentaires étaient considérés comme acceptables tant qu'ils n'irritaient ou n'empoisonnaient pas le patient ou n'avaient pas d'effet indésirable sur le personnel professionnel impliqué.

De plus, ces interactions se manifestent non seulement autour du matériau mais aussi à distance selon la voie de propagation ou d'élimination des éléments relargués. Elles se manifestent à court, moyen et long terme suivant le type de matériau. Elles peuvent être intenses et brèves, comme modérées et permanentes, les unes apportant une cicatrisation complète, les autres, une nuisance chronique.

La complexité de la biocompatibilité explique donc le grand nombre de tests proposés par les organismes normatifs nationaux et internationaux (AFNOR S91-224 85058 et ISO/TR7405) qui permettent de l'évaluer. Avant de les décrire, examinons les facteurs qui interviennent sur la biocompatibilité des matériaux dentaires.

2.1.2. Facteurs intervenant sur la biocompatibilité des matériaux dentaires

Plusieurs facteurs contribuent, selon GREGOIRE et GUYONNET (1993), à « l'acceptation » du matériau par l'organisme : les facteurs qui vont conditionner sa toxicité directe, et ceux qui conditionnent sa toxicité indirecte.

1- Les facteurs conditionnant la toxicité directe du matériau sont :

- les facteurs thermiques avec en particulier, la réaction de prise, la diffusion thermique qui dépend de l'épaisseur du matériau et de sa conductibilité thermique, la technique de l'opérateur (exemple : cas du polissage d'un amalgame qui peut être bref et sous spray ou prolongé et sans irrigation) ;

- les facteurs chimiques du matériau avec son pH notamment ;

- les facteurs physicochimiques notamment la solubilité du matériau, son potentiel d'adhésion ;

- les facteurs électrochimiques avec la résistance à la corrosion des alliages.

2- Les facteurs conditionnant la toxicité indirecte du matériau et qui sont :

- *d'une part, tous les paramètres interférant sur l'interface dent-matériau :

- le comportement dimensionnel du matériau : son coefficient de dilatation thermique, sa rétraction de polymérisation parfois ;

- le manque d'adaptation du matériau entraînant la pénétration des bactéries ;

- l'évolution dans le temps de l'interface dent/matériau ;

*d'autre part, les paramètres qui conditionnent les relations avec les cellules et microorganismes environnants et notamment l'état de surface du matériau.

2.1.3. Facteurs intervenant sur la biocompatibilité des alliages dentaires

Selon WILLIAMS (1993), deux facteurs principaux déterminent comment un alliage dentaire peut interagir avec les tissus corporels : il s'agit d'une part de la vitesse et du mécanisme de corrosion et d'autre part de l'activité biologique des produits de corrosion, qui peuvent se trouver sous la forme d'ions de composés insolubles. Il est concevable qu'un métal ou qu'un alliage soit très résistant à la corrosion, libérant très peu d'ions dans le corps, mais que l'activité biologique de ceux-ci soit telle qu'elle rende le matériau toxique (localement et/ou à distance de son lieu d'implantation). D'autre part, certains matériaux dont la vitesse de corrosion est relativement élevée peuvent libérer des produits si peu actifs qu'aucune toxicité ne se manifeste.

Idéalement, un alliage dentaire devrait avoir une vitesse de libération d'ions métalliques extrêmement faible et ceux-ci devraient être très peu toxiques.

2.1.4. Tests permettant d'évaluer la biocompatibilité des matériaux dentaires

2.1.4.1. Rappels historiques

La première recherche systématique sur les matériaux dentaires s'est faite à l'institut de recherche de l'Association nationale dentaire des Etats-Unis dans le Cleveland, en 1912, mais cessa en 1914 avec le déclenchement de la Première Guerre Mondiale.

Après la guerre, les recherches reprirent sur l'amalgame, les ciments, les alliages.

Ces recherches s'étendirent en Grande- Bretagne, Australie puis dans tous les pays.

Aux Etats-Unis, l'ADA consacra d'abord une très large part de son budget de recherche à l'étude des caractères physiques des matériaux, laissant de côté tous les problèmes biologiques; mais l'apparition de nouveaux matériaux tels que les résines acryliques firent comprendre l'intérêt de l'étude des réactions tissulaires. Ainsi, le National Bureau of

Standards commença un programme de recherche clinique en 1947, ainsi que la Grande-Bretagne et l'Australie, suivie plus tard par le Japon et l'Allemagne.

Différentes disciplines chirurgicales sont concernées (dentaire, orthopédique, vasculaire, maxillo-faciale, esthétique, ORL, etc.). Chacune tente d'établir le programme d'évaluation le plus efficace pour chaque catégorie de matériau qu'elle utilise, en concertation avec l'ensemble des partenaires concernés (autorités gouvernementales, industriels, chercheurs, universitaires) (24).

2.1.4.2. Législations, exigences

Le choix et l'évaluation clinique de tout matériau ou dispositif destiné à être utilisé chez l'homme sont aujourd'hui réglementés par la Directive « Dispositifs médicaux » 93/42 CEE et son amendement, la Directive « dispositifs médicaux implantables actifs » 90/385 CEE. Nous sommes aujourd'hui confrontés à l'application très stricte du contrôle de l'évaluation clinique des dispositifs médicaux. De plus, les législations en question engendrent des difficultés importantes, pour certains fournisseurs, à conformer leurs produits aux marchés des pays de la Communauté Européenne.

La transcription des directives EN 93/42 et EN 90/385 en législations nationales dans les pays membres de la Communauté Européenne est une difficulté supplémentaire due aux particularités spécifiques de chaque pays. Ainsi, pour une harmonisation au niveau européen, les deux directives seront appuyées par la norme EN 540 « investigations cliniques des dispositifs médicaux sur les sujets humains ». Dans une première étape, l'évaluation pré-clinique des matériaux ou dispositifs médicaux est nécessaire. Dans ce contexte, pour une première évaluation biologique *in vitro* ou *in vivo*, la norme ISO 10 993 concerne le choix, la description et l'interprétation des tests, en tenant compte de la composition chimique des matériaux, de la nature, du degré, de la fréquence et de la durée ainsi que de l'environnement du dispositif ou de ses constituants vis à vis du corps. Ces principes conduisent ainsi à une classification des matériaux ou des dispositifs médicaux facilitant le choix des tests appropriés. La norme ISO 10 993 partie I pour les essais initiaux, prévoit le guide pour l'évaluation initiale en fonction du type, la forme et la durée de contact avec le corps humain. Ainsi, les effets biologiques recherchés sont : la cytotoxicité, le sensibilisation/irritation, la génotoxicité/mutagenicité, et l'hémocompatibilité. Enfin, le Comité Européen de Normalisation a proposé un

« guideline » des informations nécessaires pour pouvoir juger de la sécurité biologique du dispositif médical (49).

2.1.4.3. Les tests normalisés

Les tests proposés par la FDI et l'ISO (rapport technique 7405,1984) sont :

2.1.4.3.1. Les tests initiaux

Ils étudient la toxicité générale du produit.

La dose létale 50 (LC50)

Il s'agit d'un essai de toxicité générale aigue. Le produit est administré soit par voie orale soit par voie péritonéale ; l'animal de laboratoire usuel est le rat. L'évaluation de la toxicité s'appuie sur les signes cliniques (température corporelle, évolution de la courbe de poids, appétit, comportement) et sur l'étude histopathologique des principaux organes prélevés.

La dose létale est la dose mortelle pour 50% des animaux de l'étude ayant reçu le produit testé (19) (25).

Test d'inhalation

Il s'adresse aux gaz et aérosols, à tout produit dentaire volatil. Des animaux de laboratoire (rats, lapins ou cochons d'Inde) sont placés dans une chambre d'inhalation. La dose létale 50 est déterminée pour chaque produit (19) (25).

Test d'hémolyse

L'hémolyse est la libération de l'hémoglobine par les globules rouges due à une altération de la paroi de ce globule. Les mesures sont réalisées au spectrophotomètre. Le produit testé est mis dans un tube à essai et baigné de sérum physiologique pendant 90 minutes. Puis du sang de lapin est ajouté et mis à l'incubateur pendant 60 minutes. Après centrifugation, le surnageant est placé dans le spectromètre et les mesures effectuées par comparaison à un tube témoin.

Une activité hémolytique détectable est considérée comme une indication significative de composants toxiques extractibles.

Ce test donne des résultats bien corrélés avec les tests de cytotoxicité et sont donc d'une bonne fiabilité (19) (25).

Test de mutagénicité et de cancérogénicité

Le recours à plusieurs tests est nécessaire pour couvrir totalement ce risque.

Essai de AMES

On utilise des souches bactériennes mutantes de *Salmonella typhimurium* rendues dépendantes de l'histidine. Ces souches sont placées dans une gélose avec le matériau à tester et du milieu de culture sans histidine. Les bactéries devraient mourir. Si certaines survivent, on peut considérer que le matériau est mutagène puisqu'il a permis ces mutations rétrogrades (19) (25).

Essai de STYLES

On utilise des cultures de cellules fibroblastiques de hamsters ou humaines. Ces cellules sont mises au contact du matériau à tester pendant des durées variables et sont ensuite observées pour contrôler si elles ont conservé les caractéristiques histologiques de la normalité ou si elles ont acquis des spécificités de cellules cancéreuses (19).

Essai de mutation dominante létale

Il repose sur l'injection de produit testé à des souris mâles et l'étude de leur capacité procréatrice. Si le produit est un agent mutagène, la fertilité des souris fécondées par ces mâles s'en trouve affectée (19).

Tests de cytotoxicité

Ces tests mettent en présence un matériau avec des cultures cellulaires et évaluent leur influence réciproque. Les cellules cultivées peuvent être d'origine humaine ou animale. Les premières ont l'avantage de présenter une meilleure prévisibilité de la future situation *in vivo* mais leurs conditions de prélèvement sont plus difficiles tant du point de vue éthique que quantitatif. Les secondes présentent les atouts et inconvénients inverses. Il est actuellement possible de cultiver à peu près tous les types cellulaires du corps humain. Ainsi, des alliages prothétiques pourront être étudiés avec des cellules épithéliales ou conjonctives gingivales. On peut choisir parmi deux grandes catégories de cellules : des

lignées continues de cellules immortalisées, ou des lignées primaires dont la durée de vie est limitée :

- les lignées continues de cellules immortalisées peuvent pousser indéfiniment. Les plus répandues sont L929, L132 HeLa ou NIH/3T3. Elles ont perdu l'essentiel de leur spécificité tissulaire d'origine car elles ont été isolées à partir de néoplasmes ou transformées par différents agents.

- les lignées primaires ont une durée de vie limitée. Celles-ci sont obtenues à partir d'une biopsie qui est disséquée et/ou traitée par voie enzymatique. Leur fonctionnalité et leur physiologie demeurent très proches de celles du tissu d'origine mais leur exploitation est limitée à un certain nombre de passages.

Le mode de relation entre les cellules et le matériau peut également être choisi, soit en contact direct, soit avec interposition (par exemple de filtre millipore ou de tranche de dentine).

Certains tests d'évaluation de la cytotoxicité sont inclus dans une norme internationale ISO 10 993 et constituent la base nécessaire à l'autorisation de mise sur le marché d'un biomatériau. Les membres des commissions internationales veillent à ce que ces tests normalisés puissent être réalisés dans l'ensemble des pays concernés et ne soient pas spécifiques de tel ou tel laboratoire (19) (25).

Essai de cytotoxicité in vitro au Chrome51 (^{51}Cr)

Les échantillons de matériaux sont placés pendant 4 heures ou 24 heures au contact direct de cellules fibroblastiques animales ou épithéliales humaines, marquées au ^{51}Cr .

Après centrifugation, le surnageant est analysé au *compteur à particule*. Plus la quantité de ^{51}Cr libérée (signant le dommage cellulaire) est importante par rapport au témoin, plus la cytotoxicité est marquée (19).

Essai de cytotoxicité par filtre moléculaire

Une monocouche cellulaire est déposée sur la face inférieure d'un filtre moléculaire qui repose sur une boîte de gélose. Les échantillons du matériau testé sont placés pendant deux heures sur la face supérieure du filtre. La couche cellulaire est traitée à la succinate déshydrogénase et on mesure le diamètre de la zone de décoloration cellulaire autour des positions des échantillons. La cytotoxicité est établie qualitativement en réaction nulle, modérée ou sévère suivant le diamètre mesuré (19).

Essai de cytotoxicité sous surimposition de gélose

Une monocouche de fibroblastes de souris colorés au rouge neutre est déposée sur une boîte de pétri et recouverte d'une gélose. Les échantillons du matériau à tester sont placés pendant 24 heures sur la gélose. Si les produits toxiques ont été libérés du matériau, leur effet est apprécié par la décoloration (le colorant étant absorbé seulement par les cellules vivantes) (19).

Essai de cytotoxicité par analyse cytopathologique

Ce type d'essai privilégie l'étude de cultures primaires d'origine humaine en contact direct avec le matériau.

Grâce à des techniques histologiques, immunologiques, chimiques et biochimiques, de biologie moléculaire, etc., la cytotoxicité est évaluée selon trois paramètres :

-l'adhésion des cellules au substrat

-la morphologie cellulaire

-les fonctions cellulaires (la synthèse protéique est par exemple appréhendée par la détection de protéines ou glycoprotéines caractéristiques des cellules cultivées)

Ce type d'essai étudie la cytotoxicité plus finement que d'établir la simple viabilité des cellules au contact des matériaux testés. Un produit peut tout à fait altérer modérément la culture (dans l'expression d'une synthèse protéique par exemple) sans générer une mortalité cellulaire significative. Cet effet passerait inaperçu dans une évaluation limitée à la viabilité cellulaire, alors qu'il traduit une certaine toxicité. Une approche à la fois morphologique et fonctionnelle permet de ne pas sous-estimer l'influence d'un matériau sur son environnement biologique (19).

2.1.4.3.2. Les tests secondaires

Ils étudient la toxicité locale du produit. Ces méthodes sont destinées à produire une réaction toxique, immédiate ou subaiguë au niveau des tissus durs ou des tissus mous, et ceci après une période plus longue que pour les tests précédents.

Test d'implantation sous-cutanée et/ou intra-musculaire

Le but est d'évaluer la toxicité *in vivo* des produits destinés à être en contact prolongé avec les tissus sous-cutanés et/ou intra-musculaires.

Les produits sont placés dans des tubes en téflon, puis implantés en sous-cutané dans la région dorsale des animaux. Le choix de l'espèce animale s'est porté sur le cobaye à raison de 4 implants par animal et de 40 animaux par essai. Le délai d'implantation est de 2 semaines pour le court terme et de 12 semaines pour le long terme.

Les résultats sont appréciés par l'observation clinique de la zone d'implantation, notamment l'étendue et l'intensité de l'inflammation ou de l'infection.

Les conclusions sont qualitatives et classent les matériaux en 3 catégories suivant que la réaction a été minimale, modérée ou sévère (19) (25).

Test d'implantation osseuse

Le but est d'évaluer la toxicité *in vivo* des produits conçus pour être mis en contact prolongé avec l'os.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : une quarantaine de cobayes est implantée dans la zone de la symphyse mentonnière pour une durée de 4 semaines (délai court terme) ou de 12 semaines (délai long terme). Le matériau testé est inséré dans un tube de téflon dont une extrémité est ouverte et permet l'interaction avec l'os. Ces tubes sont implantés en suivant les règles strictes de la chirurgie osseuse.

L'examen de l'interface os/matériau aboutit à des résultats concernant le niveau d'inflammation, de nécrose ou de résorption éventuelles. On recherche à détecter une activité ostéolytique qui serait le signe de toxicité du matériau (19) (25).

Test de sensibilisation

Le but du test est d'étudier le potentiel allergénique d'un produit.

Deux protocoles sont proposés selon que le produit à tester est destiné à être injecté ou à une application topique. L'animal de laboratoire est toujours le cobaye (20 animaux par essai).

Le test se déroule en deux étapes : la phase initiale consiste pendant 6 jours en une injection intradermique quotidienne du produit. Puis le septième jour, une compresse imbibée du produit testé est appliquée sur les points d'injection. La deuxième phase ou phase déclenchante débute deux semaines après la fin de la première et consiste en l'application topique pendant 24 heures à l'aide de la compresse imbibée du produit testé sur d'autres zones corporelles que la zone d'injection initiale. Le pouvoir allergénique du produit est établi de manière qualitative suivant l'appréciation visuelle de la rougeur locale qu'il a pu occasionner (19) (25).

L'analyse qualitative permet de distinguer une rougeur nulle, légère et irrégulière, modérée et diffuse, ou bien intense avec œdème.

Une échelle à 5 degrés suivant le pourcentage d'animaux sensibilisés décrit le pouvoir allergénique de manière quantitative :

Degré 1 : 0 à 8% animaux sensibilisés

Degré 2 : 9 à 29% animaux sensibilisés

Degré 3 : 30 à 64% animaux sensibilisés

Degré 4 : 65 à 80% animaux sensibilisés

Degré 5 : 91 à 100% animaux sensibilisés

Test d'irritation de la muqueuse buccale

Le but est d'évaluer le pouvoir irritant d'un produit destiné à un contact temporaire ou définitif avec la muqueuse buccale. Ces produits sont appliqués chez 25 cobayes pour une durée variable suivant qu'ils sont solides ou fluides. Les produits solides sont maintenus pendant deux semaines au contact de la muqueuse buccale. Les produits fluides ou semi-fluides sont maintenus au moins 5 minutes. Les réactions sont comparées à celles d'un témoin. Les résultats sont issus de l'observation après 1 heure et 24 heures de la zone d'application, et de l'analyse histologique de biopsies, par comparaison aux témoins (19) (25).

Analyse critique des tests secondaires

Intérêts des tests secondaires :

- ils s'adressent à des animaux vivants et non à un type cellulaire ou tissulaire, dotés de l'ensemble de leur système de défense et d'élimination des déchets,
- grâce au nombre important d'animaux disponibles, ils aboutissent à des conclusions statistiquement fiables,
- ils touchent des réactions à court et moyen terme.

Limites des tests secondaires :

- les réactions dépendent de l'espèce animale (rat, cochon, souris, etc.) ; ces réactions sont-elles représentatives des réactions chez l'homme ?
- le site d'implantation peut être très différent du site d'utilisation du biomatériau,
- il faut dissocier l'influence réelle du produit sur l'organisme de la part inhérente au geste chirurgical de mise en place du produit,

- la durée de contact avec les matériaux testés n'est pas représentative de la vocation d'un biomatériau en clinique humaine qui est de une à plusieurs dizaines d'années.

2.1.4.3.3. Les tests pré-cliniques

Quand le matériau donne satisfaction après les tests réalisés *in vitro* et *in vivo* sur l'animal, il est prêt à être employé pour des essais sur l'homme. Ces tests précèdent la mise sur le marché des biomatériaux et leur utilisation clinique exhaustive (19) (25).

Le test pulpaire et dentinaire pour matériaux de restauration

Le test pour matériau de coiffage pulpaire et de pulpotomie

Le test pour matériau endodontique

Le test pour matériau endo-osseux, etc. ...

2.1.5. Tests d'évaluation de la biocompatibilité des alliages dentaires

La Fédération Dentaire Internationale de Standardisation (ISO, Rapport technique 7405, 1984) compte pas moins de 8 essais pour l'évaluation des alliages dentaires (74) :

- 1- Essai de toxicité générale à court terme, par voie orale
- 2- Essai d'hémolyse
- 3- Essai d'AMES (essai de mutagénicité)
- 4- Essai de cytotoxicité au ⁵¹Cr
- 5- Essai de cytotoxicité par filtre moléculaire
- 6- Essai de cytotoxicité sous surimposition de gélose
- 7- Essai de sensibilisation
- 8- Essai d'irritation de la muqueuse buccale

2.2. La corrosion

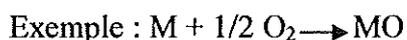
Selon WILLIAMS (1998), la corrosion peut être définie comme un phénomène de destruction de la surface d'un métal ou d'un alliage par des agents chimiques et/ou phénomènes électriques.

Selon TOUMELIN-CHEMLA (1998), la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement qui implique une consommation de matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

2.2.1. La corrosion chimique

La corrosion chimique est une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal et une phase liquide ou gazeuse. Si le réactif est gazeux, il s'agit d'une corrosion sèche, si le réactif est liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Mais le plus souvent, elle est accompagnée d'une corrosion électrochimique. Cependant, l'attaque d'un métal par un métal liquide comme le mercure, est considérée comme une corrosion chimique (5).

En la présence d'oxygène sec, les métaux donnent lieu à une réaction purement chimique par combinaison directe :



2.2.2. La corrosion électrochimique

2.2.2.1. Définition

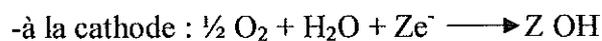
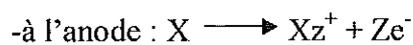
Selon BENARD et MICHEL (1991), la corrosion électrochimique se produit s'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités

détermine la formation d'une pile : un courant électrique circule entre les anodes et les cathodes, et les zones constituant les anodes sont attaquées.

Le métal ou l'alliage qui subit une réaction électrochimique a tendance à retourner dans son état d'oxydation le plus stable (oxydes, sulfures...) dans un milieu considéré, et à subir une détérioration de ses propriétés mécaniques.

2.2.2.2. Mécanisme

Soit un métal X, la réaction décrivant la corrosion est la suivante :



A l'anode, il se produit une réaction d'oxydation qui libère des électrons, tandis qu'à la cathode, une réaction de réduction permet la capture d'électrons.

On définit principalement trois catégories de piles électrochimiques :

- pile aux électrodes dissemblables (ou couplage galvanique)

Cette pile peut se former :

- en cas de bimétallisme,
- dans le cas d'un métal contenant des impuretés conductrices à sa surface en phase dispersée,
- dans le cas d'un métal travaillé à froid en contact avec le même métal recuit,
- au niveau des joints de grains d'un métal en contact avec le grain lui-même,
- au niveau d'un cristal métallique d'orientation définie, en contact avec un autre cristal d'orientation différente.

- pile à concentration ou à aération différentielle

Ici, deux électrodes identiques sont chacune en contact avec une solution de composition différente. Cette pile est responsable de la poursuite du processus de dissolution anodique dans le fond de fissures ou de piqûres, au niveau desquelles la concentration en oxygène est plus faible. Elle peut aussi intéresser la corrosion par crevasses.

- pile à températures différentielles

Ce type de pile se forme dans le cas où deux électrodes d'un même métal travaillant à températures différentes plongent dans le même électrolyte.

En réalité, les piles responsables de corrosion électrochimique peuvent être la combinaison de ces trois types (8).

2.2.3. La corrosion biologique ou biochimique

La corrosion biologique ou biochimique est l'attaque des métaux par les bactéries provenant de la plaque dentaire.

2.2.4. La corrosion endo-buccale

On appelle corrosion endo-buccale le résultat des réactions de dissociation ionique dues à l'interaction alliage/milieu buccal.

Dans le milieu buccal, trois agresseurs potentiels sont présents :

- les microorganismes, nombreux et variés, saprophytes ou pathogènes, organisés en plaque bactérienne sur un substrat naturel ou artificiel, actifs contre les tissus dentaires et les tissus de soutien ;
- les forces de mastication, multidirectionnelles et les plus importantes distribuées dans l'organisme, de l'ordre de 100N ;
- la salive, électrolyte puissant, baignant la cavité buccale et ses composants, véhicule de choix pour toute espèce ionique en particulier celle relarguée par les matériaux (19).

La salive normale est une solution aqueuse de matières minérales et organiques. Sa composition est la suivante :

- eau : 99.4%

- constituants minéraux :

-sous forme de cations : calcium (5.8 mg/L), magnésium (0.7 mg/L), sodium (20 mg/L), potassium (70 mg/L), fer (0.05 mg/L),

-sous forme d'anions : chlorure (70 mg/L), fluorure (0.01 mg/L), phosphate (4 à 22 mg/L), sulfate (2 à 5 mg/L),

- gaz : gaz carbonique (40-60 volumes), oxygène (0.84 à 1.66 cm³), azote (2.37 à

3.77 cm³%),

- constituants organiques : sulfocyanures (6 à 9 mg/L), urée (7 à 15 mg/L) et acide urique (0.35 à 0.5 mg/L),

-autres :

-protides sous forme d'amino-acides, mucine (200mg/L) et albumine (10 à 50 mg/L),

-glucides : glucose (10 à 30 mg/L), acide lactique (8 à 13mg/L),

-lipides : cholestérol (7 mg/L) et lipides phosphorés (0.12 mg/L),

-vitamines : C et PP,

-hormones : collicréine, histamine,

-enzymes : amylases et phosphatases surtout lipases, protéinases, oxydases, peroxydases, catalases, anhydrases et des principes anti-bactériens tels que le lysosyme (8).

Dans ce milieu oxygéné et chloruré, on comprend aisément que les restaurations prothétiques subiront une corrosion.

De plus, la bouche, porte d'entrée de l'alimentation est le siège de variations tant de température que de pH.

2.2.5. La corrosion galvanique

2.2.5.1. Définition

La corrosion galvanique survient quand deux métaux ou deux alliages différents placés dans un électrolyte se trouvent en contact électrique (77).

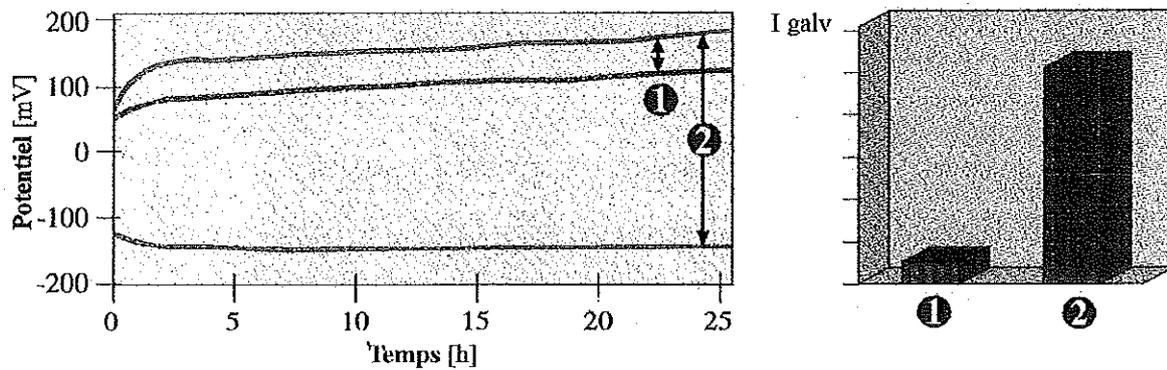
2.2.5.2. Mécanisme

La corrosion galvanique peut fortement accélérer la dissolution d'un alliage.

En effet, en cas de couplage galvanique, l'alliage ayant le potentiel de repos le plus bas aura tendance à se corroder, alors que l'alliage possédant le potentiel de repos le plus élevé

ne se dégradera pas. Le produit de corrosion de l'alliage qui se dégrade se déposera en surface de l'alliage le plus noble, altérant la surface de ce dernier. Plus la différence entre les potentiels de repos des alliages est élevée, plus le courant galvanique, et par conséquent la dégradation du moins noble des deux alliages, sera élevée (77).

Fig.6 : Exemples de courants galvaniques issus de deux couplages différents (d'après ZÜRCHER 1998) :



- (1) : courant mesuré lorsque les 2 alliages présentent une différence de potentiel de 50mV environ
- (2) : courant mesuré lorsque les 2 alliages présentent une différence de potentiel de 300mV environ

2.2.6. Les différentes formes de corrosion

Remarque : le ternissement est le premier signe de l'oxydation. Il s'agit de la fixation d'oxygène, soufre ou d'un halogène. Les produits issus de l'oxydation, dans le cas du ternissement sont insolubles, contrairement à ceux issus de la corrosion.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer de façon uniforme ou localisée.

2.2.6.1. La corrosion uniforme ou généralisée

Cette corrosion se répartit de façon uniforme sur la surface du métal en contact avec le milieu corrosif. La vitesse de corrosion est sensiblement la même sur toute la surface attaquée : il y a réduction à peu près uniforme de l'épaisseur du métal. La corrosion uniforme est de loin la moins dangereuse. Elle se traduit par une modification irréversible de l'aspect de surface sur sa totalité, ce qui est préjudiciable sur le plan cosmétique (8) (75).

2.2.6.2. La corrosion localisée

On désigne par corrosion localisée toute manifestation agressive de l'environnement en des sites préférentiels d'une surface métallique. Ces sites préférentiels correspondent à des zones anodiques par opposition aux parties non attaquées cathodiques. Il est difficile d'estimer avec précision la vitesse de corrosion.

Il existe différentes formes de corrosions localisées que nous allons détailler. Toutefois, la corrosion par crevasses et celle par piqûres sont les plus fréquentes (8) (75).

2.2.6.2.1. La corrosion par piqûres

Elle se traduit par la formation de piqûres à la surface du métal ou de l'alliage après un certain temps d'incubation. Ce phénomène progresse par des réactions d'électrolyse. Il y a formation d'ions H^+ d'où acidification, et migration des ions agressifs (exemple : Cl^-) en fond de piqûre (8) (28) (75).

2.2.6.2.2. La corrosion par plaques

Elle diffère de la corrosion par piqûre par son degré de concentration de l'attaque plus important (8).

2.2.6.2.3. La corrosion par crevasses

Elle existe à l'interstice entre une pièce métallique et une autre pièce, qu'elle soit ou non métallique. Cette forme de corrosion s'apparente aux phénomènes d'aération différentielle : la différence de potentiels ayant pour origine une différence d'accessibilité de l'oxygène (8) (28) (75).

2.2.6.2.4. La corrosion intercrystalline

C'est une corrosion d'ordre microscopique qui se localise au niveau des joints de grains d'un métal ou d'un alliage, et qui se traduit par une diminution de la résistance mécanique et de la ductilité de ce dernier (8) (75).

2.2.6.2.5. La fatigue-corrosion

Elle correspond à la réduction de la résistance à la fatigue d'un métal soumis à l'action d'un milieu corrosif. Elle se traduit par la modification des propriétés du matériau consécutive à l'application de cycles d'effort, ceci pouvant aller jusqu'à la rupture. Il s'agit donc d'une corrosion combinée à une contrainte mécanique (8) (75).

2.2.6.2.6. La corrosion par contrainte

L'action conjointe de contraintes mécaniques (tractions) et de l'environnement corrosif conduit au phénomène de fissuration : il y a rupture sans attaque notable du métal (8).

2.2.6.2.7. La corrosion sélective

Elle se caractérise par la dissolution d'un seul des constituants d'un alliage (8).

2.2.7. Les facteurs de la corrosion

Les facteurs influençant la corrosion endo-buccale sont nombreux et susceptibles d'interférer entre eux.

Pour une meilleure compréhension, des auteurs ont distingué les facteurs internes (correspondant à l'alliage métallique) et les facteurs externes (correspondant à l'électrolyte salivaire et aux liquides physiologiques, aux couplages galvaniques, et aux caractéristiques biologiques variables d'un individu à l'autre) (8) (27) (74).

2.2.7.1. Les facteurs internes

2.2.7.1.1. La nature de l'alliage et sa composition

Elles conditionnent l'aptitude à la passivation de l'alliage, ainsi que la vitesse du relargage des ions (8).

2.2.7.1.2. La structure de l'alliage et sa microstructure

-la grosseur du grain : en cas de corrosion intercrystalline, la corrosion entre les grains est d'autant plus grande que les grains sont gros.

-l'hétérogénéité structurale d'un alliage : un alliage comportant plusieurs phases métalliques de composition différente résistera moins bien à la corrosion qu'un alliage monophasé. En effet, cette structure entraîne un phénomène de microgalvanisme, la dissolution par corrosion de l'une des deux phases étant stimulée par la présence de la seconde phase moins noble. C'est donc ce comportement particulier qui entraîne une libération plus grande des ions des métaux les plus oxydables, comme le nickel. Dans une pile où le nickel est utilisé de façon massive et qui ne comporte pas de phase facilement dégradable, la libération d'ions nickel est nettement plus faible (8).

2.2.7.1.3. L'état de surface

Il est caractérisé par le degré de polissage et de la propreté de la surface. L'état de surface est sous la dépendance des conditions d'élaboration de la pièce coulée (technique, traitements thermiques, défauts de coulée) (8) (74).

2.2.7.1.4. Les pellicules d'oxydation

Des alliages peuvent développer des pellicules d'oxydation passivantes, conférant à l'alliage un excellent comportement électrochimique.

Mécanismes de formation de la première pellicule d'oxydation :

Lorsque l'on chauffe un métal dans l'air à haute température (au laboratoire de prothèse par exemple), les molécules d'oxygène de l'air sont adsorbées par la surface métallique, se scindent et les atomes d'oxygène se combinent aux atomes du métal. Il se forme une première pellicule d'oxyde. La croissance de la pellicule peut se poursuivre selon plusieurs mécanismes :

- croissance à l'interface métal/oxyde. Ex : NiO, CoO, Cr₂O₃.
- croissance à l'interface oxyde/air. Ex : TiO₂.
- croissance bilatérale et simultanée en son épaisseur.

Plus l'épaisseur de la pellicule augmente, plus la résistance qu'elle oppose à la pénétration des ions augmente, et donc ses qualités protectrices commencent à se manifester.

Le phénomène de corrosion est donc lui même la cause de son amortissement.

Les pellicules protectrices peuvent être visibles ou invisibles, épaisses ou minces. On distingue :

- les pellicules épaisses visibles à l'œil nu (épaisseur comprise entre 1mm et 1µm) séparables du métal mécaniquement,
- les pellicules minces visibles (épaisseur comprise entre 20nm et 1µm),
- les pellicules minces invisibles (de 1nm à 20nm) de très grande solidité, elles ont un grand pouvoir protecteur. C'est le cas du chrome et de ses alliages (nickel-chrome et cobalt-chrome).

Lorsque le métal est immergé dans un électrolyte (le milieu buccal par exemple), une pellicule d'oxydation secondaire peut se former (phénomène électrochimique). La formation de cette couche, tout aussi protectrice vis-à-vis de la corrosion électrochimique, est sous la dépendance de nombreux facteurs comme le pH et la teneur en oxygène (8).

2.2.7.1.5. Les déformations et les tensions mécaniques dans le métal

Abrasion, propagation de microfissures : l'évaluation de l'influence de ces paramètres est difficile (8).

2.2.7.1.6. La fatigue

La corrosion diminue la résistance à la fatigue d'un alliage (c'est la fatigue-corrosion) (8).

2.2.7.2. Les facteurs externes

2.2.7.2.1. Les facteurs chimiques

2.2.7.2.1.1. L'électrolyte salivaire et le fluide extracellulaire

a) Le pH

-le pH de la salive :

Le pH salivaire et le pouvoir tampon salivaire assurent la protection des tissus buccaux. Le pH d'une valeur moyenne de 6,5, s'oppose à la prolifération des bactéries, d'une part ; le pouvoir tampon salivaire maintenant ce pH à une valeur constante explique l'efficacité des agents antibactériens, d'autre part.

Toutefois, au niveau des interstices dent-obturation-gencive, le pH peut être très bas à cause des amas de plaque bactérienne acidogène. La tendance à la dissolution des métaux devient alors très élevée dans ces zones (27). Le pH varie également avec l'alimentation. On peut enregistrer dans le milieu buccal des variations de pH de plus de 7 points, entre les substances les plus basiques et les plus acides (19).

-le pH du liquide extracellulaire :

Même en milieu plus ou moins anaérobie (sillon gingivo-dentaire et zones occluses), il peut y avoir corrosion, car il y a dans ces zones davantage d'acide. Dans des conditions normales, le pH des liquides extracellulaires du corps est plutôt légèrement alcalin avec une valeur moyenne d'environ 7.4. Il a été très souvent remarqué qu'on pouvait trouver des pH beaucoup plus bas (de l'ordre de 4) au niveau des tissus vivants traumatisés, endommagés ou irrités (l'inflammation génère un milieu acide) (27).

b) L'oxygène et les oxydants

L'oxygène joue un double rôle : à la fois inhibiteur de la corrosion par la formation de la couche d'oxyde, et stimulateur lorsque l'oxydation du métal se poursuit (8).

c) Les ions chlorures et fluorures

Ces ions peuvent en particulier détruire la passivité des alliages inoxydables et provoquer la corrosion par piqûres des reconstitutions prothétiques réalisées avec ces matériaux (27).

2.2.7.2.1.2. Le sang

Le sang présent dans la cavité buccale au niveau des zones inflammées ou traumatisées constitue lui aussi un électrolyte particulièrement sévère pour les reconstitutions prothétiques métalliques avec lesquelles il est en contact (27).

2.2.7.2.2. Les facteurs physiques

a) La température

La température varie notamment en fonction de l'alimentation. Plus la température est élevée, plus le risque de corrosion augmente (8) (74).

b) La circulation de l'électrolyte

Elle entraîne des phénomènes d'aération différentiels entre les zones peu aérées comme le

sulcus, la zone des points de contact des dents entre elles, les éléments intermédiaires de bridge au contact de la crête gingivale, et des zones bien aérées comme les surfaces occlusales ou les faces vestibulaires des dents antérieures.

La circulation de l'électrolyte est sous la dépendance de nombreux facteurs comme l'alimentation, le débit salivaire (notons que le débit salivaire diminue la nuit) (74).

c) La durée

La durée du contact de l'alliage avec l'électrolyte est un facteur primordial (8).

2.2.7.2.3. Les couplages galvaniques

Provoqués par l'utilisation d'alliages métalliques de nature différente, les couplages galvaniques s'expriment différemment selon la nature des alliages couplés (leur différence de noblesse), leur état de surface, les rapports de surface entre l'anode et la cathode, le type de contact (assemblage vissé, soudé ou simple mise en contact avec interposition du film salivaire) (74)...

2.2.7.2.4. Les caractéristiques biologiques variables d'un individu à l'autre

- les habitudes alimentaires : la consommation de jus de fruits acidulés augmentent la corrosion des reconstitutions prothétiques métalliques,
- les médicaments,
- l'hygiène, etc. ... (74)

2.2.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

La complexité du processus de corrosion explique le recours à plusieurs méthodes expérimentales d'évaluation. La complémentarité des différentes méthodes permet de déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal. On distingue les méthodes qualitatives, les méthodes pondérales ainsi que les méthodes électrochimiques parmi lesquelles, nous détaillerons les mesures

électrochimiques spécifiques (mesure des potentiels, courants, charges électriques consommées) puis les mesures électrochimiques concernant le relargage ionique.

2.2.8.1. Les méthodes qualitatives : examen visuel et micrographique

In vitro, les métallurgistes utilisent la méthode du « brouillard salin » : l'observation directe à l'œil puis au microscope métallographique des pièces métalliques ayant séjourné dans cet environnement pendant des durées variables permet d'examiner les premières zones d'altération de la surface du métal.

- l'examen visuel permet d'observer l'apparition de piqûres ou la modification du pouvoir réflecteur de la surface métallique ;
- l'examen micrographique met en évidence la morphologie de la corrosion.

In vivo, le processus de corrosion se traduit cliniquement par l'apparition de ternissement (qui est plus une forme d'oxydation que de corrosion), de colorations des tissus gingivaux, etc....

Le principal point faible des méthodes qualitatives est la subjectivité ; mais ces études ont le mérite de se situer directement dans la réalité du milieu buccal (66).

2.2.8.2. Les méthodes pondérales

Ces méthodes sont basées sur la variation de poids des échantillons immergés dans un milieu d'essai donné, pendant une durée déterminée.

Cependant, ces méthodes ne sont pas significatives. En effet, si la formation de composés solubles contribue à une diminution de poids de l'échantillon, la formation de « croûtes » d'oxydes (ou couches d'oxydes) adhérentes contribue à une augmentation de poids ; or, il est difficile d'éliminer les « croûtes » d'oxydes sans altérer le métal non attaqué (66).

2.2.8.3. Les méthodes électrochimiques

2.2.8.3.1. Les méthodes électrochimiques spécifiques (14) (66)

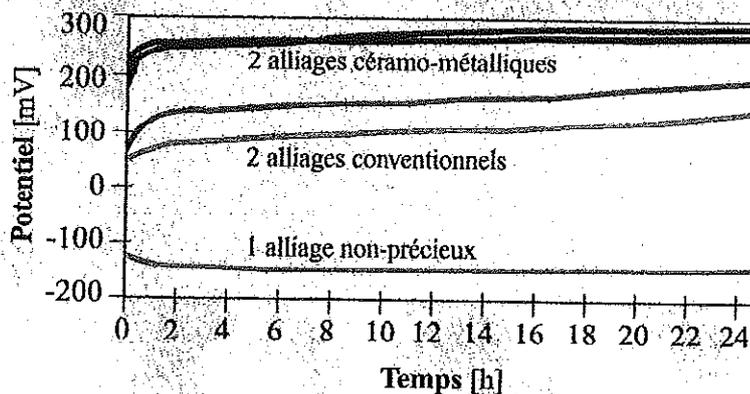
2.2.8.3.1.1. Mesure de la corrosion généralisée

a) Le potentiel de repos (E_{rep}) :

Il est le potentiel mesuré sur un alliage par rapport à une référence et une solution donnée. Ce potentiel de repos permet d'établir une comparaison de la nobilité relative des alliages testés. Plus la potentiel de repos est élevé, plus la stabilité de l'alliage par rapport à son milieu est grande et par conséquent, plus l'alliage est résistant.

Méthode : l'échantillon est immergé pendant 24h dans un électrolyte (salive artificielle) à 37°C et à pH 5. Le potentiel électrique de l'échantillon plongé dans l'électrolyte varie en fonction du temps avant d'atteindre généralement une valeur stable : le potentiel de repos.

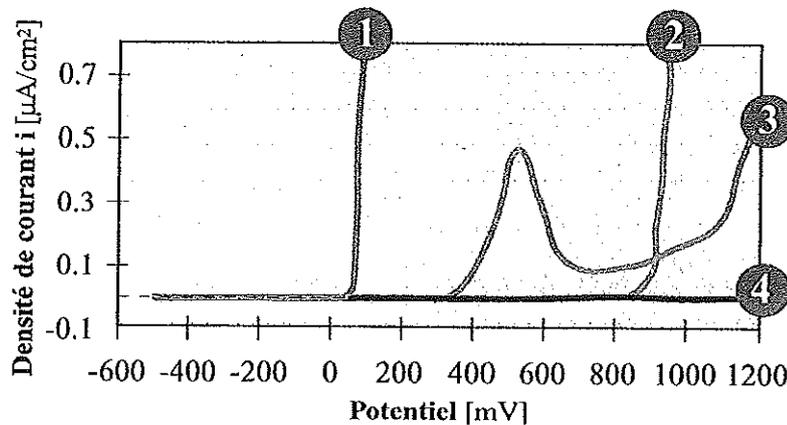
Fig. 7 : Exemples de potentiels de repos de quelques alliages (d'après COLON, 1998) :



b) Les courbes de polarisation :

Elles indiquent les variations de courant en fonction d'un potentiel imposé. En particulier, elles permettent de juger la progression d'un alliage à se corroder dans des conditions situées en dehors de son équilibre propre (potentiel de repos).

Fig. 8 : Courbes de polarisation pour quelques alliages (d'après COLON, 1998) :



- (1) : alliage non précieux (potentiel de repos : -145mV)
- (2) : alliage précieux base or (potentiel de repos : +175 mV)
- (3) : alliage précieux base argent (potentiel de repos : +113 mV)
- (4) : alliage céramo-métallique base or (potentiel de repos : +275 mV)

c) La résistance de polarisation (R_p) :

Elle est calculée à partir de la courbe de polarisation (potentiel électrique en fonction du courant). La résistance de polarisation est une mesure indirecte de la résistance de corrosion des alliages ; on constate en effet que les alliages ayant une haute résistance de polarisation résistent mieux à la corrosion.

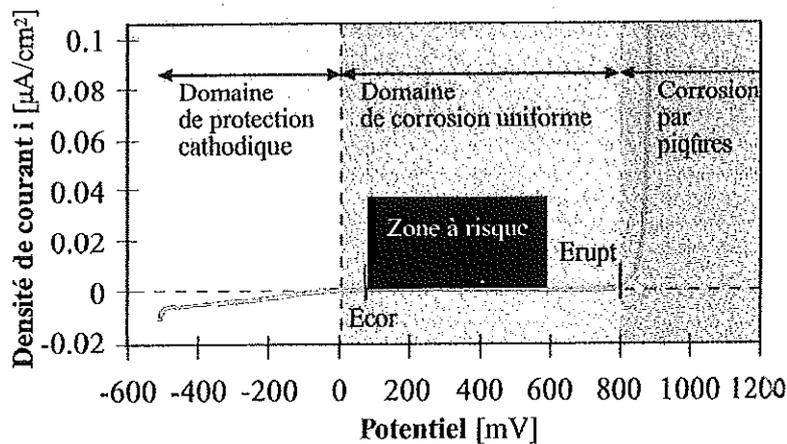
d) Le potentiel de corrosion (E_{corr}) :

Assimilable au potentiel de repos, mais en situation de balayage potentiodynamique, c'est le potentiel pour lequel la mesure du courant est nulle.

e) La densité de courant i

Pour un potentiel donné, elle est proportionnelle à la vitesse de corrosion. Il est important que sa valeur reste faible pour les potentiels pouvant se trouver en bouche (jusqu'à 600mV, c'est la zone à risque).

Fig. 9 : Exemples de densités de courant pour un alliage conventionnel (alliage précieux base or de potentiel de repos : +175 mV) en fonction du potentiel (d'après COLON, 1998) :



f) Le potentiel de rupture (E_{rupt}) :

C'est le potentiel à partir duquel une faible augmentation de tension entraîne une forte augmentation de courant. Plus le potentiel de rupture est élevé, moins l'alliage risque une dégradation par corrosion hors de sa situation d'équilibre (potentiel de repos).

Un potentiel de rupture élevé est synonyme de facteur de sécurité.

2.2.8.3.1.2. Mesure de la corrosion localisée

Mesure du potentiel de fissuration ou du potentiel de corrosion par crevasses :

Des valeurs croissantes de potentiel électrique (par paliers de 50mV) à partir de 800mV, sont appliquées à l'échantillon à tester et la variation du courant électrique est mesurée. Le test consiste à déterminer le potentiel pour lequel le courant mesuré prend une valeur positive.

Les conditions des méthodes électrochimiques spécifiques d'évaluation de la corrosion, ne correspondent pas exactement à la réalité ; de plus, ces tests électrochimiques ne donnent pas d'indication quant à la nature et la quantité des éléments dissous électrochimiquement. Ils peuvent donc être complétés par des tests de corrosion électrochimiques faisant appel à des techniques d'extraction qui mesurent directement le relargage des éléments métalliques.

2.2.8.3.2. Les méthodes électrochimiques concernant le relargage ionique et faisant appel à des techniques d'extraction (67)

Les essais ci-dessus qui démontrent que les surfaces des matériaux en contact avec le milieu biologique se dégradent par processus de corrosion, ne permettent nullement de préciser quels éléments constitutifs des matériaux se dissolvent préférentiellement, ni dans quelles quantités. Cependant, les effets négatifs que les matériaux peuvent éventuellement avoir sur le milieu cellulaire, sur les tissus ou sur l'organisme sont précisément dus à la présence de certains composants relargués comme produits de dégradation, plus particulièrement de cations métalliques en solution.

Selon WATAHA (2000) et VUILLEME (1998), en vue de l'appréciation de la biocompatibilité d'un alliage, la mesure la plus pertinente de la corrosion est l'identification et la quantification des éléments relargués ; la corrélation des résultats obtenus avec les essais biologiques (de toxicité, d'allergie, de génotoxicité/mutagenicité,) permettent d'en évaluer la biocompatibilité.

Remarque : le processus de relargage peut être envisagé de plusieurs manières (49):

- par dissolution (dégradation chimique)

- par corrosion (dégradation électrochimique)
- par phénomènes tribologiques (dégradation physique)

Les composants relargués sont des ions métalliques et des particules métalliques.

Pour les alliages dentaires, deux méthodes d'extractions sont décrites. La première est la norme dentaire ISO 1562, la deuxième est la norme ISO 10 993-12.

Dans les deux techniques, les tests se réalisent à partir de plaquettes métalliques coulées et polies que l'on immerge pendant plusieurs jours dans une solution standardisée. Cette solution est ensuite analysée par spectrométrie à émission optique en vue de déterminer la quantité et la nature des ions que les plaques ont libérés.

Fig.10 : Tableau : Conditions d'extraction (d'après VUILLEME, 1998) :

	ISO 1562	ISO 10993-12
Solution d'extraction	0,1 M NaCl 0,1 M acide lactique	0,154 M NaCl
Température de solution	37 °C	37 °C
pH	2,3	4,8
Durée d'extraction	7 jours	5 jours
Rapport vol.de solution/surface des plaquettes.	1,3 ml/cm ²	0,167 ml/cm ²

2.2.8.4. Autres méthodes d'évaluation de la corrosion

- la micrographie
- étude de la modification des propriétés mécaniques
- la microscopie à champ proche (Atomic Force Microscopy [AFM] ou Scanning Tunnel Microscope [STM]).
- l'analyse par microdébris ou « splitter test »: le prélèvement de l'échantillon correspondant à la zone de l'alliage à analyser, est effectué à l'aide d'une pierre abrasive. Les microdébris sont récoltés et analysés par rayons X (EDX= Energy Dispersive X-Ray

analysis ou analyse par diffraction de rayons X secondaires) sous microscopie électronique à balayage (MEB) (66) (76).

2.2.9. La pathologie issue de la corrosion

La pathologie issue des phénomènes de corrosion endo-buccale est caractérisée par son polymorphisme. Nous distinguerons les pathologies gingivo-dentaire locale, loco-régionale, et générale.

2.2.9.1. La pathologie gingivo-dentaire locale (27)

2.2.9.1.1. Signes fonctionnels ou subjectifs

La douleur dentaire ou le choc électrique.

Il peut s'établir entre deux reconstitutions proximales métalliques constituées d'alliages différents, ou entre deux reconstitutions antagonistes entrant en contact lors de la mastication, ou parfois entre une reconstitution métallique et un objet métallique porté en bouche (sifflet, fourchette, aluminium...). La douleur est aiguë et peut durer quelques minutes. En l'absence de traitement, cette douleur peut se produire pendant un intervalle de une à trois semaines avant de s'atténuer naturellement. Puis l'intensité des chocs électriques diminue par épuisement de la pile (polarisation des électrodes ou passivation) et la douleur disparaît totalement. Dans d'autre cas, elle peut changer de forme et devenir diffuse, si la passivation se produit mal ou n'est pas stable. La douleur peut aussi être accompagnée d'une dysgueusie (8) (27).

2.2.9.1.2. Signes physiques ou objectifs

a) La corrosion et le ternissement des alliages

Ces phénomènes apparaissent au niveau des pièces métalliques cathodiques (métaux précieux). Il s'agit de « surcharges » et non de « soustractions » telles qu'il s'en produit par contre au niveau des anodes (métaux non précieux) (8).

b) L'augmentation de formation de plaque

L'augmentation de formation de plaque à l'interface d'une restauration métallique et de la dent, ou sur les faces proximales des dents adjacentes à des restaurations métalliques, peut être responsable de l'apparition et du développement de caries (8).

c) Les gingivites

Elles peuvent être le résultat de la toxicité directe du matériau c'est-à-dire de la corrosion (le relargage ionique dû à la corrosion peut entraîner une réaction allergique se traduisant par une gingivite par exemple). Les gingivites peuvent aussi être la conséquence de la toxicité indirecte (en rapport avec l'état de surface de la restauration métallique, ou de l'interface dent-restauration) responsable de l'augmentation de plaque dont nous venons de faire référence.

Chroniques ou aiguës, leur évolution est typique : elles se développent dans un premier temps au niveau du collet des dents intéressées par des reconstitutions métalliques. L'aspect est alors celui d'une gingivite érythémateuse, hyperplasique ou hémorragique. Les douleurs sont importantes et à type de brûlure. Puis la gingivite peut se généraliser et toucher les zones cervicales de toutes les dents. Des facteurs aggravants peuvent intervenir : mauvaise hygiène, malocclusions, déséquilibre de la flore buccale habituelle... (8) (27)

2.2.9.2. La pathologie loco-régionale

2.2.9.2.1. Signes fonctionnels ou subjectifs (4) (8)

a) La dysgueusie

Il s'agit d'une altération du goût ressentie par le patient (goût métallique, salé, de citron). Après un certains temps, il disparaît ou semble être relativement bien toléré (4) (8) (27).

b) Hypersialorrhée ou hyposialorrhée

L'hypersialorrhée réflexe accompagne souvent le goût métallique ainsi que parfois une halitose ressentie par le patient. La bouche peut, au contraire, être sèche (8) (27).

Selon GUYONNET (1993), il a été observé, dans de rares cas, une hypertrophie glandulaire localisée (essentiellement à la glande sous-maxillaire et sublinguale).

c) Dysesthésies ou paresthésies

Des sensations de brûlures ou de picotements intermittents principalement sur les bords de la langue en contact avec les pièces métalliques (mais également ailleurs sur la muqueuse buccale) peuvent survenir.

2.2.9.2.2. Signes physiques ou objectifs

a) Le tatouage gingival

Il s'agit de la forme la plus courante de pathologie loco-régionale issue de la corrosion endo-buccale. Il signe de façon objective la dégradation des matériaux (les amalgames surtout) (14).

b) Inflammation de la muqueuse buccale et de la fibromuqueuse

L'inflammation de la langue, des joues, des lèvres, sous la forme d'érythème, d'érosion, d'ulcérations, d'hyperplasie, de kératose, est aussi une pathologie loco-régionale fréquente.

- Les glossites

Le bord de la langue en contact avec une reconstitution métallique est érythémateux ou érodé. Les lésions présentent une topographie qui semble dessiner le trajet des dépôts ioniques ou des champs électriques. Dans les cas graves, la langue peut être rouge et dépapillée ou, au contraire, peut présenter des papilles hypertrophiques.

- La stomatite

C'est une inflammation généralisée de la cavité buccale.

- La chéilite commissurale ou perlèche

Il s'agit d'une érosion superficielle, rouge, humide siégeant à cheval sur la commissure des lèvres. Cette lésion est souvent douloureuse et accompagnée d'une hypersialie. Elle peut prendre un aspect hémorragique. L'origine électrolytique d'une telle affection est rare.

- Les kératoses

Elles sont représentées essentiellement par des leucoplasies réactionnelles. Légère ou importante, en ligne ou en plaque (arrondie ou ovalaire), la leucoplasie peut s'éroder, se fissurer, ou s'ulcérer et évoluer vers l'épithélioma. Le phénomène de dégénérescence

provient soit d'une irritation chronique par les microcourants, soit d'une réaction due à des dépôts métalliques intratissulaires. Il ne faut cependant pas oublier que des leucoplasies buccales peuvent être uniquement dues à des irritations mécaniques (8) (27).

c) Affections nerveuses rares

- La glossodynie exfoliatrice.

Elle est exceptionnelle ; les symptômes sont variables d'un sujet à l'autre.

- Des névralgies trigéminales ont été signalées dans de rares cas (27).

2.2.9.3. La pathologie générale

a) Signes subjectifs

Certains auteurs ont rapporté que des sujets présentant des phénomènes d'électro galvanisme buccal, souffraient également de certains troubles affectant leur état de santé général. Ces signes étaient d'apparition plus tardive et peu caractéristiques :

- Céphalées,
- Dyspepsies,
- Asthénie,
- Amaigrissement (8).

b) Signes objectifs

L'élimination de l'électro galvanisme buccal a résolu des troubles à distance, sans récurrence, pour lesquels les traitements appropriés classiques n'avaient donné aucun résultat.

Des auteurs ont rapporté :

- des réactions d'hypersensibilité,
- des eczéma des mains et eczéma généralisés,
- des signes ophtalmiques (conjonctivites), ortho-rhino-laryngologiques (rhinorrhée), gastro-entérologiques, neurologiques ... (4)

2.3. Propriétés biologiques des alliages

La biocompatibilité d'un alliage dentaire est une qualité préalable à laquelle il doit répondre afin de présenter une tolérance vis-à-vis des tissus de son environnement buccal, mais aussi pour la santé globale du porteur. Plus précisément, un biomatériau métallique ne doit pas posséder de potentiel toxique, sensibilisant, génotoxique voire mutagène pour le milieu biologique où il est inséré. Ce potentiel résulte de ses modes d'interaction avec le milieu et principalement de ses capacités à se dégrader sous l'effet de la corrosion et l'usure. Si tel est le cas, la libération de certains éléments constitutifs, puis leur diffusion ou leur migration, peuvent générer soit une agression directe des cellules à leur contact (cytotoxicité), soit après greffage sur certains sites protéiniques, des réactions allergiques et potentiellement à plus long terme des processus mutagènes.

2.3.1. La toxicité

D'après MUSTER et coll. (1999), la toxicité des éléments contenus dans les alliages est en rapport avec la solubilité de leurs produits de corrosion et les taux de l'élément présent.

Aujourd'hui encore, il est extrêmement difficile d'apprécier la part de toxicité liée à un élément métallique déterminé entrant dans la composition d'une prothèse métallique. En effet, la plus grande partie des informations disponibles concernant la toxicité des métaux, provient, soit d'observations de pathologie professionnelle réalisée dans l'industrie, soit d'études écologiques, diététiques ou pharmacologiques. Or, sachant que le mode d'administration influence largement la réponse physiologique, de telles données semblent difficilement applicables au problème de la corrosion-dégradation endobuccale des prothèses dentaires, puisque la plupart des données ont été recueillies dans des conditions impliquant l'inhalation, le contact cutané, l'ingestion ou l'injection.

On distingue la toxicité systémique (toxicité vis à vis de l'organisme dans son ensemble) de la toxicité locale des alliages coulés (toxicité vis à vis des tissus adjacents à la prothèse métallique).

On appelle effet subtoxique, l'effet toxique indirect des alliages provoquant la stimulation de la synthèse de certaines protéines spécifiques médiateurs de l'inflammation (57).

Remarque : Les réactions toxiques ne mettent pas en jeu un mécanisme immunitaire spécifique et sont généralement dépendantes de la « dose » (11).

2.3.2. L'allergie

2.3.2.1. Quelques définitions

Les manifestations allergiques correspondent à l'expression clinique d'un type particulier de réactions immunitaires appelées réactions d'hypersensibilité.

L'allergie n'est pas ou difficilement prédictible, elle n'est pas dépendante de la dose (contrairement à la toxicité) (18).

En 1963, GELL et COOMBS ont classé les réactions d'hypersensibilité en quatre types :

- l'hypersensibilité de type I, dite aussi hypersensibilité immédiate, qui se traduit par une réponse humorale avec production d'IgE ;
- l'hypersensibilité de type II qui met en jeu des phénomènes de cytotoxicité médiée par des anticorps ;
- l'hypersensibilité de type III qui correspond à des pathologies à complexes immuns après production d'anticorps spécifiques ;
- l'hypersensibilité de type IV, dite aussi hypersensibilité retardée ; il s'agit d'une réaction immunitaire à médiation cellulaire, sans production d'anticorps. L'allergie aux métaux en est un exemple.

Fig.11 : Tableau : Les quatre types de réactions immunitaires (d'après COOMBS et GELL, 1975) :

Type	Mécanisme immunologique	Exemples de manifestations cliniques
Hypersensibilité de type anaphylactique, immédiate	Médiation humorale antigène-anticorps Réagines : IgE	Urticaire Œdème de Quincke Asthme Choc anaphylactique
Hypersensibilité de type cytotoxique, immédiate	Anticorps sériques circulants IgG et IgM Antigènes fixés sur cellules cibles : participation du complément	Anémie hémolytique du nouveau-né Accident de transfusion
Hypersensibilité vasculo-toxique, semi-retardée	Formation de complexes immuns précipitants antigène+anticorps IgG, IgM ou IgA+complément	Maladies sériques et lupiques Rash médicamenteux
Hypersensibilité de type cellulaire, retardée	Lymphocytes T sensibilisés producteurs de lymphokines Réactions à la surface des cellules porteuses d'antigène	Allergies virales, microbiennes Dermites de contact

La réaction allergique diffère de l'irritation qui se définit comme une réaction inflammatoire localisée en réponse à l'application répétée ou continue d'une substance, sans mise en jeu d'un mécanisme immunologique (11).

L'intolérance cutanée ou muqueuse n'est pas synonyme d'allergie. Cette dernière est une intolérance à médiation immunitaire. L'intolérance, elle, peut être aussi être d'origine mécanique, chimique (effets irritants), médicamenteuse (effets iatrogènes) ou électrostatique (33).

2.3.2.2. Données générales sur l'allergie de contact

2.3.2.2.1. Mécanisme de l'hypersensibilité de type IV

L'allergène se comporte généralement comme un haptène, c'est-à-dire une molécule antigénique non immunogène mais qui, couplée à des protéines, peut modifier celles-ci, rendant, ainsi, le complexe immunogène.

L'exemple type de l'hypersensibilité de type IV est la dermatite de contact. L'allergène est libéré au niveau de la peau, et se complexe aux protéines du soi. Les cellules de Langerhans présentes dans l'épithélium cutané jouent un rôle clé dans la sensibilisation en permettant la présentation de l'antigène aux lymphocytes T CD₄⁺. Les ions métalliques peuvent être présentés aux lymphocytes T CD₄⁺ de deux manières, soit en s'associant avec des peptides présentés par les molécules HLA (Human Leucocyte Antigen) de classe II, soit en s'associant directement aux molécules HLA de classe II. Dans les deux cas, les lymphocytes CD₄⁺ reconnaissent la modification du soi et contribuent au développement d'une réponse immunitaire à médiation cellulaire.

Trois phases sont nécessaires au développement d'une hypersensibilité de type IV :

- une phase de sensibilisation qui correspond à la phase initiale de la stimulation cellulaire,
- une phase de développement qui correspond à la production de lymphocytes spécifiques,
- une phase effectrice qui se développe lors de tout contact ultérieur avec l'allergène.

Lors de la phase effectrice, un infiltrat cellulaire comprenant des lymphocytes T CD₄⁺, des lymphocytes CD₈⁺ et des macrophages est retrouvé au niveau des lésions cutanées.

Les cytokines sécrétées par ces lymphocytes jouent un rôle majeur dans le développement des lésions et contribuent à attirer d'autres cellules sur le site.

Chez un individu sensibilisé, les manifestations cliniques apparaissent 6 à 12 heures après le contact avec l'allergène et atteignent un maximum à 24, 48 voire 72 heures (11) (33).

2.3.2.2.2. Manifestations cliniques de l'allergie de contact

Dans l'allergie de contact, les manifestations de l'hypersensibilité touchent le plus souvent la peau sous forme d'un eczéma, appelé eczéma de contact. Des manifestations muqueuses, en particulier des gingivites, des stomatites, sont possibles. L'eczéma peut évoluer en différents stades successifs : érythème, vésicule, suintement, croûte, surinfection éventuelle puis réparation. Le prurit et la douleur sont habituels.

Les manifestations cliniques de l'allergie de contact en rapport avec les alliages dentaires coulés sont essentiellement des gingivites, stomatites, glossites, ouranites voire chéilites, plus rarement des eczémas loco-régionaux (face) voire à distance (mains). Les manifestations muqueuses revêtent des formes variées : érythémateuse, vésiculeuse, bulleuse, aphthoïde, ulcéreuse et même lichenoïde.

La forte incidence d'effets allergiques locaux en comparaison avec les réactions systémiques a été confirmée par les études de HENTEN-PETTERSEN décrites par SCHMALZ et GARHAMMER (2000).

De plus, l'analyse de 139 cas de réactions allergiques à des restaurations dentaires métalliques a montré que les signes cliniques que présentaient de manière prédominante les patients, à type de gingivites ou de stomatites. Seulement 33 (des 139) personnes révèlent des réactions générales (33).

Description de la stomatite allergique en rapport avec les alliages dentaires coulés :

La stomatite allergique est l'équivalent de l'eczéma de contact ; elle comporte érythème et œdème qui traduisent l'inflammation. L'aspect est plus ou moins rouge vif, lisse, vernissé, gardant parfois l'empreinte des dents du fait de l'œdème. Lorsque des vésicules apparaissent cliniquement, des érosions surviennent rapidement, voire des ulcérations. La langue peut être dépapillée.

Les signes subjectifs sont souvent plus importants que les signes objectifs. Le prurit est rare, des brûlures sont décrites, cuisantes parfois, insupportables, aggravées par l'alimentation. Mais l'élément subjectif peut être absent dans les formes mineures. Le caractère récidivant par poussées, rythmées par le contact avec l'antigène en cause, est un argument pour une origine allergique. La démonstration étiologique repose sur l'élimination de l'allergène et sur la confirmation par l'enquête allergologique et les tests.

2.3.2.2.3. Quelques principes concernant l'allergie de contact

Une première exposition à l'antigène est essentielle.

Après la première exposition, la sensibilisation peut apparaître en quelques jours, mais cela peut prendre plusieurs années.

La dermatose de contact ou la stomatite allergique ne sont jamais héréditaires.

L'allergie de contact qui affecte un individu se produit pour une seule substance ou de très rares substances voisines par leur structure ou leur fonction.

Des altérations histopathologiques apparaissent dans l'épithélium. L'œdème intercellulaire mène à la formation de vésicules dans lesquelles migrent des cellules inflammatoires, essentiellement des cellules mononucléées et accessoirement des polymorphonucléaires neutrophiles et éosinophiles. Ces mêmes cellules peuvent s'infiltrer autour des capillaires du chorion superficiel.

Si l'allergène est identifié, son élimination entraîne la guérison ; celle-ci peut demander un laps de temps assez long.

L'hypersensibilité dure au moins plusieurs années ; la désensibilisation thérapeutique est pratiquement impossible.

Les antihistaminiques ne répriment pas toujours la réaction, contrairement aux corticoïdes.

(33)

2.3.2.2.4. Les tests d'hypersensibilité

Le test d'hypersensibilité pratiqué le plus couramment est le test épicutané (TEC) ou « patch test ». Il s'agit de reproduire en miniature un eczéma, par contact avec l'allergène responsable de la stomatite ou de la dermatose étudiée. On applique sur la peau saine du dos une petite quantité du (ou des) allergènes(s) suspecté(s) à une concentration et dans une vésicule adaptés, de manière à révéler l'allergie sans risque d'induire un effet irritant ou toxique. L'occlusion est obtenue à l'aide d'un adhésif hypoallergénique. Ces tests sont maintenus en place 48 heures et la lecture des résultats se fait dans l'heure qui suit leur retrait. Un deuxième contrôle est en général utile au troisième ou quatrième jour. Leur codification est soumise à des règles strictes. Dans les laboratoires de tests, il existe des batteries regroupant les substances les plus courantes à tester. Parmi celles-ci, les métaux se présentent essentiellement sous forme de sels. Ces batteries standardisées selon un consensus international contiennent une gamme de produits à des concentrations précises.

Fig.12 : Tableau : Concentration des allergènes dans les batteries standardisées de tests (d'après HILDEBRAND, 1989) :

Sensibilisants possibles	Utilisables pour les tests	concentration
Chrome	Bichromate de potassium	0.5%
Cobalt	Chlorure de cobalt	1%
nickel	Sulfate de nickel	5%

Un résultat positif (selon la codification : pas de réaction, érythème simple, érythème et œdème, érythème et œdème avec vésicules) fait la preuve de la sensibilisation du sujet.

Il peut parfois exister une polysensibilisation, une allergie de groupe ou une allergie croisée.

Des conditions des tests, notamment l'état de la peau ainsi que la technique de l'opérateur, dépendent leur fiabilité. De plus, il est important de distinguer la forme sous laquelle un métal est testé : un patient pourra réagir de manière différente au contact d'un sel métallique, du métal pur ou d'un alliage! Généralement, les réactions sont les plus fortes avec les sels, mais ceux-ci ne sont pas toujours susceptibles de se former en bouche (11).

Les tests muqueux :

Ce n'est qu'en cas de tests cutanés négatifs ou non contributifs que sont utilisés des tests muqueux. La méthode de GOLDMAN utilise des cupules de succion en caoutchouc maintenant la substance à tester au contact de la muqueuse gingivale, le tout amarré sur les dents. Les difficultés de réalisation ont fait proposer d'autres techniques faisant appel soit à un appareil moulé en gomme comportant des cavités permettant d'appliquer le (ou les) allergène(s) (SIDI) soit à une feuille d'or moulant la prothèse. On peut aussi incorporer l'allergène dans une pâte adhérente (ORABASE®) selon la méthode de ROSENBERG en appliquant le mélange sur la face interne de la lèvre préalablement séchée, allergène laissé en place de une à trois heures avec lecture à 24 heures. Il n'y a pas de consensus quant à la valeur de ces tests, ni pour le temps de contact, ni pour le délai de lecture.

Dans la pratique, ces tests sont difficilement utilisables et l'enquête rarement conduite à son terme, de plus il n'y a pas toujours de parallélisme avec les tests cutanés (11).

2.3.3. La mutagenèse et la cancérogenèse

2.3.3.1. Généralités - Définitions

Un matériau mutagène :

Il s'agit d'un matériau capable d'induire des mutations (lésions irréversibles du génome).

Quand un matériau provoque une lésion primaire de l'ADN (caractère génotoxique), cette lésion est le plus souvent réparée par des enzymes de réparation de l'ADN. Si ces systèmes sont déficients, absents ou débordés, la lésion persiste dans l'ADN et au moment où la cellule se divise, la lésion peut se transformer en mutation.

Les cellules présentant un trop grand nombre de lésions de l'ADN ne pouvant être réparées vont s'acheminer vers la mort cellulaire, soit de façon directe par perte de fonctions vitales, soit par apoptose ou mort cellulaire programmée, tandis que celles qui présentent un nombre plus faible de lésions vont conduire à des mutations qui peuvent être viables.

Les mutations peuvent concerner soit un seul gène (mutations géniques), soit l'intégrité des chromosomes de la cellule (mutations chromosomiques).

Pour les mutations géniques, nous distinguons deux catégories :

- les mutations par substitution de paire de bases.
- les mutations par décalage du cadre de lecture du code génétique.

Les mutations chromosomiques sont également de deux types :

- les mutations avec anomalies de structure de chromosomes : cassure du brin d'ADN qui peut conduire à la perte de matériel génétique,
- les mutations avec anomalies du nombre de chromosomes : action du produit mutagène sur les protéines du fuseau mitotique ou les organites cellulaires (35) (43).

Un matériau clastogène :

Il s'agit d'un matériau qui induit une augmentation significative du nombre de cellules présentant des cassures chromosomiques selon une relation dose/effet (43).

Un matériau cancérigène :

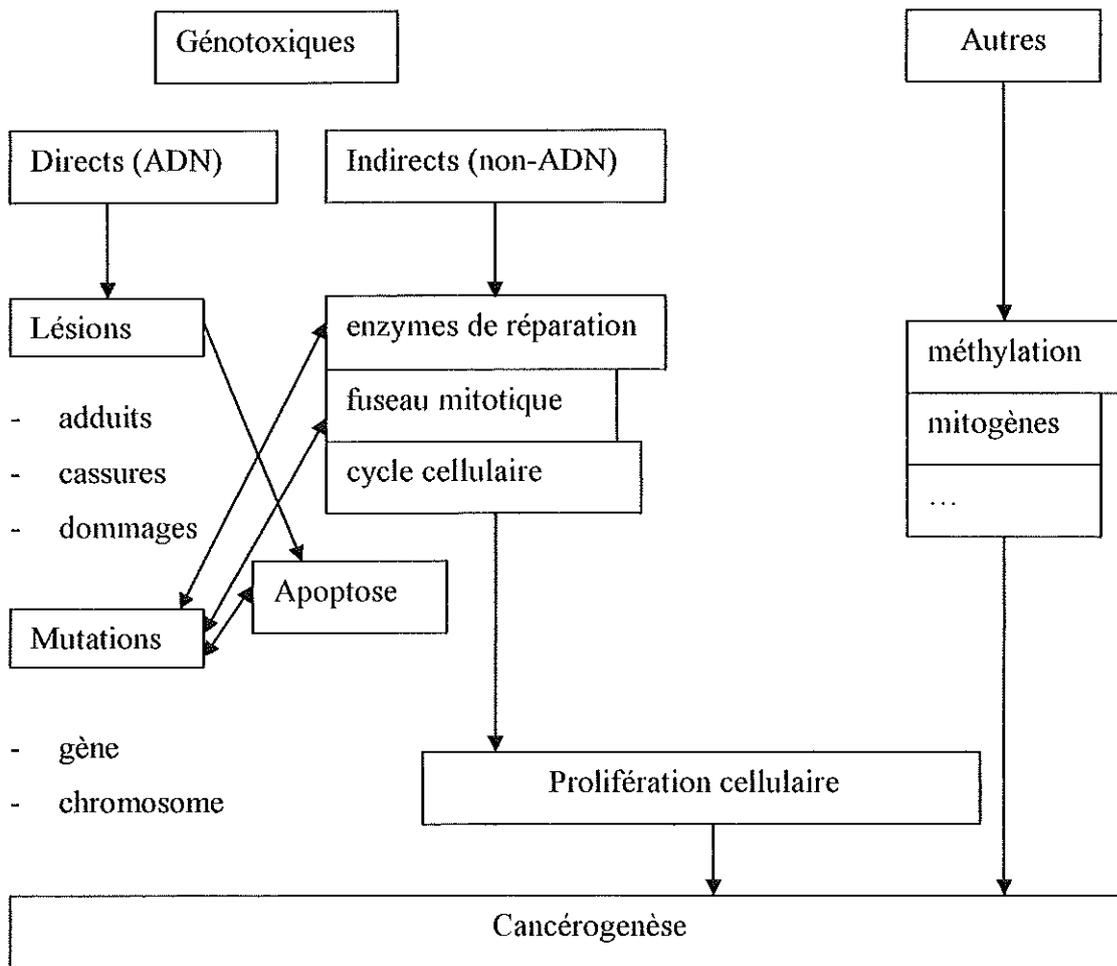
Il s'agit d'un matériau susceptible de provoquer un cancer dans des conditions données après un temps de latence plus ou moins long (43).

Mécanisme de la cancérogenèse :

L'homéostasie dans un tissu adulte normal est caractérisée par un équilibre entre le nombre de cellules proliférantes, différenciées et apoptotiques-nécrotiques. Tous les facteurs capables de modifier cet équilibre vers une prolifération cellulaire incontrôlée sont donc théoriquement des cancérigènes. Ils peuvent être des facteurs induisant des mutations dans

les gènes contrôlant le cycle cellulaire, le rythme de prolifération ou l'induction d'apoptose ; des facteurs modifiant l'expression de ces gènes ou d'autres facteurs influençant les mécanismes d'équilibre cellulaire (35).

Fig.13 : mécanismes d'induction de la cancérogenèse par des agents génotoxiques directs et indirects et/ou par d'autres substances non génotoxiques. ADN : acide désoxyribonucléique (d'après KIRSCH-VOLDERS, 2002) :



Relation entre mutagenèse et cancérogenèse :

Il a été démontré que la majorité des matériaux mutagènes sont des cancérogènes et inversement que la majorité des cancérogènes possèdent des propriétés mutagènes.

La meilleure preuve de la relation entre mutation et cancer est peut être le mécanisme d'activation des oncogènes et d'inactivation des gènes suppresseurs de tumeurs.

Toutes les cellules possèdent des protooncogènes qui ont un rôle dans le déclenchement de la division cellulaire. Ces gènes peuvent être activés en oncogènes par différents mécanismes qui passent par des mutations et qui vont conduire à la surexpression du gène produisant la prolifération et la transformation cellulaire. Les mutations du gène *ras* sont retrouvées dans 30 à 40% des tumeurs humaines. Un oncogène est donc un gène impliqué dans la cancérogenèse qui dérive du gène normal (protooncogène) par un événement de mutation.

Les gènes suppresseurs de tumeurs, comportant en particulier le gène Rb et la protéine p53, ont un rôle dans la régulation du cycle cellulaire. La perte par mutation de la fonction de ces gènes conduit également à la prolifération et à la transformation cellulaire. Des mutations du gène de la protéine p53 sont retrouvées dans plus de 50% des tumeurs humaines. Il faut toutefois plusieurs événements de mutations dans une cellule pour que celle-ci devienne cancéreuse (le chiffre de six est souvent cité).

Ainsi, il apparaît que même si tous les événements impliqués dans la cancérogenèse n'impliquent pas de mutations, celles-ci surviennent à de nombreuses étapes de la cancérogenèse et tout produit qui présente des propriétés mutagènes peut contribuer à favoriser le passage de l'une ou de plusieurs de ces étapes et donc à accélérer le développement tumoral (43).

2.3.3.2. Méthodes d'étude du potentiel cancérogène des métaux entrant dans la composition des alliages dentaires

L'évaluation du risque cancérogène des alliages par les méthodes à long terme chez l'animal est difficile à mettre en œuvre car l'étude de cancérogenèse des produits solides est confrontée à de nombreux biais méthodologiques.

La relation existant entre mutagenèse et cancérogenèse a donc conduit à la mise au point et l'utilisation de méthodes d'étude de la mutagenèse pour évaluer le risque cancérogène chez l'homme.

La démarche de l'évaluation du potentiel mutagène des métaux entrant dans la composition des alliages dentaires est la suivante :

-
- étude des produits libérés dans un milieu constitué d'un modèle de salive artificielle,
 - choix des éléments à étudier présents dans ce milieu de culture après les avoir identifiés,
 - étude de la mutagenèse des éléments libérés.

Remarque : il n'existe pas de cas d'un mélange de produits non mutagènes seuls et ne réagissant pas entre eux et qui soient mutagènes en association (43).

3. LE POINT SUR LA BIOCOMPATIBILITE DES ALLIAGES COULES NON PRECIEUX UTILISES EN ODONTOLOGIE

3.1. La corrosion

3.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome

3.1.1.1. Le ternissement

Ce genre de dépôt, pouvant entraîner une coloration de surface, une altération du lustre et une perte de l'éclat métallique, est caractéristique des alliages à base de nickel. D'après MEYER et DEGRANGE (1992), les alliages à base de cobalt sont plus résistants au ternissement que les alliages à base de nickel. Mais ces manifestations ne sont gênantes que sur le plan esthétique, ce qui n'est pas le cas avec la dissolution de composants de l'alliage.

3.1.1.2. La couche d'oxyde

De la classification des métaux suivant une échelle de potentiels standards, on peut déduire la tendance naturelle d'un métal à passer en solution c'est-à-dire sa labilité.

Fig.14 : Tableau : Potentiels d'électrode normaux des métaux (en volts) (d'après BURDAIRON, 1990) :

Réaction à l'électrode	Potentiel	Réaction à l'électrode	Potentiel
Li → Li ⁺ + θ	- 3,02	In → In ⁺⁺⁺ + 3θ	- 0,340
Cs → Cs ⁺ + θ	- 3,02	Tl → Tl ⁺ + θ	- 0,336
Rb → Rb ⁺ + θ	- 2,99	Co → Co ⁺⁺ + 2θ	- 0,277
K → K ⁺ + θ	- 2,92	Ni → Ni ⁺⁺ + 2θ	- 0,250
Sr → Sr ⁺⁺ + 2θ	- 2,89	Sn → Sn ⁺⁺ + 2θ	- 0,136
Ca → Ca ⁺⁺ + 2θ	- 2,87	Pb → Pb ⁺⁺ + 2θ	- 0,126
Na → Na ⁺ + θ	- 2,71	Fe → Fe ⁺⁺⁺ + 3θ	- 0,036
La → La ⁺⁺⁺ + 3θ	- 2,37	D ₂ (1) → 2 D ⁺ + 2θ	- 0,0034
Mg → Mg ⁺⁺ + 2θ	- 2,34	H ₂ → 2 H ⁺ + 2θ	± 0,000
Ti → Ti ⁺⁺ + 2θ	- 1,75	Cn → Cn ⁺⁺ + 2θ	+ 0,345
Be → Be ⁺⁺ + 2θ	- 1,70	Cu → Cu ⁺ + θ	+ 0,522
Al → Al ⁺⁺⁺ + 3θ	- 1,67	2Hg → Hg ⁺⁺ + 2θ	+ 0,7986
Mn → Mn ⁺⁺ + 2θ	- 1,05	Ag → Ag ⁺ + θ	+ 0,7995
Zn → Zn ⁺⁺ + 2θ	- 0,762	Pd → Pd ⁺⁺ + 2θ	+ 0,83
Cr → Cr ⁺⁺⁺ + 3θ	- 0,71	Hg → Hg ⁺⁺ + 2θ	+ 0,854
Ga → Ga ⁺⁺⁺ + 3θ	- 0,52	Pt → Pt ⁺⁺ + 2θ	+ 1,2
Fe → Fe ⁺⁺ + 2θ	- 0,440	Au → Au ⁺⁺⁺ + 3θ	+ 1,42
Cd → Cd ⁺⁺ + 2θ	- 0,402	Au → Au ⁺ + θ	+ 1,68

(1) D₂ : deutérium.
θ : électron.

Les métaux nobles caractérisés par un potentiel électrochimique positif, ne s'oxydent pas dans les conditions du milieu buccal et jouent le rôle de cathode dans les situations de couplage. Le nickel et le cobalt, de potentiel négatif, montrent une forte tendance à l'oxydation et constituent préférentiellement des pôles anodiques.

Cependant, cette classification ne présume en rien du comportement vis-à-vis de la corrosion d'un alliage. Le comportement électrochimique des alliages est sous la dépendance de la formation de la couche d'oxyde passivante.

Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome font notamment partie des alliages passivables.

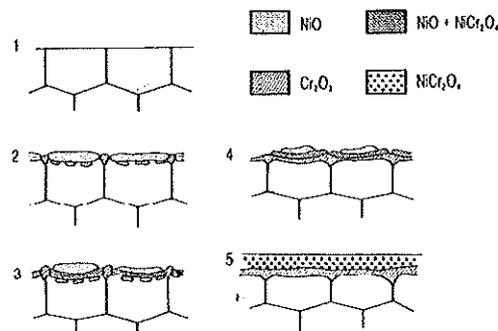
Les mécanismes de formation de cette couche d'oxyde et sa croissance, sont gouvernés par les paramètres suivants :

- la vitesse de croissance des oxydes : CoO>NiO>Cr₂O₃ ;
- l'affinité du chrome pour l'oxygène : elle est plus grande que celle du nickel lorsque l'activité de l'oxygène est faible ;

-la nature de l'oxyde superficiel : elle est le reflet de la nature de la structure sous-jacente ; en d'autres termes, une structure hétérogène engendrera une couche d'oxyde hétérogène, moins résistante mécaniquement.

Ainsi, quelle que soit la teneur en chrome de l'alliage, au premier stade de l'oxydation, il se forme une couche externe de Cr_2O_3 au niveau des joints de grains, tandis qu'une couche, soit de NiO , soit de CoO , recouvre le reste de la surface de l'alliage. Le second stade de l'oxydation correspond à la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome à l'interface entre le métal et l'oxyde superficiel, l'activité de l'oxygène à ce niveau étant très inférieure à ce qu'elle est en surface. Il y a donc ralentissement de la vitesse d'oxydation. Au cours de la croissance de la couche d'oxyde pour les alliages nickel-chrome, l'oxyde de chrome réagit avec le NiO et donne naissance à un oxyde mixte NiCr_2O_4 (spinnelle), formant en surface un état biphasé relativement stable: une couche externe de spinnelle recouvrant une couche interne d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , comme représenté sur la figure (48).

Fig 15: Représentation schématique de la chronologie de l'oxydation d'un alliage nickel-chrome (d'après MEYER, 1992) :



Cette couche d'oxyde peut être fragilisée lors de couplages avec des métaux plus positifs, car, en fonctionnement cathodique, cette couche peut donner lieu à des phénomènes de destruction alternant avec des processus de cicatrisation.

De même, la présence d'ions chlorures et fluorures peut engendrer un processus de dépassivation et donner naissance à une corrosion par piqûres des restaurations en nickel-chrome (28).

3.1.1.3. Comportement électrochimique des alliages nickel-chrome et cobalt-chrome dans le milieu buccal

3.1.1.3.1. Les alliages nickel-chrome

La résistance à la corrosion, dans le cas des alliages nickel-chrome et cobalt-chrome est obtenue principalement par des adjonctions massives de chrome et, dans une moindre mesure, de molybdène. Seuls les alliages contenant du molybdène peuvent résister de façon satisfaisante aux attaques corrosives en milieu contenant des chlorures. Sur cette base, la classification suivante des alliages nickel-chrome a été proposée :

Classe 1 : 20% de chrome ou plus

Classe 2 : 16% de chrome ou plus, plus de 3% de molybdène

Classe 3 : moins de 16% de chrome, avec du molybdène

Classe 4 : moins de 16 % de chrome, sans molybdène

Classe 5 : alliage ternaire nickel-cobalt-chrome

Les mesures électrochimiques effectuées en laboratoire dans une salive artificielle montrent clairement que les alliages appartenant par leur composition aux classes 2 et 3 (avec du molybdène) résistent mieux à la corrosion. Le molybdène, et dans une moindre mesure le manganèse, augmente, en effet, la tendance à la passivation et la résistance à la corrosion par piqûres, dans les milieux contenant des chlorures, comme la salive (48).

La structure joue également un rôle très important sur le comportement électrochimique : les alliages multiphasés notamment ceux comportant des phases contenant des éléments très peu nobles (comme par exemple la phase Ni_3Be dans les alliages du type nickel-chrome-molybdène-béryllium), ont une tendance plus élevée à la corrosion (WATAHA et LOCKWOOD, 1998).

Une étude de VUILLEME (1998) révèle qu'un alliage nickel-chrome-molybdène-béryllium relargue entre 10 à 100 fois plus d'ions que les alliages à base de métaux précieux considérés, selon la technique d'extraction ISO 10993.

En effet, selon les études de KAPPERT et coll. décrites par MEYER et coll. en 2002, les quantités de nickel relarguées à partir de l'alliage Rexillium III (alliage faisant l'objet de nombreuses analyses et souvent utilisé comme alliage de comparaison) sont importantes. KAPPERT et coll. constate également que d'autres cations sont relargués.

Fig.16 : Quantité de nickel relargué selon KAPPERT et coll. pendant 7 jours d'extraction (d'après MEYER et coll., 2002) :

Taux de relargage du Rexillium III

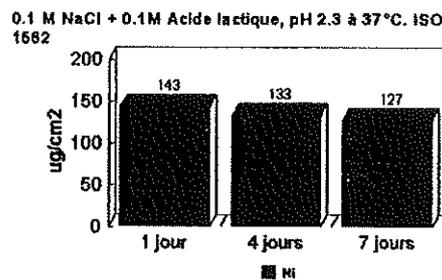
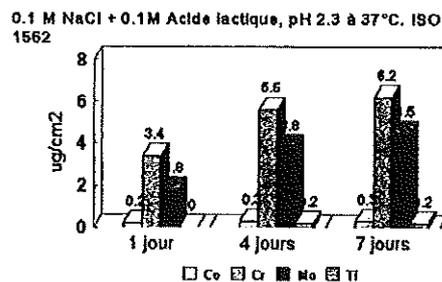


Fig.17 : Dosage des autres ions métalliques pendant 7 jours d'extraction (49):

Taux de relargage du Rexillium III



De plus, l'étude électrochimique par des techniques d'extraction de VUILLEME (1998), met en évidence le fait que le relargage des ions de l'alliage nickel-chrome est constant au cours du temps, durant les cinq jours de l'expérience, contrairement aux alliages à base de métaux précieux qui montrent une décroissance très rapide de la vitesse du relargage dès le

premier jour. Ces observations sont également valables sur une période de dix mois, comme le confirme l'étude de WATAHA et LOCKWOOD (1998) concernant le relargage ionique d'alliages dentaires coulés.

Mais il n'est pas non plus possible de dire que les alliages nickel-chrome résistent bien ou mal à la corrosion sur la seule base de leur composition et leur structure. De nombreux autres paramètres à la fois internes et externes entrent en jeu (cf. facteurs influençant la corrosion).

Ainsi, les alliages nickel-chrome révèlent une augmentation du relargage d'ions nickel lorsqu'ils passent d'une solution de pH 4, à une solution de pH 1 (alors que les alliages de haute teneur en or et de teneur réduite en or ne sont pas spécialement affectés par le faible pH) (71).

BUMGARDNER et LUCAS (1994) ont mis en évidence qu'un traitement au froid des alliages nickel-chrome diminue le relargage ionique.

3.1.1.3.2. Les alliages cobalt-chrome

Une étude de GARHAMMER et coll. (2003) montre l'excellente résistance à la corrosion d'un alliage cobalt-chrome (Co>25% Cr+Co>85% Mo>4%). Aucun composant de l'alliage cobalt-chrome n'est retrouvé dans les tissus adjacents, contrairement à ceux d'alliages précieux à faible teneur en or ou ceux à base de palladium.

De même, selon une étude de CANAY et coll. (2000) qui comparent le potentiel de corrosion de deux prothèses amovibles complètes (une en cobalt-chrome [60.6% Co, 31.5% Cr, 6.0% Mo, Si, C, Mn], l'autre en titane [0.1 % C, 0.05% N, 0.05% Fe, 0.40 % O, 0.015% H, le reste Ti]) ayant été portées pendant six mois, la prothèse en alliage cobalt-chrome présente un plus faible potentiel de corrosion que celle en titane. Les auteurs expliquent le phénomène par le fait que le titane présente une porosité superficielle supérieure à celle de l'alliage cobalt-chrome. Cependant, les conditions « statiques » du milieu dans lesquelles s'est effectuée l'expérience aboutissent à des résultats, concernant

l'alliage cobalt-chrome, certainement meilleurs que ceux que l'on obtiendrait dans les conditions « dynamiques » du milieu buccal.

Des études *in vitro* de BUMGARDNER et LUCAS (1994) et KHAMIS et SEDDICK (1995), mettent en évidence la tendance des alliages cobalt-chrome à être plus résistants à la corrosion que certains alliages nickel-chrome.

Des études, *in vivo*, de STENBERG et coll. (1998) et KURDYK (2002), montrent cependant une augmentation sensible de la concentration d'ions cobalt et de chrome dans la bouche de patients, quelques jours seulement après la mise en place d'une prothèse adjointe partielle réalisée en alliage cobalt-chrome.

3.1.2. Le titane

3.1.2.1. La couche d'oxyde

Le titane est un métal extrêmement réactif qui se recouvre, à température ambiante, à l'air ou dans l'eau, quasi instantanément, d'une couche d'oxyde adhérente et hautement protectrice de 10 à 20nm d'épaisseur. Il peut développer plusieurs oxydes : TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 et Ti_3O_4 , parmi lesquels le TiO_2 est le plus fréquemment rencontré. Cette couche de passivation, imperméable aux anions et aux cations, agit comme une barrière qui protège le métal contre les attaques corrosives de l'environnement

TiO_2 est par ailleurs un isolant électrique, ce qui contribue à l'inertie chimique du titane (9).

L'oxyde TiO_2 ayant une structure chimique comparable à celle des céramiques, fait dire à KASEMO, en 1991, que « la biocompatibilité du titane est comparable à celle des céramiques ».

L'oxyde de titane correspond à la combinaison thermodynamique la plus stable, et c'est sous cette forme que l'on retrouve le titane à l'état naturel.

Cette couche de passivation se reforme spontanément si elle est détruite, même en milieu non aéré, et ce à partir d'éléments présents dans le métal ou dans son environnement.

Cependant, à partir d'une certaine température, cette couche d'oxyde s'épaissit et perd de son adhérence, car le titane absorbe alors de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone en quantité importante. A des températures plus élevées, du dioxyde de carbone et des carbures peuvent également s'intégrer à la surface du titane modifiant alors ses propriétés. Cette forte réactivité à l'air à haute température est le principal obstacle à la coulée et au soudage (53).

3.1.2.2. Comportement électrochimique du titane dans le milieu buccal

Le titane possédant un fort caractère d'électronégativité, caractérisé par un potentiel électrochimique E très négatif, égal à $-1,63V/ESH$, a donc fortement tendance à s'oxyder. Cependant, il est universellement reconnu que son comportement en solution ionique est supérieur à celui des autres métaux. En effet, la stabilité du titane en milieu corrosif résulte de la formation en surface du film de passivité que nous venons de décrire.

Cependant, en présence d'un environnement fluoré et acide, tel que celui représenté par les médicaments topiques fluorés à pH acide (exemple FLUOGEL®), le titane perd sa couche protectrice d'oxydes et subit une dégradation importante par corrosion (9).

Des méthodes d'analyses voltampérométriques, *in vitro*, mettent en évidence que le titane pur, allié (TA6V4) ou celui de l'implant de BRÄNEMARK est radicalement différent selon que l'échantillon se trouve dans un électrolyte neutre (solution de Ringer, salive artificielle) ou dans un bain acide fluoré constitué par un gel odontologique acide (pH=5.5) et fluoré (NaF, NH₄F) (Les valeurs de courants de corrosion sont 10^3 plus intenses) (12).

Ainsi, parmi les alliages non précieux coulés, bien que tous se corrodent, il ressort de ces études que les alliages cobalt-chrome et de titane sont plus résistants à la corrosion que les alliages nickel-chrome, pour une application comparable.

Il doit cependant être noté que la limite de corrosion tolérable pour chacun de ces alliages est encore inconnue aujourd'hui (57).

De plus, même si la quantité d'ions relargués d'un métal par la corrosion, ne reflète pas forcément sa proportion en poids ou en volume dans cet alliage, c'est ce relargage ionique

qui est à l'origine de réactions biologiques comme les réactions allergiques, de toxicité ou de mutagenèse et de cancérogenèse. Avant de les décrire plus précisément, étudions une forme spécifique de corrosion: la corrosion galvanique.

3.2. La corrosion galvanique

Comme nous l'avons déjà définie, la corrosion galvanique survient quand deux métaux ou deux alliages de nature différente, placés dans un électrolyte (la salive), se trouvent en contact électrique. Elle se manifeste par une corrosion accélérée de l'alliage le moins noble (l'anode), alors que la corrosion de l'autre alliage (la cathode) est ralentie. Sous l'influence du couplage galvanique, un alliage peut subir une polarisation importante qui provoque par exemple la rupture du film passif.

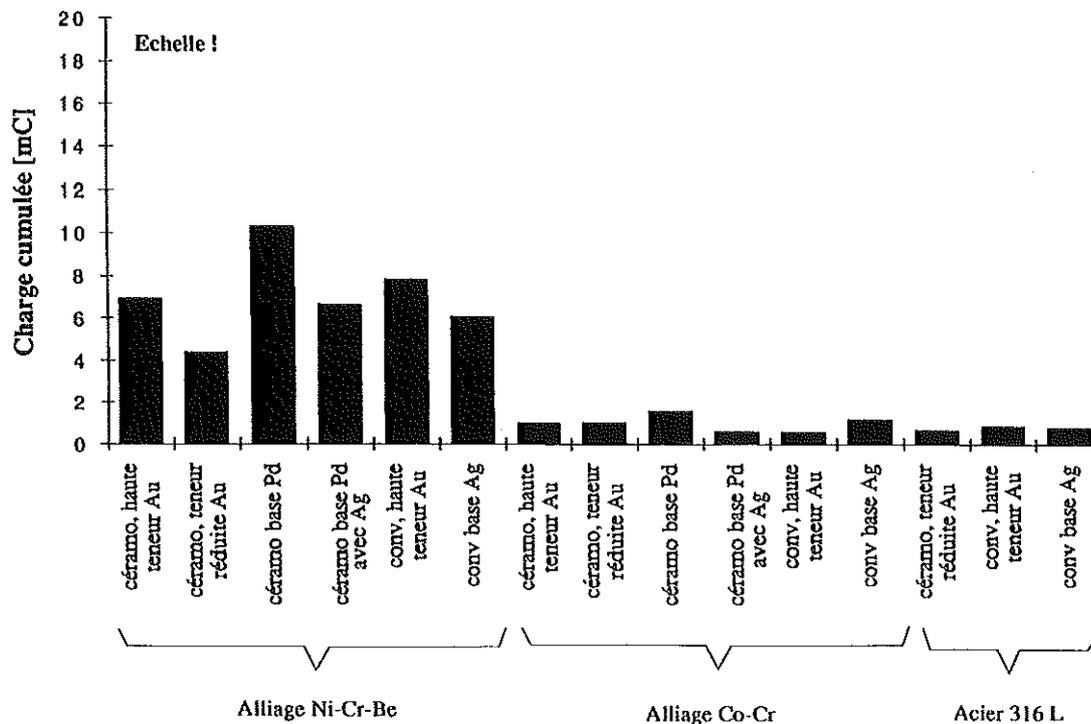
3.2.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome

3.2.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome couplés aux alliages précieux

ZÜRCHER (1993) a réalisé pour le groupe Metalor différents couplages.

Une première catégorie de couplages a été effectuée, d'une part, entre un alliage nickel-chrome-béryllium et divers alliages à base de métaux précieux, et d'autre part, entre un alliage cobalt-chrome-molybdène et divers alliages à base de métaux précieux. Il a mesuré le courant galvanique généré pendant une heure d'immersion dans la salive artificielle, à un pH voisin de 5 et à 37°C, puis celle de la charge cumulée pendant ce temps de mesure. Les valeurs les plus grandes ont été obtenues avec l'alliage nickel-chrome-béryllium (charge cumulée comprise entre 4 et 10mC). Pour l'alliage cobalt-chrome-molybdène, les valeurs mesurées sont nettement inférieures (comprises entre 1 et 2 mC) bien qu'elles soient 5 à 10 fois supérieures à celles mesurées sur les couplages entre alliages à base de métaux précieux qui sont comprises entre 0.1 et 0.3mC.

Fig.18 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre trois alliages non précieux de type différent, un nickel-chrome-béryllium, un cobalt-chrome-molybdène et un acier 316L avec différents alliages à base de métaux précieux (d'après ZÜRCHER, 1993) :

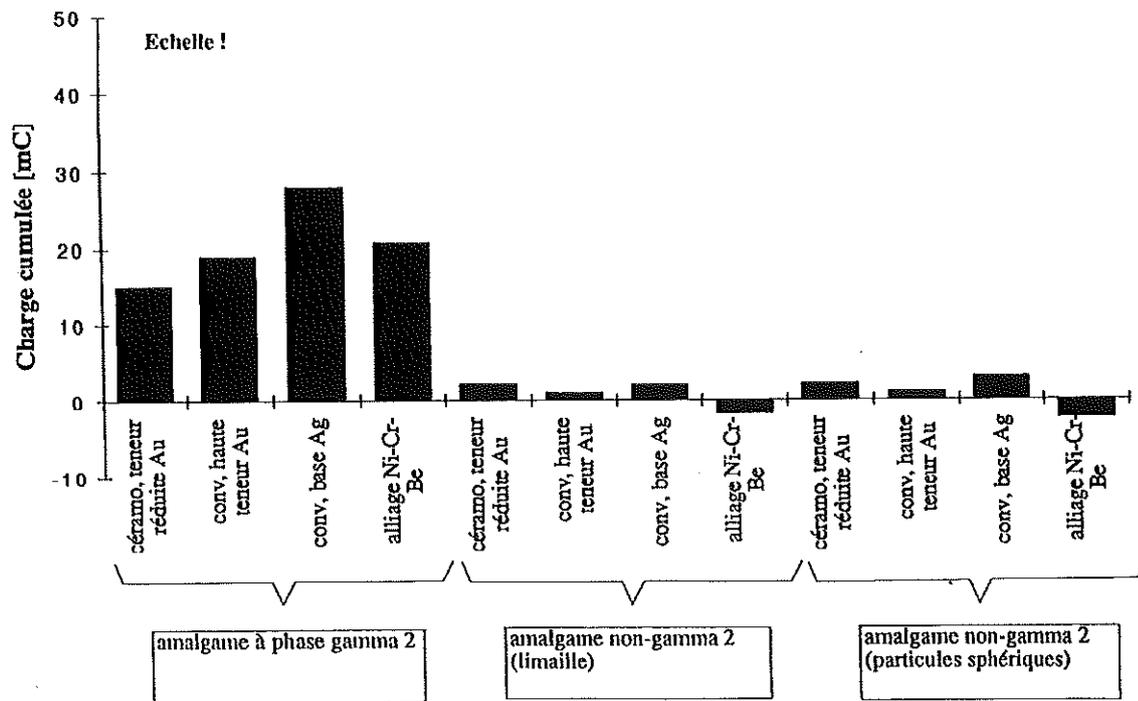


3.2.1.2. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome couplés aux amalgames

Une deuxième catégorie de couplage a été effectuée entre un alliage nickel-chrome-béryllium et différentes catégories d'amalgames. Les valeurs les plus désavantageuses sont celles obtenues avec les amalgames à phase gamma 2 (comprises entre 15 et 30 mC). Les valeurs obtenues avec les amalgames non gamma 2 sont équivalentes aux valeurs obtenues lors du couplage alliage cobalt-chrome/alliages précieux (de l'ordre de quelques mA)(remarque: en contact avec les amalgames non gamma 2, l'alliage nickel-chrome-béryllium joue le rôle d'anode) (77).

De même, des études de JONIOT décrites par GUYONNET et coll. (1993) montrent qu'il y a apparition d'un courant galvanique avec légère attaque dans les cas de couplage amalgame/cobalt-chrome.

Fig. 19 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre 3 amalgames de type différent, et divers alliages précieux et non-précieux (d'après ZÜRCHER, 1993) :



3.2.1.3. Couplage alliages nickel-chrome / alliages cobalt-chrome

Les couplages cobalt-chrome et nickel-chrome seraient sans risque ; ces alliages se passivent tous les deux (27).

3.2.2. Le titane

La même étude de ZÜRCHER (77) mettant en contact le titane pur préalablement passivé, avec neuf alliages précieux et non précieux différents, montre que, dans tous les cas, les courants galvaniques sont faibles et les charges mesurées sont nettement inférieures à 1 mC, donc bien en deçà des limites acceptables. Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les couplages entre alliages précieux.

On constate également que le titane peut jouer tantôt le rôle d'anode lorsqu'il est en contact avec les alliages à haute teneur en métaux précieux (le courant est alors positif), tantôt le rôle de cathode lorsqu'il est en contact, par exemple avec des alliages non-précieux (le courant mesuré est alors négatif).

Notons toutefois que d'autres formes de corrosion peuvent survenir dans ce genre d'assemblage, comme une corrosion par crevasses au niveau des interstices, des parties vissées par exemple.

Fig.20 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre le titane et divers alliages précieux et non-précieux (d'après ZÜRCHER, 1993) :

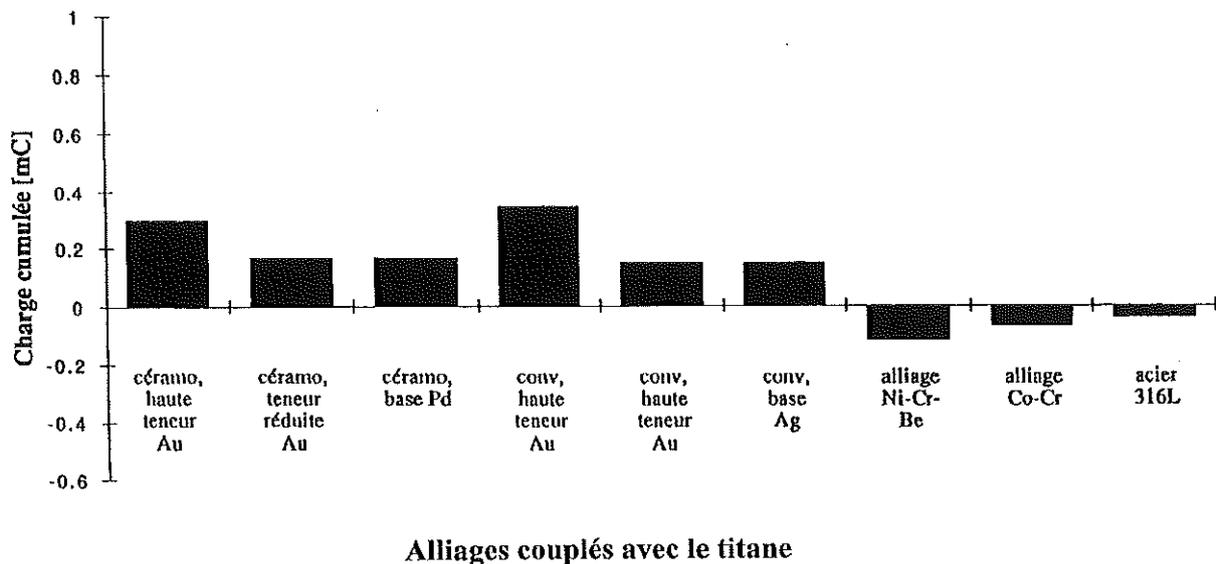
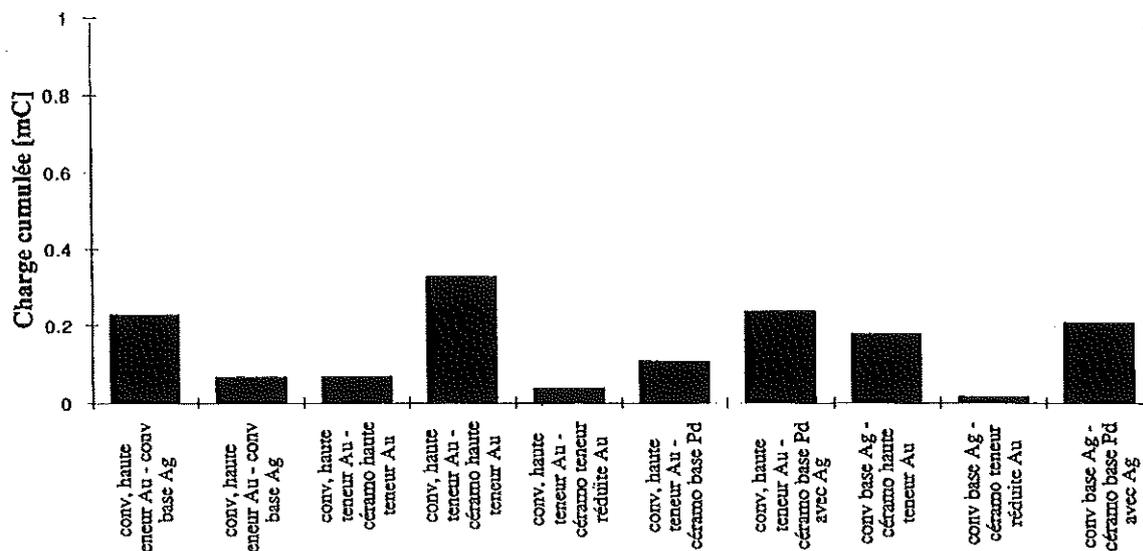


Fig.21 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre divers alliages à base de métaux précieux. La plupart des couplages mettent en présence un alliage conventionnel avec un alliage céramique-métallique (d'après ZÜRCHER, 1993) :



Couplage entre alliages à base de métaux précieux

Sur le plan galvanique, le titane possède un comportement similaire à celui des alliages précieux.

Concernant le couplage titane/amalgame, il a été observé par certains auteurs, une oxydation de l'amalgame, se traduisant par un produit blanc identifié comme du dioxyde d'étain. Néanmoins, grâce à l'augmentation de la couche d'oxydation qui empêche le flux d'électrons de s'établir, cette corrosion se stabilise rapidement (54).

Ainsi, le titane mis en présence d'autres alliages entraîne un phénomène galvanique très faible. Il peut donc être utilisé en bouche malgré la présence d'autres alliages.

3.3. La toxicité

3.3.1. La toxicité systémique

3.3.1.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome

En ce qui concerne la toxicité, vis-à-vis de l'organisme dans son ensemble, seul le béryllium peut présenter un réel danger (48). Présent en petite quantité dans certains alliages à base de nickel, si l'on considère sa proportion en poids, il occupe cependant un volume peu négligeable, en raison de son très faible poids spécifique : pour une concentration en poids de l'ordre de 1.5 à 1.8%, la concentration atomique atteint 9 à 12%. Une étude déjà relativement ancienne de MOFFA (1983), décrite par MEYER et DÉGRANGE (1992) a montré que cet élément n'était dangereux que pour le prothésiste, au moment de la fonte et surtout lors du dégrossissage et du polissage des pièces prothétiques. En effet, de nombreuses études ont montré que l'inhalation est plus dangereuse qu'une absorption par voie orale (69). Cependant, des précautions simples (port d'un masque textile, aspiration des particules sur la place de travail) permettent de réduire très sensiblement les risques d'incorporation par inhalation. A la suite de ces articles de MOFFA, les alliages contenant du béryllium avaient eu tendance à disparaître du marché, mais ils ont fait un retour en force avec le développement des bridges collés, puisque ce sont les seuls qui possèdent une réelle aptitude au mordantage (48) (69).

Des études ont montré que des alliages même de forte teneur en nickel, relarguent une quantité d'ions nickel moins importante que la quantité de nickel absorbée quotidiennement par l'alimentation et la boisson (22).

Une étude de WATAHA et LOCKWOOD (1998) sur dix mois, révèle qu'une couronne à base de nickel-chrome de 2 à 3 cm² de surface, libère environ 0.05µg de nickel par jour, alors que l'ingestion alimentaire quotidienne de nickel est estimée à 400µg.

De même, l'ingestion quotidienne de cobalt est estimée à 250µg, celle de chrome à 240µg.

3.3.1.2. Le titane

Le titane est présent partout dans notre environnement, à des concentrations variables, et tout individu en absorbe quotidiennement, surtout par voie alimentaire (750 µg/jour), et le métabolise. Or, aucune étude n'a à ce jour révélé que le titane avait un effet toxique sur l'organisme humain (69). Des études sont en cours.

Fig.22 : Tableau : Estimation de l'ingestion quotidienne (en µg) par l'alimentation de quelques éléments contenus dans les alliages dentaires (d'après WATAHA 2000) :

élément	Ingestion quotidienne par l'alimentation (µg)
Cadmium	50
Chrome	240
Cobalt	250
Cuivre	3.110
Or	<7
Fer	23.250
Molybdène	400
Nickel	400
Argent	25
Titane	750
Zinc	14.250

3.3.2. La toxicité locale

La toxicité locale, c'est-à-dire la toxicité de l'alliage sur les tissus adjacents à la pièce prothétique dans le milieu buccal, est évaluée par des études de cytotoxicité dont nous avons décrit le protocole précédemment. Il existe deux approches : l'analyse du potentiel toxique des ions susceptibles d'être relargués à partir de l'alliage par le phénomène de corrosion dans le milieu buccal, et l'étude de la cytotoxicité de l'alliage en particulier.

3.3.2.1. Toxicité locale de quelques ions

De nombreuses études ont été effectuées. Les résultats de ces expériences sont variés car ils dépendent des conditions dans lesquelles elles sont réalisées (lignée cellulaire, milieu de culture, temps d'incubation). La cytotoxicité dépend aussi de la valence du métal et de la concentration ionique. Ainsi, les tests (tableau 9) aboutissent à des concentrations létales (LC50) différentes, mais on obtient toujours le même « classement » (du plus cytotoxique au moins cytotoxique): $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mo}^{5+} > \text{Cr}^{3+}$.

Fig.23 : Tableau : LC50 de quelques cations métalliques fréquemment présents dans les alliages coulés dentaires. Valeurs des LC50 de cations métalliques sur des fibroblastes de souris L-929 et 3T3, des cellules épithéliales de hamster et des fibroblastes gingivaux humains de lignée primaire, obtenues à partir des conditions expérimentales indiquées (d'après SCHMALZ et coll., 2002) :

Test substance	L-929 cells MTT assay TC ₅₀ (μM)	Kidney epithelial cells MTT assay TC ₅₀ (μM)	Gingival fibroblasts MTT assay TC ₅₀ (μM)	L-929 cells (³ H-thymidin assay) TC ₅₀ (μM)	Balb/c 3T3 cells MTT assay TC ₅₀ (μM)
AgNO ₃	4.8	4.6	—	18 (Ag ₂ SO ₄)	5.8 (Ag ₂ SO ₄)
ZnCl ₂	7	9.5	81	189	28
HAuCl ₄ 3H ₂ O	21	36	210	77	91
CdCl ₂	10	26	—	—	1.1
HgCl ₂	11	13	24	—	—
H ₂ PO ₄	33	302	—	17 (PbCl ₄)	—
CuCl ₂ 2H ₂ O	139	251	273	97	240
CoCl ₂ 6H ₂ O	100	108	—	49	190
NiCl ₂ 6H ₂ O	188	379	—	166	—
PdCl ₂	281	134	—	240	—
MnCl ₂ 4H ₂ O	556	216	—	—	360
CrCl ₃ 6H ₂ O	1790	2130	3011	> 1000 (CrCl ₂)	—
MoCl ₃	775	927	1585	> 1000	—
NbCl ₃	676	921	—	—	—
GaCl ₃	1530	2140	—	53	200
InCl ₃	2310	2110	4200	30	> 435
SnCl ₂ 2H ₂ O	3110	2280	—	> 1000	—

(59)

(59)

(59)

(55)

(67)

D'autres ions ont été étudiés par MESSER et LUCAS (1999) dans une expérience *in vitro* sur fibroblastes gingivaux. Concernant la viabilité cellulaire (LC50), les résultats sont les suivants : Be^{2+} et Cr^{6+} sont les cations les plus cytotoxiques, Ni^{2+} est modérément toxique, Cr^{3+} et Mo^{6+} sont les moins toxiques.

Une étude de SAUVANT et coll. (1997) place également le Cu^{2+} parmi les cations les plus cytotoxiques.

De plus, les ions métalliques relargués à partir de restaurations métalliques coulées peuvent également avoir des effets néfastes sur le tissu osseux alvéolaire. Des études *in vitro* ont été effectuées sur des cellules ostéoblastiques, sur une période de 48 heures pour déterminer la toxicité aiguë, et sur une période de quatre semaines pour déterminer la toxicité chronique. A court terme, le Ti^{4+} est légèrement cytotoxique. Le Co^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} sont modérément cytotoxiques.

A long terme, ces ions sont seulement légèrement ou non cytotoxiques.

Une étude de SUN et coll. (2002) révèle que, même en faible concentration, Ni^{2+} , Co^{2+} et Ti^{4+} affectent la synthèse protéique et l'activité de la phosphatase alcaline (ALP) des cellules ostéoblastiques.

3.3.2.2. Toxicité locale des alliages

Toxicité locale de quelques alliages d'après une étude de WATAHA (1993)

Une expérience de WATAHA a permis de classer une centaine d'alliages et métaux purs, et notamment, les alliages nickel-chrome et le titane.

L'expérience a consisté à mettre en contact direct des échantillons d'alliages avec des fibroblastes de souris (car ce type de cellules se retrouve dans les tissus gingivaux et possèdent des caractéristiques similaires) et de mesurer le métabolisme cellulaire après 72 heures. Les cellules sont placées dans des puits contenant chacun un alliage. Pendant les 72 heures de contact, la croissance cellulaire s'effectue au mieux : en présence d'un alliage non toxique, elles couvrent le fond du puits après 72 heures. Par contre, si l'alliage s'avère toxique, le nombre de cellules diminue proportionnellement.

A la fin de la période de contact, l'alliage est enlevé et un produit chimique (MTT) est placé sur les cellules, permettant ainsi d'en déterminer l'activité métabolique. Si les

cellules sont actives, le produit est converti en un colorant bleu qui reste dans les cellules. En présence de cellules endommagées ou inactives, la coloration bleue est moins forte. Après, le colorant est extrait des cellules à l'aide d'une enzyme et la quantité de colorant est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre. La quantité de colorant produite est calculée en pourcentage du contrôle négatif, le Téflon®. Ainsi, un alliage avec une valeur de 100% indique une absence de cytotoxicité, tandis qu'une valeur de 50% indique une valeur deux fois plus faible que celle du Téflon® et est alors considéré comme un alliage cytotoxique.

Une centaine d'alliages et de métaux purs ont été testés selon cette méthode. Sur la base de ces résultats, un classement en quatre groupes concernant la cytotoxicité a été établi :

- le groupe A (de 90 à 100%) contient les alliages dont la cytotoxicité apparaît comme nulle : alliages à base argent-palladium ; alliages à teneur moyenne en or.
- le groupe B (de 70 à 89%) contient les alliages dont la cytotoxicité est très faible voire nulle : alliages à haute teneur en or ; titane.
- le groupe C (de 45 à 69%) présente une cytotoxicité significative : alliages à base de nickel.
- le groupe D (<44%) présente une réponse fortement cytotoxique : alliages à base de nickel ; alliages à base de cuivre.

Le milieu de culture cellulaire autour des alliages a ensuite été analysé pour rechercher la présence d'éléments relargués par les alliages (en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique). Il apparaît que le relargage d'éléments par l'alliage est une condition nécessaire, mais non suffisante pour observer un effet cytotoxique. En d'autres termes, il faut qu'un élément soit libéré pour qu'une cytotoxicité se manifeste, mais tous les éléments relargués ne provoquent pas un effet cytotoxique. La cytotoxicité d'un alliage dépend du type d'élément libéré, de sa concentration et probablement de sa forme.

Le test *in vitro* présenté semble efficace pour la mesure de la cytotoxicité, mais sa courte durée dans le temps ne permet pas de connaître l'évolution d'un alliage placé en bouche pour des années. Des tests qui mesurent la cytotoxicité et le relargage d'éléments d'alliages à long terme (12 mois) sont en cours. Les premiers résultats révèlent que demeurent sans risque, même à long terme, les alliages de faible cytotoxicité initiale et les alliages qui

présentent une cytotoxicité à court terme, voient leur cytotoxicité diminuer sur le long cours du fait que la vitesse du relargage diminue après 72 heures.

HILDEBRAND et HARTMUT (1993), dans un test *in vitro* sur des cellules L132, a utilisé un autre paramètre pour établir l'effet toxique d'alliages : l'apparition de cellules géantes multinuclées (CGM) qui se forment par fusion de plusieurs cellules individuelles. Leur apparition détermine une altération physiologique voire fonctionnelle des cellules.

Les poudres des deux alliages nickel-chrome (nickel-chrome et nickel-chrome-cobalt) stimulent fortement et significativement la formation des CGM. Aucune augmentation significative n'est constatée pour la poudre de titane et de cuivre.

Concernant la toxicité locale des alliages nickel-chrome, des études *in vitro* de WOODY et d'EXBRAYAT décrites par SCHMALZ et GARHAMMER (2002) montrent que des cellules gingivales humaines exposées aux alliages nickel-chrome ne présentent aucune modification morphologique ni structurale comparées aux cellules exposées à l'échantillon contrôle.

Concernant le titane, les auteurs s'accordent pour dire que grâce à sa couche d'oxyde, il est le matériau métallique le moins toxique de tous ceux utilisés dans la cavité buccale (38).

Concernant les alliages cobalt-chrome, les résultats des études *in vitro* sont également contradictoires : celles de BERNSTEIN et coll. (1992) ont montré le comportement cytotoxique des alliages cobalt-chrome sur des cellules gingivales humaines : les échantillons inhibent la prolifération cellulaire. Au contraire, les expériences de NOVAK et coll. décrites par SCHMALZ et GARHAMMER (2002) montrent que les alliages cobalt-chrome coulés sont peu cytotoxiques quand leur surface est polie.

Comparaison de la cytotoxicité des alliages nickel-chrome et cobalt-chrome à travers l'étude de AL-HIYASAT et coll. (2003)

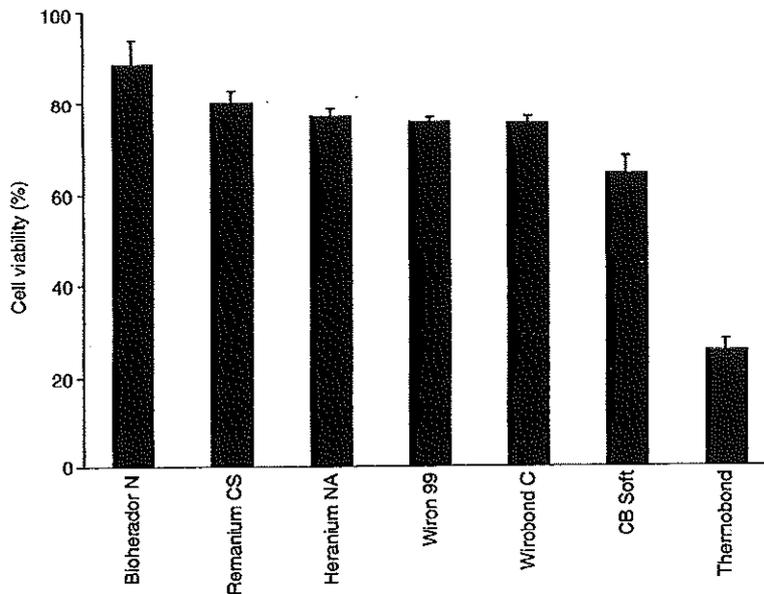
L'étude *in vitro* de AL-HIYASAT et coll. sur des fibroblastes gingivaux, a évalué la cytotoxicité d'un alliage noble (Bioherador) et six alliages coulés non précieux, dont quatre alliages nickel-chrome (Remanium CS, Heranium NA, Wiron 99, CB Soft), un alliage cobalt-chrome (Wirobond C) et un alliage à base de cuivre (Thermobond).

Fig.24 : Tableau: Alliages coulés utilisés (AL-HIYASAT et coll., 2003):

Alloy	Type	Composition (wt%)*
Bioherador N, Heraeus Kulzer	High noble (Au-Pt)	Au: 86.2; Pt: 11.2; Zn: 1.6; Ta: 0.3; Ru: 0.4; Mn: 0.1
Remanium CS, Dentaurum	Base metal (Ni-Cr)	Ni: 61; Cr: 26; Mo: 11; Si: 1.5 (Fe, Ce, Al, Co < 1)
Heranium NA, Heraeus Kulzer	Base metal (Ni-Cr)	Ni: 59.3; Cr: 24; Mo: 10 (Fe, Mn, Ta, Si, Nb < 1)
Wiron 99, Bego	Base metal (Ni-Cr)	Ni: 65; Cr: 22.5; Mo: 9.5; Nb: 1; Si: 1; Fe: 0.5; Ce: 0.5; C: 0.02
Wirobond G, Bego	Base metal (Co-Cr)	Co: 65; Cr: 28; Mo: 6; W: 0.5; Si: 1; Fe: 0.5; Ce: 0.5; C: 0.02
CB Soft, Hatykoyama Dental	Base metal (Ni-Cr)	Ni: 72.8; Cr: 4.9; Cu: 12.3; others: 10
Thermobond, Denical	Base metal (Cu-Al)	Cu: 87.6; Al: 8.8 (Si, Fe, and others < 1)

*As listed by manufacturer.

Fig.25 : Pourcentage de viabilité cellulaire des alliages coulés par rapport au contrôle (contrôle=100% de viabilité cellulaire) (AL6HIYASAT et coll., 2003):



L'alliage à base de cuivre est le plus cytotoxique.

L'alliage nickel-chrome CB soft est le plus cytotoxique des alliages nickel-chrome et plus cytotoxique que l'alliage cobalt-chrome. Ce résultat est en relation avec le cuivre qu'il contient d'une part, sa faible teneur en chrome et l'absence de molybdène d'autre part. En effet, comme nous l'avons vu, le chrome et le molybdène rendent les alliages plus résistant à la corrosion par la formation de la couche d'oxyde.

La cytotoxicité de l'alliage cobalt-chrome n'est pas significativement différente de celle des alliages nickel-chrome Heranium NA et Wiron 99. Cependant, Wirobond C est significativement plus toxique que Remanium CS. Ceci vient du fait de sa teneur élevée en cobalt, élément réputé pour sa toxicité (Fig.23). De plus, la forte teneur en molybdène du Remanium CS le protège de la corrosion par la formation d'une couche d'oxyde à sa surface.

Ainsi, les résultats des études *in vitro* de la toxicité locale des alliages coulés non précieux sont parfois contradictoires et par conséquent difficiles à interpréter. En effet, ils dépendent des conditions expérimentales (lignée cellulaire utilisée, milieu de culture, temps de contact avec l'alliage, composition de l'alliage, forme, etc.) dans lesquelles s'effectuent les tests. Nous pouvons cependant retenir que la toxicité locale des alliages coulés non précieux est directement en rapport avec leur corrosion, et plus particulièrement de la quantité et de la nature des ions relargués par ce phénomène.

Peu d'études *in vivo* ont été réalisées, mais, d'après les résultats cliniques de l'usage de ces alliages, les auteurs s'accordent pour dire que la faible quantité des ions relargués expliquerait la tolérance biologique locale (69).

3.3.3. Les effets subtoxiques

Des scientifiques ont évalué (en plus de la simple viabilité cellulaire et dommages cellulaires), les effets subtoxiques des alliages non précieux coulés, à savoir leurs effets sur la synthèse de protéines spécifiques, médiateurs de l'inflammation, également appelées cytokines.

Les études de BUMGARDNER et coll. décrites par SCHMALZ et GARHAMMER (2002) ont montré l'influence des alliages de cuivre sur la synthèse cellulaire d'interleukine 2 (IL-2) : les résultats montrent l'augmentation de production d'IL-2 par les lymphocytes T. Cette cytokine augmente l'activité des lymphocytes B.

Des études de SCHMALZ et coll. (1997) sur des fibroblastes et cellules épithéliales humaines, révèlent que le cuivre et le cobalt notamment, stimulent la synthèse de prostaglandines E2 (PGE2), médiateurs de l'inflammation, dérivées du métabolisme de l'acide arachidonique. Les PGE2 relarguées *in vivo*, agissent notamment sur la vasodilatation et la perméabilité vasculaire. Les PGE2 sont un marqueur biologique intéressant qui, contrairement à la viabilité cellulaire, permet d'évaluer l'influence de la durée d'exposition du métal sur les réponses biologiques.

Une autre étude de SCHMALZ et coll. (1998) met en évidence l'augmentation de la synthèse d'IL-6 par des fibroblastes et kératinocytes humains après exposition à des métaux comme le cuivre, le nickel et le cobalt. Dans cette étude, le nickel semble être le moins toxique des trois. IL-6 joue également un rôle majeur dans la réaction inflammatoire, associé à IL-1 et TNF- α . Les cytokines IL-6 et IL-1 sont généralement produites par les macrophages et lymphocytes-T mais les fibroblastes et kératinocytes peuvent aussi avoir cette fonction. Ces cytokines stimulent les réactions immunitaires *in vitro*, comme la différenciation des lymphocytes B, la sécrétion d'anticorps, la prolifération de lymphocytes T et la synthèse protéique.

3.4. L'allergie liée aux alliages non précieux coulés

3.4.1. Les alliages nickel-chrome et cobalt chrome

Le nickel, le chrome et à un moindre degré, le cobalt, font partie des éléments reconnus comme les plus sensibilisants.

En effet, un groupe de dix allergènes est responsable d'environ 80% des cas de dermatites de contact. Parmi ces dix substances figurent aux premières places, le nickel, le chrome, le cobalt (et le mercure). Le nickel est considéré comme étant l'une des premières causes de dermatites allergiques et il est responsable à lui seul de plus de réactions allergiques que tous les autres métaux associés (33).

Ainsi, dans les pays occidentaux, plus de 15% de la population présentent une allergie déclarée au nickel. Les causes de ce taux sont dues à la fréquence des contacts avec des produits de la vie courante contenant du nickel sous différentes formes : robinetterie, ustensiles ménagers, produits lessive, bijoux fantaisies, boutons et attaches de vêtements et sous-vêtements, pour ne citer que les principaux. Les femmes apparaissent donc comme plus exposées aux allergies de type IV que les hommes.

En ce qui concerne le chrome et le cobalt, environ 8% de la population y sont sensibilisés (48).

Les cas recensés d'allergie attribués à des restaurations dentaires sont beaucoup plus rares mais existent :

Les réactions allergiques en rapport avec 49 alliages coulés, du titane pur et de l'amalgame ont été analysées dans une étude épidémiologique menée par MAU et coll. décrite par GEURSTEN (2002) concernant 763 patients. Les réactions allergiques les plus fréquemment rencontrées sont en rapport avec le nickel, le cobalt (et l'argent).

Une étude de SCHMALZ et coll. (2002) concerne 86 patients présentant des symptômes buccaux d'allergie de contact en rapport avec des restaurations métalliques coulées. Sur ces 86 personnes :

- 23% d'entre eux présentent des gingivites persistantes après contrôle de plaque rigoureux,
- 16% d'entre eux présentent une inflammation de la langue,
- 5% d'entre eux présentent des lésions lichénoïdes.

La rareté des cas d'allergie aux alliages contenus dans les restaurations dentaires par rapport aux nombreux cas d'allergie aux alliages utilisés dans la vie courante, est dû :

- à la nature des tissus en contact (les muqueuses buccales contenant moins de cellules de Langerhans et sont plus faiblement kératinisées que l'épithélium cutané ; elles présentent de ce fait moins de groupements thiols protéiniques susceptibles de former des antigènes ou allergènes après couplage avec l'ion métallique libéré),
- à la meilleure résistance à la dégradation des alliages dentaires par rapport à la plupart des alliages utilisés dans la vie courante (48).

Tous les patients sensibilisés ne présentent pas de troubles suite au port d'une prothèse dentaire. Il faut 5 à 12 fois plus de nickel buccal par rapport à la peau pour que des manifestations allergiques se produisent.

Pour illustrer ce phénomène, des patientes ayant subi des traitements orthodontiques impliquant la pose de dispositifs contenant du nickel avant percement de leurs oreilles et mise en place de bijoux, ont une sensibilité au nickel bien plus réduite qu'une population de patientes aux oreilles percées, porteuses de boucles d'oreilles, mais n'ayant pas subi au préalable de traitement orthodontique (23).

Une étude de ELOY et CHARTON-PICARD (1998) pour la société Metalor, réalisée sur des cobayes, a mis en évidence que la forme chimique du métal influence également le risque de sensibilisation. Il a notamment été prouvé que le nickel, faiblement sensibilisant sous forme de chlorure, devient fortement sensibilisant dès qu'il est présenté sous forme d'extrait de métal pur, et très fortement sensibilisant sous la forme d'extrait à partir d'un alliage dentaire.

Cette étude a également mis en évidence la réactivité croisée entre le nickel et le palladium. Cette réactivité croisée n'intervient que dans le cas où la première sensibilisation a été faite avec du palladium sous la forme de chlorure (de pouvoir sensibilisant très fort). Aucune réaction d'hypersensibilisation retardée n'apparaît, que l'induction ait été faite avec des extraits métalliques d'une part, ou avec du chlorure de nickel d'autre part.

De même, GAWKRODGER et coll. (2000) affirment que 34 à 64.5% des patients qui sont allergiques au nickel sont aussi allergiques aux ions palladium. Seulement une faible proportion de ceux-ci réagit, cependant, à la forme métallique du palladium.

Malgré la relative rareté des cas d'hypersensibilité en rapport avec les alliages non précieux coulés dentaires, les troubles qu'ils occasionnent peuvent devenir extrêmement désagréables, voire douloureux pour le patient. La suppression de la restauration contenant les métaux incriminés amène généralement la disparition rapide et complète des signes pathologiques associés.

Avant de poser l'indication de l'emploi d'un alliage à base de nickel ou de cobalt, il est également impératif d'interroger le patient pour savoir s'il a déjà présenté des dermatites de contact, par exemple de type eczématiforme.

Chez le patient indemne de tout antécédent allergique aux métaux, le praticien veillera à limiter au maximum la libération d'ions pour ne pas créer de sensibilisation ultérieure ; les restaurations seront donc le plus homogènes possibles pour ne pas favoriser l'électrolyse.

Si le patient a déjà présenté des dermatites de contact, il est recommandé de préciser l'origine de ces allergies. Le moyen le plus commun est le « patch test ».

Dans le cas où la réponse est positive à l'un des trois métaux, il est recommandé de renoncer à l'emploi des alliages dentaires à base de nickel ou de cobalt au profit d'autres matériaux comme un alliage précieux ou un alliage de titane (cf. cas clinique ci-dessous, rapporté par KURDYK (2002), concernant l'apport du biomatériau titane en remplacement d'une prothèse adjointe partielle allergénique à base de cobalt), la céramique (le tout-céramique par exemple dans un cas de prothèse conjointe), la résine.

Malgré son utilisation courante, le patch test n'est pas d'une totale fiabilité. C'est pourquoi, chez les patients présentant des réactions d'hypersensibilité violentes, on a recours de préférence à des tests *in vitro* du type TTL (test de transformation lymphoblastique) (23) (32).

D'autres allergènes de contact existent en stomatologie, que le praticien doit connaître afin de faire le diagnostic différentiel. Les étiologies des stomatites et chéilites de contact sont très diverses. On distingue les étiologies dentaires et les étiologies non dentaires.

- Etiologies dentaires :

*Autres métaux utilisés pour les prothèses dentaires

-Métaux nobles : l'or (allergies rares), le palladium (allergie croisée avec le nickel).

-Métaux non précieux : le molybdène, le manganèse, le fer, le silicium, le béryllium, parfois l'iridium.

*Matériaux d'obturation et de reconstruction dentaire

-Ciments (eugénol)

-Métaux des amalgames : le mercure est généralement mis en cause. Le palladium et l'indium ont aussi un effet sensibilisant. Les autres métaux comme l'argent, l'étain, le cuivre ne sont qu'exceptionnellement sensibilisants.

Les amalgames sont responsables de trois ordres de symptômes de type allergisants :

-symptômes précoces (moins de 48h après la mise en place), rarement de siège buccal ; on décrit des eczémas péri-buccaux, facial, voire des lésions à distance

-plus tard, des lésions adjacentes à l'amalgame,

-rarement, des signes cutanés à distance.

-Résines et composites

*Matériaux d'empreinte dento-maxillo-faciale

Alginates, hydrocolloïdes et silicones sont peu allergisants. Toutefois, leurs parfums, colorants et autres additifs sont des allergènes potentiels.

*Appareillage orthodontique : métaux, résines, accessoires de caoutchouc (latex)

*Résines utilisées pour les prothèses adjoindes

● Etiologies non dentaires : dentifrices et bains de bouche (les dentifrices sont rarement à l'origine d'allergies de contact, toutefois, ils contiennent un grand nombre d'allergènes : conservateurs, parfums et correcteurs de goût, etc.), d'autres allergènes sont contenus dans les cosmétiques pour le visage, les eaux de toilette et des objets divers qui peuvent être portés à la bouche (26).

3.4.2. Le titane

Cliniquement, il est généralement admis que le titane est un élément qui présente un très faible pouvoir allergène par opposition au nickel, au cobalt, et au chrome, bien que 3% de la population soit reconnue sensible à ce métal (31) (38).

Des cas d'hypersensibilité au titane ont été décrits :

Une allergie de contact en rapport avec un pace maker comportant du titane a été observée et rapportée par ABDALLAH et coll. (1994).

Un autre cas d'allergie a été décrit par MITCHELL et coll. en 1990. Il s'agissait d'un patient ayant subi la pose d'implants symphysaires mentonniers : une réaction inflammatoire à type d'hyperplasie épithéliale a entraîné un rejet des éléments implantaires.

Une étude réalisée par HERAUD et SIGNORET (1997) sur 123 sujets appartenant à une population à risque a permis de mettre en évidence, à partir de tests d'hypersensibilité (de type « patch test »), la prévalence d'allergies à des métaux au sein de cette population. Vingt sept allergènes différents ont été testés pour cette étude (les 26 classiques des tests de l'International Contact Dermatitis Research Group avec en plus un 27^{ème} allergène constitué de titane pur à 99.9%). Les résultats de cette étude montrent que parmi les tests positifs à des métaux, les tests positifs au titane sont les plus rares (2.43%), mais ils existent.

De même, l'étude épidémiologique de MAU et coll. décrite par GEURSTEN (2002) déjà évoquée, concernant 763 patients qui présentent des symptômes d'allergie en rapport avec des alliages coulés, du titane pur et de l'amalgame, révèle une surprenante haute incidence (bien que largement moins importante que celle du nickel, cobalt et argent), de réactions dermiques positives au titane.

Aussi, est-il recommandé lorsque, durant l'interrogatoire, un patient présente un terrain allergique du type des dermatites de contact, de lui faire passer des tests allergologiques concernant le métal à utiliser.

Cependant, aucun cas de sensibilisation en rapport avec des restaurations prothétiques dentaires en titane coulé n'a encore été décrit (38).

Le choix du matériau titane, du fait de son faible potentiel allergisant, pourrait assurer un ensemble de restaurations métalliques (notamment des prothèses adjoindes partielles), plus encore pour les patients présentant des risques allergiques aux autres métaux.

KURDYK (2002) rapporte notamment le cas d'une patiente ayant présenté, après trois semaines d'utilisation d'une prothèse adjointe partielle à base de cobalt-chrome, les

symptômes suivants : ouranite, douleur, puis sensation de brûlure sur la muqueuse palatine, sensation de sécheresse buccale et enfin rougissement des tissus. Après un mois, la zone tissulaire atteinte passe au violacé. Le port continu de la prothèse devient intolérable et elle n'est plus conservée en bouche que de manière occasionnelle. Les différents symptômes douloureux cessent progressivement dès que la prothèse partielle n'est plus portée.

A la suite de l'obtention de résultats positifs au cobalt des tests allergologiques type « patch test », il est décidé de réaliser une nouvelle prothèse adjointe partielle en titane (pur). Le tracé qui respecte les impératifs du décolletage, est identique à celui de la première prothèse. Seule l'épaisseur de la plaque palatine se trouve majorée (0.8mm au lieu de 0.6mm) et la section des potences modifiée, afin de palier le comportement mécanique différent du matériau titane par rapport à un alliage cobalt-chrome et d'assurer une rigidité suffisante à la prothèse adjointe.

Une semaine après la pose de cette nouvelle prothèse, la patiente est examinée : aucun signe douloureux d'hypersensibilité n'est présent et la zone de tuméfaction palatine est en voie de régression. C'est au bout de trois semaines que celle-ci disparaît complètement.

3.5. La mutagenèse et la cancérogenèse des métaux

Selon le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), les métaux peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les métaux ayant des propriétés cancérogènes démontrées ou possibles.
- les métaux non classés pour leurs propriétés cancérogènes.

Pour être classé comme cancérogène démontré, il faut que des études épidémiologiques humaines aient démontré que ces métaux ont induit une augmentation de l'incidence des tumeurs.

Pour être classé comme cancérogène possible, il faut que le métal ait montré un potentiel cancérogène chez l'animal et des propriétés mutagènes, et qu'il ait montré dans des études épidémiologiques humaines un potentiel cancérogène sans que ces études puissent être suffisamment conséquentes (du fait du nombre de personnes étudiées ou du protocole méthodologique) pour que l'on puisse conclure définitivement.

Les métaux non classés par le CIRC sont ceux pour lesquels les données de la littérature sont absentes ou insuffisantes.

3.5.1. Métaux cancérogènes démontrés ou possibles chez l'homme

3.5.1.1. Cancérogènes pour l'homme

- *le chrome sous forme de dérivés hexavalents (Cr^{6+})*
- *le nickel sous forme de dérivés trivalents (Ni_2S_3)*
- *le béryllium et ses dérivés*
- *le cadmium et ses dérivés*

3.5.1.2. Cancérogènes possibles

- *le nickel sous forme métallique (Ni)*

-
- *le cobalt sous forme métallique (Co) et ionique (Co²⁺)* (43) (69)

Il faut noter que la valence des métaux est importante : le chrome hexavalent Cr⁶⁺ est mutagène et cancérigène tandis que sa forme trivalente Cr³⁺ ne possède pas ces propriétés. Remarque : le chrome hexavalent Cr⁶⁺, pourtant mutagène et cancérigène, n'est pas le responsable direct de ses effets puisqu'il est métabolisé dans le cytoplasme et surtout dans le noyau, en chrome trivalent Cr³⁺ qui, sous cette forme, produit les lésions de l'ADN. En revanche, Cr³⁺ n'est ni mutagène, ni cancérigène tel quel car il est si réactif sous cette forme, qu'il réagit avec les molécules de la membrane et les protéines du cytoplasme avant d'atteindre l'ADN au sein du noyau et provoque la mort cellulaire sans provoquer de mutations.

Dans le cas du nickel, le problème est moins clair : le nickel trivalent Ni₂S₃ semble être un agent mutagène et clastogène tandis que le nickel divalent, le plus souvent étudié sous la forme de NiCl₂ ou de NiSO₄, l'est faiblement.

Le cobalt et le cadmium sont des mutagènes et des cancérigènes reconnus sans influence de la valence.

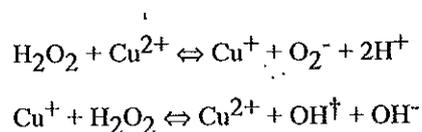
Même si, dans le domaine médical orthopédique, des études ont montré que des prothèses de hanches en alliage cobalt-chrome ont induit des ostéosarcomes au niveau de l'os implanté, aucune étude concernant les alliages à usage dentaire n'a révélé de telles propriétés (2) (43) (62).

3.5.2. Métaux non classés pour leurs propriétés cancérigènes

3.5.2.1. Métaux présentant des propriétés mutagènes

- *étain sous forme divalente*
- *cuivre divalent*
- *fer divalent*

Pour Cu^{2+} , les études arrivent à la conclusion qu'il présente des propriétés mutagènes sur bactéries (15), et des propriétés clastogènes sur culture cellulaires surtout en association avec l'acide ascorbique (43). Le mécanisme de tels effets apparaît comme étant lié à la formation de formes radicalaires de l'oxygène par interférence avec l'eau oxygénée endogène selon la réaction de FENTON (44) :



Le radical hydroxyle (OH^\cdot) induit des lésions de l'ADN pouvant induire des mutations. Toutefois, ces effets ne sont observés qu'à fortes concentrations. Aux doses d'exposition humaines, des processus de détoxification (par la superoxyde dismutase) ont lieu, qui empêchent d'observer de tels effets.

De plus, bien que les données soient limitées, les résultats de cancérogenèse chez l'animal apparaissent négatifs, ce qui amène à conclure à l'absence de risque lors d'une exposition. Il faut ajouter que les quantités de Cu^{2+} libérées à partir d'une prothèse dentaire sont négligeables par rapport à l'apport quotidien alimentaire.

Pour Fe^{2+} les données de mutagenèse sont limitées et les effets génotoxiques observés s'expliquent de la même façon que pour le cuivre par le développement de la réaction de FENTON et l'apparition de formes radicalaires de l'oxygène (44). Les risques du cation ferrique sont donc nuls comme dans le cas du cuivre, d'autant plus que là aussi, l'apport alimentaire sous cette forme est très important par rapport aux quantités relarguées par corrosion.

Ces trois cations, qui présentent des propriétés mutagènes, agissent par des mécanismes oxydatifs qui dans des conditions physiologiques sont détoxifiées : ils ne présenteraient pas de risque en tant que composants d'un alliage dentaire.

3.5.2.2. Métaux ne présentant pas de propriétés mutagènes significatives

Le CIRC classe dans cette catégorie le zinc sous sa forme divalente.

WATAHA classe également dans cette catégorie, le *chrome dans sa forme trivalente* (Cr^{3+}) (69).

3.5.2.3. Métaux dont les données de mutagenèse sont limitées ou inexistantes

- *Le cuivre monovalent* (Cu^+) :

Peu d'études ont été effectuées sur ce composé, car sa forme ionique est peu stable lors des tests. Il est rare dans les milieux biologiques.

- L'or et le platine

- L'argent

- Le palladium

- L'indium et le gallium

- *Le titane* : son inertie chimique reconnue est sans doute une raison du manque d'études le concernant. Aucune preuve n'indique à ce jour, que le titane ou ses alliages puissent être cancérigène ou mutagène (16).

Bien qu'il ait été prouvé que certains métaux contenus dans les alliages non précieux coulés comme le nickel, le chrome, le béryllium, le cuivre présentaient des propriétés génotoxiques et/ou cancérogènes, aucune étude *in vivo* ou de cas cliniques n'ont cependant mis en évidence que des alliages à usage dentaire possédaient de telles propriétés (43).

3.6. Interactions entre les alliages coulés non précieux et les microorganismes

L'accumulation de plaque est principalement due à une hygiène insuffisante, un difficile ou mauvais contrôle de plaque. En rapport avec une prothèse métallique, elle peut aussi être en rapport avec un (ou des) défaut(s) d'élaboration de la prothèse (adaptation cervicale, polissage) (qui seront alors considérés comme des facteurs de toxicité indirecte du matériau). La nature des alliages coulés peut-elle également intervenir sur l'adhésion bactérienne ?

3.6.1. Les alliages nickel-chrome

Une étude de KNOERNSCHILD et coll. (1995) montre la forte affinité de *P. gingivalis* pour les alliages nickel-chrome (ainsi que les alliages à base d'or) notamment par les LPS (lipopolysaccharides), indépendamment de l'état de surface de l'échantillon étudié.

3.6.2. Les alliages cobalt-chrome

L'adhésion de *S. orales*, *A. viscosus* et *C. albicans* à un alliage cobalt-chrome est significativement en relation avec l'état de surface de l'échantillon de l'alliage. La quantité de bactéries sur des surfaces polies est inférieure à celle obtenue sur des échantillons sablés. (65).

3.6.3. Le titane

LEONHARDT et DAHLEN (1995) ont comparé l'activité antibactérienne du titane à celle de l'amalgame, du cuivre et de l'étain : le titane réduit légèrement la viabilité des microorganismes tels que *S. sanguis*, *S. mitis*, *A. naeslundii*, *Fusobacterium spp* et

P. intermedia, tandis que le cuivre (et l'amalgame) réduit clairement la viabilité de toutes les bactéries.

Par contre l'adhésion bactérienne sur le titane pur est différente de celle sur les alliages de titane : *A. viscosus*, *A. actinomycetem* et *P. gingivalis* adhèrent moins sur le titane pur que sur les alliages de titane. De plus ces mêmes bactéries sont moins nombreuses sur des échantillons de titane (qu'il soit pur ou sous forme d'alliage) lorsque ceux-ci sont enduits de salive ou d'albumine (63).

D'après une étude de HANNIG (1999), la formation du biofilm bactérien à la surface d'un alliage est moins influencée par le type de l'alliage que la localisation de la restauration métallique. En effet, il constate que le biofilm est plus important dans la région vestibulaire que dans la région linguale, avec une hygiène comparable.

Les données de la littérature concernant les effets microbiologiques des alliages coulés, sont peu abondantes. Il reste reconnu que l'interaction des microorganismes avec les alliages coulés non précieux au niveau de restaurations dentaires est plus liée à l'hygiène du patient ou à un défaut dans l'élaboration de cette restauration (adaptation cervicale, état de surface) qu'à la nature même de l'alliage coulé (56).

CONCLUSION

De nombreux alliages coulés non précieux de compositions différentes sont disponibles sur le marché. A chaque composition, correspond des propriétés physiques et mécaniques différentes. Il convient au praticien de choisir l'alliage prothétique en fonction de l'indication (prothèse conjointe : inlay core, couronne, bridge, infrastructure ; prothèse adjointe partielle ou complète ; prothèse maxillo-faciale ; suprastructure sur implant) et des possibilités techniques d'élaboration.

Malgré toutes les précautions que le prothésiste peut prendre lors de la coulée, du choix du type et de la qualité des matériaux, et malgré son savoir-faire, des défauts de fonderie peuvent survenir compromettant les propriétés de l'alliage et de la pièce coulée. Les défauts de fonderie pouvant favoriser la corrosion d'un alliage dans le milieu buccal, sont un des facteurs déterminant les propriétés biologiques d'un alliage comme sa toxicité, son allergénicité, sa génotoxicité/mutagénicité/cancérogénicité, ses interactions avec les microorganismes, et donc sa biocompatibilité.

La biocompatibilité d'un alliage dentaire, étroitement liée au phénomène de corrosion dépend de nombreux facteurs, à la fois internes (en rapport avec l'alliage lui-même) et externes (en rapport avec le milieu environnant); ce qui explique le grand nombre de tests d'évaluation proposés par les organismes normatifs nationaux et internationaux.

De ces tests, au sujet des alliages coulés non précieux, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Bien que tous se corrodent, les alliages cobalt-chrome et de titane semblent plus résistants à la corrosion que les alliages nickel-chrome, pour une application comparable, propriété acquise par la formation d'une couche d'oxydation protectrice en surface. Cependant, un milieu fluoré et acide perméabilise cette couche de passivation.

La corrosion galvanique, d'autant plus importante que la différence de potentiel entre alliages couplés est grande, est non négligeable lors du couplage d'un alliage nickel-chrome ou cobalt-chrome avec un alliage précieux ou un amalgame. Le couplage alliage

nickel-chrome / alliage cobalt-chrome n'entraîne pas de corrosion galvanique. Le couplage titane / alliage précieux ou alliage non précieux aboutit à une corrosion galvanique équivalente à celle obtenue lors du couplage entre alliages précieux, c'est-à-dire négligeable. La corrosion galvanique obtenue lors du couplage titane / amalgame se stabilise rapidement par l'augmentation de la couche d'oxydation.

La toxicité systémique des alliages coulés non précieux apparaît comme négligeable considérant la faible quantité d'ions métalliques relargués à partir de ces alliages, par rapport à la quantité de métal absorbé quotidiennement par l'alimentation ou la boisson. La voie de l'inhalation est plus dangereuse ; des précautions sont prises par les prothésistes lors du travail de ces alliages.

La cytotoxicité dépend du type et de la quantité d'ions relargués à partir de l'alliage, dans le milieu corrosif, qu'est le milieu buccal. Des tests *in vitro* concernant la viabilité cellulaire, aboutissent à un classement suivant de la toxicité des ions sur le tissu gingival : $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mo}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. Le titane possède une cytocompatibilité comparable à celle des céramiques.

Des études ont également montré que les ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} stimulent la synthèse de certains médiateurs de l'inflammation (cytokines), respectivement, IL6, PGE2 et IL2 ; ceci est considéré comme un effet subtoxique.

Les risques d'allergie au nickel, au chrome et au cobalt ou à leurs sels sont réels chez des patients sensibilisés, d'où la nécessité d'un interrogatoire préalable avant de poser l'indication de l'emploi d'un alliage à base de ces métaux. Le titane présente au contraire un très faible pouvoir allergène. Ce métal pourrait assurer un ensemble de restaurations coulées, plus encore pour les patients présentant des risques allergiques aux autres métaux.

D'après la classification du CIRC, sont classés comme cancérogènes pour l'homme : le Cr^{6+} , Ni^{3+} , Be et ses dérivés ; cancérogènes possibles : le Ni, Co et Co^{2+} ; métaux présentant des propriétés mutagènes : le Cu^{2+} et Fe^{2+} ; métal ne présentant pas de propriétés mutagènes significatives : le Cr^{3+} ; métal dont les données sont limitées : le titane.

Aucune étude n'a cependant révélé la génotoxicité ni la cancérogénicité d'alliages à usage dentaire.

Enfin, les interactions entre alliages coulés non précieux et microorganismes dépendent plus de l'hygiène du patient ou des caractéristiques de fabrication de la pièce coulée (son adaptation cervicale, son état de surface), que de la nature même de l'alliage.

Ainsi, les études *in vitro* permettent de mieux comprendre le comportement des alliages coulés non précieux dans le milieu buccal.

Mais les résultats, utilisés comme support pour les critiques des alliages non précieux traditionnels, doivent être relativisés car, parfois contradictoires, ils ne sont pas encore le reflet exact de la situation réelle *in vivo*. Malgré tout, ayant largement fait leur preuve sur le plan clinique, ces alliages gardent un vaste champ d'application.

Quant au titane, sa biocompatibilité fait l'unanimité; l'amélioration grandissante des techniques de coulée lui assure un bel avenir dans de nombreux domaines de l'Odontologie.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

- Fig.1 : Tableau : compositions d'alliages dentaires nickel-chrome disponibles commercialement : p14
- Fig.2 : Tableau : compositions d'alliages dentaires cobalt-chrome coulés, disponibles commercialement : p15
- Fig.3 : Tableau : composition chimique du titane pur-DIN 17850 : p16
- Fig.4 : Schéma récapitulatif des différents systèmes de fusion et de coulée du titane : p24
- Fig.5 : Tableau : propriétés mécaniques des alliages coulés précieux et non précieux : p30
- Fig.6 : Exemples de courants galvaniques issus de deux couplages différents : p47
- Fig.7 : Exemples de potentiels de repos de quelques alliages : p55
- Fig.8 : Courbes de polarisation pour quelques alliages : p56
- Fig.9 : Exemples de densités de courant pour un alliage conventionnel (alliage précieux base or de potentiel de repos : +75mV) en fonction du potentiel : p57
- Fig.10 : Tableau : conditions d'extraction : p59
- Fig.11 : Tableau : les quatre types de réactions immunitaires : p67
- Fig.12 : Tableau : concentration des allergènes dans les batteries standardisées de tests : p69
- Fig.13 : Mécanismes d'induction de la cancérogenèse par des agents génotoxiques directs et indirects et/ou par d'autres substances non génotoxiques : p72
- Fig.14 : Tableau : potentiels d'électrode normaux des métaux (en volts) : p76
- Fig.15 : Représentation schématique de la chronologie de l'oxydation d'un alliage nickel-chrome : p77
- Fig.16 : Quantité de nickel relargué selon KAPPERT et coll. pendant 7 jours d'extraction : p79
- Fig.17 : Dosage des autres ions métalliques pendant 7 jours d'extraction : p79
- Fig.18 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre trois alliages non précieux de type différent, un nickel-chrome-béryllium, un cobalt-chrome-molybdène et un acier 316L avec différents alliages à base de métaux précieux : p84
- Fig. 19 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre 3 amalgames de type différent, et divers alliages précieux et non précieux : p85

Fig.20 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre le titane et divers alliages précieux et non-précieux : p86

Fig.21 : Charges mesurées pendant la première heure de couplage entre divers alliages à base de métaux précieux. La plupart des couplages mettent en présence un alliage conventionnel avec un alliage céramo-métallique : p87

Fig.22 : Tableau : Estimation de l'ingestion quotidienne (en μg) par l'alimentation de quelques éléments contenus dans les alliages dentaires : p89

Fig.23 : Tableau : LC50 de quelques cations métalliques fréquemment présents dans les alliages coulés dentaires. Valeurs des LC50 de cations métalliques sur des fibroblastes de souris L-929 et 3T3, des cellules épithéliales de hamster et des fibroblastes gingivaux humains de lignée primaire, obtenues à partir des conditions expérimentales indiquées : p90

Fig.24 : Tableau : alliages coulés utilisés : p94

Fig.25 : Pourcentage de viabilité cellulaire des alliages coulés par rapport au contrôle (contrôle=100% de viabilité cellulaire) : p94

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ABDALLAH HI, BALSARA RK, O'RIORDAN AC.
Pace maker contact sensitivity: clinical recognition and management.
Ann Thorac Surg 1994;**57**:1017-1018.
2. ABOULAFIA AJ, LITTELTON K, SMOOKLER B et MALAWER MM.
Malignant fibrous histiocytoma at the site of hip replacement in association with chronic infection.
Orthop Rev 1994;**23**:427-432.
3. AL-HIYASAT AS, BASHABSHEH OM, DARMANI H.
An investigation of the cytotoxic effects of dental casting alloys.
Int J Prosthodont 2003;**16**(1):8-12.
4. BEHLOULI A.
La corrosion des alliages dentaires en milieu buccal.
Stratégie Prothétique 2003;**3**(1):19-27.
5. BENARD J et MICHEL A.
Métallurgie générale.
Paris: Masson, 1991.
6. BERNSTEIN A, BERNAUER I, MARX R et GEURSTEN W.
Human cell culture studies with dental metallic materials.
Biomaterials 1992;**13**:98-100.
7. BUMGARDNER JD et LUCAS LC.
Corrosion and cell culture evaluations of nickel-chromium dental casting alloys.
J Appl Biomater 1994;**5**:203-213.
8. BURDAIRON G.
Abrégé de biomatériaux dentaires.
Paris: Masson, 1990.
9. BURDAIRON G, ATTAL JP, MOULIN P et COHEN F.
Le titane et ses alliages en prothèse.
Cah Prothèse 1993;**81**:91-102.
10. CANAY S, HERSEK N, CULHA A et BILGIC S.
Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour.
J Oral Rehabil 2000;**27**(4):361-366.

11. CHARDIN H.
Hypersensibilité en pratique odontostomatologique. Cas particulier de l'allergie au latex et de l'allergie aux métaux.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 23-841-C-15,1997,4.
12. COHEN F, CHEMLA M et BURDAIRON G.
Propriétés corrosives des gels odontologiques fluorés à l'égard du titane.
C R Acad Sciences (Paris) 1991;313(2):501-508.
13. COLEMAN MP.
Cancer risk from orthopedic protheses.
Ann Clin Lab Sci 1996;26:139-146.
14. COLON P.
Les problèmes de corrosion dans le milieu buccal : est-il possible de les éviter par des mesures en laboratoire?
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: bilan de 8 années de recherche.
Neuchatel: Metalor, 1998:39-48.
15. DEFLORA S, ZANACHI P, CAMOIRANO A. et BENECELLI C.
Genotoxic activity and potency of 135 compounds in the Ames revision test and in bacterial DNA-repair test.
Mut Res 1984;133:164-198.
16. DEGORCE T.
Actualités et perspectives du titane en odontologie. Mise en forme du matériau.
Inf Dent 1994;76(26):2257-2264.
17. DEKNUDT G et DEMINATTI M.
Chromosome studies in human lymphocytes after in vitro exposure to metal salts.
Toxicology 1998;10:67-75.
18. ELOY R et CHARTON-PICARD F.
L'allergie aux alliages utilisés en art dentaire et à leurs composants.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: bilan de 8 années de recherche.
Neuchatel: Metalor, 1998:17-25.
19. EXBRAYAT P.
Question CES: la biocompatibilité des matériaux dentaires.
J Biomater Dent 1998;13:177-202.
20. GARHAMMER P, SCHMALZ G et HILLER KA.
Metal content of adjacent to dental cast alloys.
Clin Oral Invest 2003;7(2):92-97.

21. GAWKRODGER DJ, LEWIS FM et SHAH M.
Contact sensitivity to nickel and other metals in jewelry reactors.
J Am Acad Dermatol 2000;**43**:31-36.
22. GEURTSSEN W.
Biocompatibility of dental casting alloys.
Crit Rev Oral Biol Med 2002;**13**(1):71-84.
23. GOLDBERG M.
Risques d'intoxication et allergie aux biomatériaux en pratique dentaire.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 23-841-C-10,1997,4.
24. GREGOIRE G et GUYONNET JJ.
Biocompatibilité des différents matériaux utilisés en odontologie.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 23-063-G-15,1993.
25. GREGOIRE G et GUYONNET JJ.
Evaluation de la biocompatibilité des matériaux utilisés en odontologie: moyens et protocoles d'expérimentation.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 23-063-G-10,1991,6.
26. GUINNEPAIN MT et KUFER R.
Allergie en stomatologie.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 22-050-M-10,1998.
27. GUYONNET JJ, GREGOIRE G, CHAMPION JONNIOT S et SADEGHI J.
Électro galvanisme buccal.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie, 23-063-D-10,1993.
28. GUYONNET JJ.
Corrosion, piqures et crevasses en milieux salins d'alliages nickel-chrome et cobalt-chrome à usage buccodentaire.
Thèse : 3^{ème} cycle, sci odontol, Toulouse, 1981.
29. GUYONNET JJ, GREGOIRE G, CHAMPION S et coll.
Notions fondamentales sur le travail des métaux.
Encycl Med Chir (Paris), Stomatologie et Odontologie, 23646 A, 1992, 7.
30. HANNIG M.
Transmission electron microscopy of early plaque formation on dental materials in vivo.
Eur J Oral Sci 1999;**107**:55-64.
31. HERAUD JE et SIGNORET R.
De l'allergie du titane en odontologie.
Inf Dent 1997;**79**(16):1082-1085.

32. HILDEBRAND HF et HARTMUT F.
Étude in vitro de la viabilité cellulaire et des effets inflammatoires de différents alliages dentaires et métaux purs de référence.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: une approche scientifique globale.
Neuchatel: Metalor, 1993:11-19.
33. HILDEBRAND HF, VERON C et MARTIN P.
Les alliages dentaires en métaux non précieux et l'allergie.
J Biol Buccale 1989;17:227-243.
34. KASEMO B.
Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects.
J Prosthet Dent 1983;49:832-837.
35. KIRSCH-VOLDERS M, DE BOECK M et LISON D.
Génotoxicité et activité professionnelle.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie,16-537-C-10,2002,22.
36. KNOERNSCHILD L, TOMPKINS R, LEFEBVRE A et SCHUSTER S.
Porphyromonas gingivalis lipopolysaccharide affinity for two casting alloys.
J Prosthet Dent 1995;74:33-38.
37. KHAMIS E et SEDDICK M.
Corrosion evaluation of recasting non-precious dental cast alloys.
Int Dent J 1995;45:209-217.
38. KURDYK B.
De l'usage du titane en prothèse dentaire.
Inf Dent 1997;79(16):1073-1081.
39. KURDYK B.
A propos d'un cas d'allergie au cobalt-chrome. Apport du biomatériau titane.
Rev Odontostomatol 2002;31:213-222.
40. LEONHARDT A et DAHLEN G.
Effect of titanium on selected oral bacterial species in vitro.
Eur J Oral Sci 1995;103:382-387.
41. LUMB GD et SUNDERMAN FW.
The problem of latency in the development of tumors following exposure to nickel compounds.
Sci Total Environ 1994;148:185-190.
42. MAC CANN J et AMES BN.
Detection of carcinogens as mutagens in the salmonella/microsome test: assay of 300 chemicals: discussion.
Proc Natl Acad Sci USA 1976;73:950-954.

43. MARZIN D.
Mutagenèse et cancérogenèse des métaux entrant dans la composition des alliages dentaires.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion : bilan de 8 années de recherche.
Neuchatel: Metalor, 1998:39-48.
44. MELLO-FILHO AC et MENEHINI R.
Iron is the intracellular metal involved in the production of DNA damage by oxygen radicals.
Mutat Res 1991;**251**:109-113.
45. MESSER RL et LUCAS LC.
Evaluations of metabolic activities as biocompatibility tools: a study of individual ions effects on fibroblasts.
Dent Mater 1999;**15**:1-6.
46. MEYER JM.
Corrosion et biocompatibilité: la deuxième étape. Bilan de huit années de recherche.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: bilan de huit années de recherche.
Neuchatel : Metalor, 1998:55-65.
47. MEYER JM.
Le titane en dentisterie: quels développements jusqu'à ce jour?
J Biomater Dent 1993;**8**:5-30.
48. MEYER JM et DEGRANGE M.
Alliages nickel-chrome et cobalt-chrome pour la prothèse dentaire.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie,23-065-T-10,1992,12.
49. MEYER JM, SUSZ C et RECLARU L.
Le point sur les alliages en 2002.
J Biomater Dent 2002;**17**:7-36.
50. MOFFA JR, ELLISON JE et HAMILTON JC.
Incidence of nickel sensitivity in dental patients.
J Dent Res 1983;**62**:199,272.
51. MUSTER D, VOUILLOT JL et DUBRUILLE JH.
Biomatériaux, biomaterials et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillo-faciale.
Encycl Med Chir (Paris), Odontologie,22-014-F-10,1999,22.
52. MUNKSGAARD EC.
Toxicology versus allergy in restorative dentistry.
Adv Dent Res 1992;**6**:17-21.
53. QUINQUIS P, BATIFOUYE-CELHAY C et COLAT-PARROS J.
Le titane : un matériau de choix ?
J Biomater Dent 1993;**8**:31-48.

-
54. RAVNOHOLT G.
Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys.
Scand J Dent Res 1988;96:466-472.
 55. SAUVANT MP, PEPIN D, BOHATIER J et coll.
Toxicity assessment of 16 inorganic environmental pollutants by six bioassays.
Ecotoxicol Environnement Safety 1997;37:131-140.
 56. SCHEDULE A, SAMORAPOOMPICHIT P et RAUSCH-FAN XH.
Response of L-929 fibroblasts, human gingival fibroblasts, and tissue mast cells to various metal cations.
J Dent Res 1995;74:1513-1520.
 57. SCHMALZ G et GARHAMMER P.
Biologic interactions of dental cast alloys with oral tissues.
Dent Mater 2002;18:396-406.
 58. SCHMALZ G, ARENHOLT-BINDSLEV D, HILLER KA et SCHWEIKL H.
Epithelium fibroblasts co-culture for assessing mucosal irritancy of metals used in dentistry.
Eur J Oral Sci 1997;105:86-91.
 59. SCHMALZ G, ARENHOLT-BINDSLEV D, PFULLER S et SCHWEIKL H.
Cytotoxicity of metal cations used in dental cast alloys.
ATLA 1997;25:323-330.
 60. SCHMALZ G, SCHUSTER U et SCHWEIKL H.
Influence of metals on IL-6 release in vitro.
Biomaterials 1998;19:1689-1694.
 61. SKINNER EW et PHILLIPS RW.
Sciences de matériaux dentaires.
Paris : Prélat, 1971.
 62. SUNDERMAN FW.
Carcinogenicity of metal alloys in orthopedic prostheses: clinical and experimental studies.
Fund Appl Toxicol 1989;13:205-216.
 63. STENBERG D, SELA MN, KLINGER A et KOHAVI D.
Adhesion of periodontal bacteria to titanium, and titanium alloy powders.
Clin Oral Implants Res 1998;9:67-72.
 64. SUN ZL, WATAHA JC et HANKS CT.
Effects of metal ions on osteoblast-like metabolism and differentiation.
J Biomed Mater Res 2002;34:29-37.

-
65. TAYKOR R, MARYAN C et VERRAN J.
Retention of oral microorganisms on cobalt-chromium alloy and dental acrylic resin with different surface finishes.
J Prosthet Dent 1998;**80**:592-597.
66. TOUMELIN-CHEMLA F.
Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie.
Encycl Méd Chir (Paris), Odontologie,23-063-C-10,1998,7.
67. VUILLEME N.
Relargage d'ions métalliques: une clé dans l'interprétation des tests de biocompatibilité.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: bilan de huit années de recherche.
Neuchatel : Metalor,1998:9-16.
68. WATAHA JC, HANKS CYTOTOXICITE et CRAIG RG.
The in vitro effects of metal cations on eukaryotic cell metabolism.
J Biomed Mater Res 1991;**25**:1133-1149.
69. WATAHA JC.
Biocompatibility of dental casting alloys: a review.
J Prosthet Dent 2000;**83**(2):223-234.
70. WATAHA JC.
Tests de cytotoxicité pour évaluer la performance biologique d'alliages dentaires à couler.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: une approche scientifique globale.
Neuchatel: Metalor, 1993:27-32.
71. WATAHA JC et LOCKWOOD PE.
Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months.
Dent Mater 1998;**14**:158-163.
72. WATAHA JC, LOCKWOOD PE, NELSON SK et BOUILLAGUET S.
Long- term cytotoxicity of dental casting alloys.
Int J Prosthodont 1999;**12**:242-248.
73. WATAHA JC, NELSON SK et LOCKWOOD PE.
Element release from dental casting alloys into biological media with and without protein.
Dent Mater 2001;**17**:409-414.
74. WILLIAMS PF.
La biocompatibilité des alliages dentaires.
In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion: une approche scientifique globale.
Neuchatel: Metalor, 1993:27-37.

75. WILLIAMS PF.

La biocompatibilité des alliages dentaires.

In: MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion:

bilan de 8 années de recherche

Neuchatel: Metalor, 1998:7-8.

76. WIRZ J, SCHMIDLI F et PETRINI MG.

Intolérance aux alliages dentaires.

Schweiz Monatsschr Zahnmed 2003;**113**(3):284-295.

77. ZÜRCHER MH.

Etude de la corrosion galvanique entre différents matériaux dentaires.

In : MEYER JM, ed. Biocompatibilité, allergies et résistance à la corrosion:

une approche scientifique globale.

Neuchatel: Metalor, 1993:43-53.

Date: Fri, 30 Apr 2004 13:49:00 +0200

De: "Jean-Marc Meyer" <Jean-Marc.Meyer@medecine.unige.ch>

Objet: Re: autorisation d'utilisation de schémas

À: "benion claire" <clairebenion@yahoo.fr>

Chère Mademoiselle,

Merci de votre message, et de prendre ainsi la peine de me demande autorisation pour utiliser ces deux tableaux. C'est bien sûr avec plaisir que je vous donne cette autorisation.

Avec mes meilleurs voeux de succès pour votre thèse, je vous adres mes cordiales salutations.

= Jean-Marc Meyer

benion claire a écrit :

>

> Claire BENION

> 53, quai de la Fosse

> 44000 NANTES

>

monsieur le professeur MEYER,

> Etudiante en Chirurgie Dentaire à la faculté de Nantes e

> préparant une thèse sur la biocompatibilité des alliages coulés

> précieux utilisés en Odontologie, je me suis vivement intéressée

> votre article sur les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome po

> prothèse paru dans l'Encyclopédie Médico-Chirurgicale, datant de

> (référence 23-065-T-10). Des exemples de compositions d'alliages

> coulés non précieux me paraissant nécessaires à la compréhension

> cette thèse, je vous demande l'autorisation d'y intégrer vos tab

> 1 et 2 concernant la composition d'alliages dentaires nickel-chr

et

> cobalt-chrome disponibles commercialement. Pourriez-vous m'envoy

> cette autorisation par mail, le plus rapidement possible, ma thè

> devant être à l'impression mardi.

> En vous remerciant, croyez monsieur, à l'assurance de toute ma

> considération.

>

>

N°

BENION (Claire). - la biocompatibilité des alliages coulés non précieux utilisés en Odontologie. -
127f., ill., tabl., 30 cm. -
(Thèse : Chir. Dent ; Nantes ; 2004).
N°

Parmi les alliages coulés non précieux utilisés en Odontologie, les alliages nickel-chrome sont fortement contestés du point de vue de leur biocompatibilité. Ces alliages largement utilisés en prothèse conjointe, présentent une plus faible résistance à la corrosion que les alliages précieux notamment ; le risque d'allergie au nickel et au chrome, en rapport avec des prothèses dentaires, existe également ; enfin, le béryllium, présent dans la composition de certains alliages est reconnu pour sa toxicité. Les alliages cobalt-chrome, traditionnellement utilisés en prothèse adjointe, présentent une bonne résistance à la corrosion, mais des études *in vitro* révèlent la toxicité de l'ion cobalt sur le tissu gingival. Le titane, quant à lui, est reconnu pour son excellente biocompatibilité.

Rubrique de classement : BIOMATERIAUX

Mots clés : Alliage dentaire / dental alloy
Toxicité / toxicity
Corrosion / corrosion

JURY :

Président : Monsieur le Professeur A. JEAN
Assesseurs : Monsieur le Professeur A. DANIEL
Madame le Docteur B. LICHT
Directeur : Monsieur le Docteur H. LOGET

Adresse de l'auteur : 53, quai de la Fosse
44 000 NANTES