

N° d'ordre : 3586

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique

Spécialité : Électrochimie-Corrosion-Matériaux

Présentée et soutenue le 31/12/2021 par :

Khadija MOUFLIH

ÉTUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ALLIAGES DENTAIRE DANS LA SALIVE ARTIFICIELLE EN PRESENCE DE STREPTOCOCCUS MUTANS ET CERTAINES PLANTES MEDICINALES DU MAROC

JURY

Abdellah GUENBOUR	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Président
Redouane ACHOUR	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Hassane OUDDA	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kenitra	Rapporteur/Examineur
Mouloud El MOUDANE	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Abdelkader ZARROUK	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Examineur
Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers Parents

Mon cher mari

Mon adorable fils Barae

Ma sœur et mes frères

Tou(te)s mes enseignants

Toutes mes amies chères

Tou(te)s mes collègues

En témoignage de ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué et qui m'ont

aidée tout au cours de ce travail

Merci à toutes et à tous

Remerciements

Les travaux de ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de l'Université Mohammed V- Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir permis de travailler sous sa direction et au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, son soutien renouvelé, sa sympathie ainsi que ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela, sa direction attentive et ses conseils m'ont été d'une grande utilité pour mener cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur **Abdellah GUENBOUR**, Professeur de l'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat et Directeur du Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE), pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, pour ses judicieux conseils scientifiques, qui ont contribué à enrichir mon expérience durant la thèse, pour son aide efficace. Sa contribution était primordiale tout au long de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Redouane ACHOUR**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour ses judicieux conseils.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Hassane OUDDA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour la bienveillante attention qu'il a accordé à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur **Mouloud El MOUDANE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour la bienveillante attention qu'il a accordée à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce manuscrit.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelkader ZARROUK**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide constante qu'il m'a apporté tout au long de mes travaux de thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité. Je le remercie également d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier Madame **Maria BOUDALIA** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son aide sa disponibilité et pour les nombreuses heures De discussions. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour ses judicieux conseils.

Je souhaite également remercier toute l'équipe du laboratoire LMNE, pour leur aide et leur gentillesse pour l'ambiance studieuse et amicale, qui ont été d'un grand réconfort et d'une aide précieuse. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide. Mention spéciale pour **Younes KERROUM**, **Manassé NIHORIMBERE** et **Siham SKAL**, qui m'ont sans cesse offert une attention sincère et de judicieux conseils. Je les en remercie chaleureusement. Aussi, j'aimerais exprimer mes remerciements à **Khadija ELMOUADEN**, ma meilleure amie, pour ces échanges et encouragements qui m'ont aidé à faire avancer mon travail.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier le comportement à la corrosion des alliages dentaires, tout d'abord, dans la salive artificielle Fusayama, ensuite, en face de la bactérie buccale *Streptococcus mutans*, et enfin en présence de trois plantes médicinales du Maroc qui sont très recommandées pour nettoyer la cavité buccale, à savoir le Miswak, la Réglisse et le Souak. Dans la première partie de ce travail, les essais électrochimiques et les observations microscopiques ont montré que l'alliage NiCrMo présente une résistance à la corrosion améliorée et une surface avec moins de corrosion localisée par rapport à l'alliage CoCrMo. Dans la deuxième partie de ce travail, la bactérie *Streptococcus mutans* diminue la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo. Cette bactérie provoque des conditions localisées extrêmement propices à une réaction accélérée entre le milieu buccal et la restauration dentaire. En parallèle, l'analyse de surface prouve que l'alliage a été exposé à une corrosion localisée en présence de la bactérie *Streptococcus mutans*. De plus, la mesure ICP témoigne que l'activité biologique du *Streptococcus mutans* conduit à une augmentation en taux des ions libérés dans la solution. Dans la troisième partie de ce travail, l'effet de Miswak, Réglisse et Souak, sur la résistance à la corrosion d'alliage dentaire a été établi. La détermination des paramètres électrochimiques et l'analyse de la surface de l'alliage dentaire ont démontré un effet protecteur, à des concentrations bien définies, des trois extraits éthanoliques étudiés, pareillement pour les macérats de Miswak et Réglisse. Par contre, le macérât du Souak révèle un comportement neutre. En addition, l'analyse de la solution électrolytique confirme que l'ajout des trois extraits diminue le taux des ions métalliques libérés par l'alliage étudié. Par conséquent, l'utilisation de Miswak, Réglisse et Souak comme moyen traditionnel de nettoyage de la cavité buccale ne présente pas un danger vis-à-vis de la corrosion pour les porteurs de prothèse dentaire réalisée à base de NiCrMo.

Mots clés: Corrosion, Biocorrosion, Alliages dentaires, Salive artificielle, Plantes médicinales.

Abstract

The aim of this work is to study the corrosion behavior of dental alloys, in the presence of the oral bacterium *Streptococcus mutans* bacterium, and to study the effect of three medicinal plants of Morocco, which are highly recommended for cleaning the oral cavity, namely: the Miswak (*Salvadora persica*), the Liquorice (*Glycyrrhiza glabra*) and the Souak (*Juglans regia*). In the first part of this work, electrochemical tests showed that the effect of corrosion on the behavior of the dental alloy leads to a decrease in resistance and an increase in current density in the presence of the bacterium *Streptococcus mutans*. The latter causes localized conditions extremely conducive to an accelerated reaction between the oral environment and the dental restoration. At the same time, surface analysis displays that the surface has been exposed to localized corrosion in the presence of the bacterium *Streptococcus mutans*. Moreover, the measurement of the levels of ions released in the electrolytic solution shows that the biological activity of *Streptococcus mutans* affects the corrosion behavior of CoCrMo alloy and leads to an increase in the level of metal ions released in the solution. In the second part of this work, the effect of Miswak, Liquorice, and Souak, on the corrosion resistance of dental alloys was established. The determination of the electrochemical parameters and the analysis of the surface of the dental alloy demonstrated a protective effect, for defined concentrations, of the three ethanolic extracts studied and of the macerates of Miswak and Liquorice. While the Souak macerate reveals a neutral behavior against corrosion of the dental casting alloy studied. Furthermore, analysis of the electrolytic solution confirms that the addition of the three extracts decreases the level of metal ions released by the dental alloy studied. Therefore, the use of Miswak, Liquorice, and Souak as a traditional method of cleaning the oral cavity does not present a risk of corrosion to people with NiCrMo dentures.

Keywords: Corrosion, Bio-corrosion, Dental alloys, Artificial saliva, Medicinal Plants.

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Introduction générale.....	1
Chapitre I :.....	3
Etat de l'art.....	3
I.1. Généralités sur les prothèses dentaires.....	4
I.1.1. Types des protheses dentaires.....	4
I.1.1.1. Prothèse conjointe.....	4
I.1.1.2. Prothèse adjointe	5
I.1.1.3. Prothèse sur implant	5
I.1.2. Types des alliages utilisés en prothèses dentaires	6
I.1.2.1. Alliages nickel-chrome (NiCr).....	6
I.1.2.2. Alliages cobalt-chrome (CoCr).....	7
I.1.3. Propriétés des alliages NiCr et CoCr	8
I.1.3.1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages NiCr et CoCr	8
I.1.3.2. Biocompatibilité des alliages NiCr et CoCr	9
I.1.3.3. Propriétés électrochimiques des alliages NiCr et CoCr.....	9
I.2. Généralités sur la corrosion dans la cavité buccale.....	10
I.2.1. Mécanismes et classification de la corrosion.....	11
I.2.1.1. Corrosion généralisée.....	11
I.2.1.2. Corrosion localisée.....	11
I.2.2. Ecosystème buccal et la corrosion	13
I.2.2.1. Salivaire naturelle.....	13
I.2.2.2. Salive artificielle	14
I.2.3. Rôle des bactéries dans la corrosion des restaurations dentaires.....	15
I.2.4. Corrosion des alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo en milieu salivaire.....	16
I.2.4.1. Influence de la composition des alliages NiCrMo et CoCrMo.....	16
I.2.4.2. Passivation des alliages NiCrMo et CoCrMo et nature du film passif formé	17
I.3. Generalité sur les plantes médicinales : intérêt en hygiène bucco-dentaire.....	17
I.3.1. Miswak (<i>Salvadora persica</i>).....	18
I.3.1.1. Description et classification.....	18
I.3.1.2. Utilisations traditionnelles de Miswak	18
I.3.1.3. Pharmacologie et composition chimique du Miswak	19
I.3.2. Souak (<i>Juglans regia L.</i>).....	19
I.3.2.1. Origine de Souak.....	19
I.3.2.2. Systématique et botanique.....	20
I.3.2.3. Caractéristiques morphologiques	20
I.3.2.4. Utilisation du Noyer.....	21
I.3.2.5. Composition chimique.....	22
I.3.3. Réglisse (<i>Glycyrrhiza glabra</i>)	22
I.3.3.1. Caractéristiques botaniques	22
I.3.3.2. Classification de la réglisse	23
I.3.3.3. Substances actives.....	23
I.3.3.4. Utilisation de la réglisse	23
I.4. Conclusion	25
Chapitre II :.....	26
Matériaux et techniques expérimentales.....	26
II.1. Matériaux.....	27

II.2. Electrolytes	28
II.2.1. Electrolyte de base.....	28
II.2.2. Milieux d'étude testés.....	28
II.2.2.1. Milieu de la biocorrosion	28
II.2.2.2. Plantes médicinales testées.....	28
II.3. Méthodes et techniques expérimentales	29
II.3.1. Méthode microbiologique	29
II.3.2. Extraction des plantes médicinales.....	30
II.3.3. Méthodes électrochimiques	30
II.3.3.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert.....	30
II.3.3.2. Courbes de polarisation	31
II.3.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	31
II.3.3.4. Conditions expérimentales électrochimiques	32
II.3.4. Techniques d'analyses de surface et caractérisation	33
II.3.4.1. Microscopie optique	33
II.3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX).....	34
II.3.4.3. Diffraction des rayons X.....	35
II.3.5. Techniques d'analyse de solution.....	36
II.3.5.1. Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES)	36
Chapitre III :	38
<i>Etude du comportement à la corrosion des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la salive artificielle.....</i>	38
III.1. Évolution du potentiel de corrosion	39
III.2. Polarisation potentiodynamique	40
III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41
III.4. Analyse de surface.....	45
III.5. Conclusion.....	47
Chapitre IV :.....	48
<i>Évaluation électrochimique de l'alliage dentaire CoCrMo en présence de la bactérie Buccale Streptococcus mutans</i>	48
IV.1. Introduction	49
IV.2. Essais Electrochimiques.....	49
IV.2.1. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	49
IV.2.2. Courbes intensité-potentiel	50
IV.2.3. Mesure de l'impédance électrochimique	53
IV.3. Analyse de surface	55
IV.4. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (SEA-PCI).....	57
IV.5. Conclusion	60
Chapitre V :	61
<i>Évaluation de l'effet des extraits des plantes médicinales du maroc sur le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la salive artificielle</i>	61
V.1. Comportement électrochimique	63
V.1.1. Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	63
V.1.2. Courbes intensité-potentiel.....	64
V.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	69
V.2. Analyses morphologique, compositionnelle et structurale.....	75
V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX).....	75

V.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	77
V.3. Spectrométrie d'émission atomique - plasma à couplage inductif (SEA-PCI).....	78
V.4. Conclusion	83
Chapitre VI :	84
<i>Effet de Miswak, Réglisse et Souak du Maroc macérés dans la salive artificielle sur la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo</i>	84
VI.1 Analyses électrochimiques.....	85
VI.1.1. Courbes potentiométriques	85
VI.1.2. Courbes de polarisation.....	86
VI.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	87
VI.2. Analyse de surface	90
VI.3. Conclusion	92
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	93
<i>Références bibliographiques</i>	96
<i>Liste des figures</i>	106
<i>Liste des tableaux</i>	108
<i>Liste des abréviations</i>	109

Introduction générale

Le phénomène de la corrosion résulte de l'interaction chimique ou électrochimique entre la surface métallique et son environnement. Les impacts de ce phénomène ont un caractère économique en croissance dans plusieurs domaines, mais aussi des conséquences sur la santé humaine pour les biomatériaux en général ou les alliages dentaires particulièrement. La corrosion des alliages dentaires se traduit par une dissolution des ions métalliques, ces derniers entrent en contact direct avec les tissus oraux adjacents, ce qui pourrait présenter un potentiel toxique et induire une allergie, une inflammation et/ou une irritation tissulaire.

Au cours des dernières années, les professionnels dentaires donnent plus d'intérêt aux effets secondaires associés à l'utilisation des alliages dentaires¹. Les trois facteurs principaux qui influencent la décision du clinicien, lors de la sélection d'un alliage de moulage dentaire pour une situation clinique spécifique, sont : le coût, les propriétés physiques des alliages et leur biocompatibilité liée principalement au comportement à la corrosion. En effet, les alliages métalliques les plus utilisés en domaine de la prothèse dentaire sont les alliages nickel-chrome et cobalt-chrome, qui sont utilisés pour la réalisation des prothèses fixées, des couronnes et des bridges.

Cependant, il est important de noter que l'environnement buccal est considéré comme un milieu sévère qui favorise la corrosion des restaurations dentaires. La bouche est en permanence baignée par la salive et présente le siège de grandes fonctions telles que la prise alimentaire et la mastication. La consommation de produits alimentaires expose la bouche en permanence à des fluctuations de température et de pH. De plus, les micro-organismes buccaux s'adhèrent de manière tenace aux alliages dentaires fournissant des conditions localisées extrêmement propices à des réactions accélérées entre le milieu buccal et la restauration dentaire.

D'autre part, le comportement des alliages dentaires peut être influencé aussi par la nature et la composition des produits d'hygiène quotidiennement utilisés². Parmi ces derniers, on cite des pratiques qui peuvent être qualifiées de traditionnelles ; telles que les bâtonnets frottent dents (Miswak ou Siwak) ou des infusions de plantes utilisées comme bain de bouche ; et d'autres basées sur l'utilisation des produits industriels ; telles que les dentifrices et bains de bouche commercialisés sur le marché. Les produits d'hygiène bucco-dentaires se trouvent en contact direct avec les restaurations dentaires, d'où l'intérêt d'assurer la sécurité sanitaire et d'étudier la biocompatibilité des alliages dentaires en face de ces produits et les différentes espèces avec lesquelles sont en contact.

L'objectif de ce travail, est d'examiner l'effet de la bactérie buccale *Streptococcus mutans* sur le comportement à la corrosion d'un alliage dentaire utilisé en domaine prothétique. Par ailleurs, trois plantes médicinales du Maroc très recommandées pour nettoyer la cavité buccale ont été également étudiées, à savoir le Miswak (*Salvadora persica*), la Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*) et le Souak (*Juglans regia*).

Cette étude a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires et transitoires, les techniques d'analyse à savoir la diffraction des rayons X (DRX) , le microscope électronique à balayage couplée à la dispersion d'énergie par rayons X (MEB/EDX), ainsi que, la mesure du taux de la dissolution des ions métalliques dans la solution électrolytique par la spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif (SEA-PCI).

Le plan du présent travail est comme suit :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les alliages utilisés en prothèses dentaires, la corrosion dans la cavité buccale et les plantes médicinales utilisées dans les pratiques d'hygiène buccale.

Le deuxième chapitre expose les méthodes d'études employées dans ce travail et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre consiste à comparer le comportement à la corrosion des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la salive artificielle Fusayama.

Le quatrième chapitre est réservé à l'impact de la bactérie buccale *Streptococcus mutans* sur la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire CoCrMo.

Le cinquième chapitre est consacré aux effets des extraits éthanoliques du Miswak, Réglisse et Souak d'origine du Maroc sur le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la salive artificielle Fusayama.

Le sixième chapitre examine les effets des macérâts de Miswak, Réglisse et Souak sur la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo.

A la fin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats de ce travail et fournit les recommandations concernant la résistance à la corrosion des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo.

Chapitre I :

Etat de l'art

La cavité buccale est considérée comme un environnement agressif qui favorise la corrosion des restaurations dentaires. Elle est en permanence baignée par la salive, contient une très grande variété des espèces bactériennes et présente le siège de grandes fonctions telles que la prise alimentaire exposant ainsi la bouche à des fluctuations de température et de pH, la mastication et l'hygiène buccale. Ces conditions peuvent accélérer les réactions entre le milieu buccal et les alliages dentaires et induire leur corrosion.

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les alliages utilisés en prothèses dentaires, la corrosion dans la cavité buccale et l'intervention de la flore bactérienne orale dans ce processus. Nous présentons également une mise au point sur les pratiques traditionnelles d'hygiène bucco-dentaires basées sur l'utilisation des plantes médicinales.

I.1. Généralités sur les prothèses dentaires

La prothèse dentaire est la partie de la dentisterie qui s'occupe essentiellement de remplacer les dents manquantes par des substituts artificiels pour permettre une bonne distribution des forces au cours de la mastication et empêcher les sollicitations anormales des dents restantes³. Ces prothèses doivent répondre aux impératifs mécaniques et fonctionnels (proches que possible voir supérieurs à ceux d'une dent naturelle), à la compatibilité biologique (pour éviter les phénomènes de leur rejet par le corps humain), aux exigences physico-chimiques (Résistance à la corrosion). En plus, il est souhaitable qu'elles soient esthétiques afin d'apparaître naturelles que possible.

I.1.1. Types des protheses dentaires

La nature de la restauration dépend de l'état des dents à entretenir et des structures de soutien choisies de la part du patient. Il existe trois principaux types de prothèses dentaires, chacun a des indications particulières³ :

I.1.1.1. Prothèse conjointe

La prothèse conjointe (fixée, scellée et définitive), destinée à rester en bouche aussi longtemps que possible, reconstitue la dent en se rapprochant le plus possible d'une dent naturelle. Il peut s'agir d'une couronne unitaire (**Figure I.1.a**) qui remplace tout ou partie d'une dent délabrée. Elle peut être aussi un bridge (pont) qui remplace une ou plusieurs dents absentes en prenant appui sur les dents voisines qu'on doit couronner à cet effet (**Figure I.1.b**), ou bien une dent à tenon (pivot) se fixant dans la racine (**Figure I.1.c**).

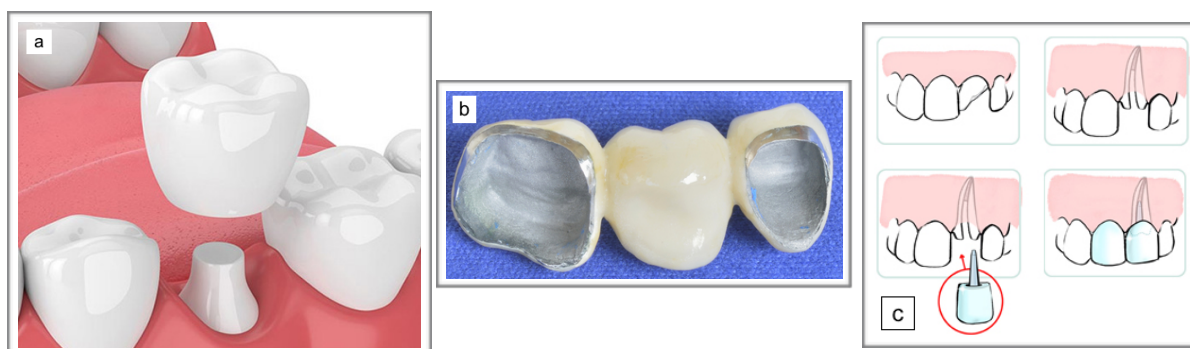


Figure I. 1. Types des prothèses conjointes, a) couronne unitaire, b) bridge et c) dent à tenon

I.1.1.2. Prothèse adjointe

La prothèse adjointe (transitoire ou d'usage) permet de remplacer les dents manquantes et la gencive. Dans des cas, il s'agit d'une solution d'attente de cicatrisation et d'aménagement tissulaire permettant de restaurer rapidement l'esthétique et la fonction.

En effet, il existe deux types de prothèses adjointes : partielles et complètes (**Figure I.2.a et I.2.b**). Ces derniers ont l'avantage d'être économiques et rapides à réaliser, mais ils sont redoutés par les patients pour leur amovibilité et leur encombrement.

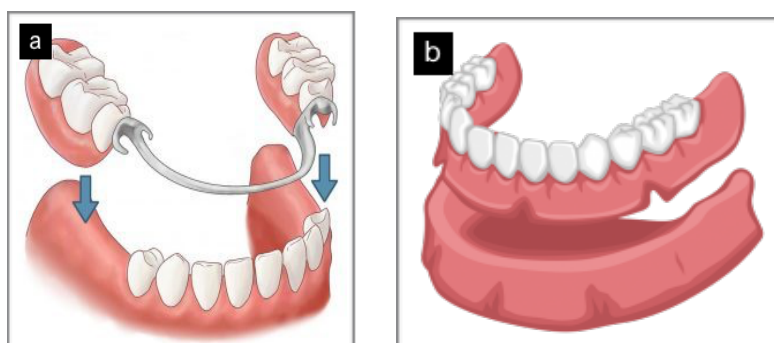


Figure I. 2. Prothèses Adjointes (a) Partielle et (b) complète

I.1.1.3. Prothèse sur implant

L'implant est une racine artificielle qui permet d'offrir des ancrages stables, résistants et durables sur lesquels s'adapte une prothèse dentaire amovible ou fixée (**Figure I.3.a et I.3.b**).

L'implant, qui a la forme d'une petite vis, s'intègre progressivement à l'os. Il est fabriqué en titane, matériau compatible avec les tissus et l'os humain.

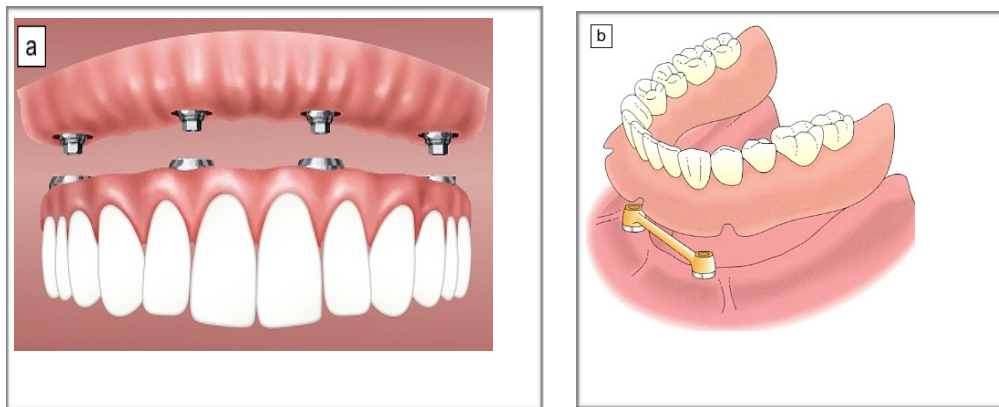


Figure I. 3. Prothèses (a) fixes sur implants et (b) amovible stabilisée sur implants

I.1.2. Types des alliages utilisés en prothèses dentaires

Un alliage est une association de deux ou plusieurs métaux. L'association de différents métaux composant un alliage confère à ce dernier des propriétés physiques tout à fait particulières et applicables dans des domaines très spécifiques dont celui de l'art dentaire. L'Association Dentaire Américaine (ADA), classent les alliages dentaires en trois catégories : alliages précieux, alliages semi- précieux et alliages non précieux.

- Alliages précieux comprenant un taux de métaux nobles supérieur ou égal à 60 % (en poids) dont un minimum de 40 % est constitué d'or.
- Alliages semi-précieux comprenant un taux de métaux nobles supérieur ou égal à 25 % (en poids) sans précision sur l'or.
- Alliages non précieux comprenant un taux strictement inférieur à 25 % (en poids) de métaux nobles.

Les alliages non précieux sont économiques, d'excellentes qualités mécaniques, particulièrement exploitables dans les restaurations à longue portée. Pour la suite de cette partie, on va s'intéresser à l'étude des alliages dentaires non précieux à base du nickel-chrome et cobalt-chrome.

I.1.2.1. Alliages nickel-chrome (NiCr)

En raison du faible coût relatif du nickel, comparé à l'or, que les alliages de nickel-chrome ont commencé à être utilisés pour des restaurations fixées unitaires ou plurales et des infrastructures de prothèses amovibles, à partir de l'année 1960. Outre l'avantage financier, les alliages nickel-chrome ont de meilleures propriétés pour l'utilisation en tant que chape de

restauration céramo-métallique⁴. Cependant, leurs propriétés mécaniques sont supérieures à celles des alliages précieux⁵. Ces caractéristiques permettent de diminuer l'épaisseur du support métallique en laissant plus de place pour le matériau cosmétique (les céramiques), tout en conservant des propriétés mécaniques adéquates. De plus, le coefficient d'expansion thermique (C.E.T.) des alliages nickel-chrome est proche de celui des céramiques ce qui permet d'éviter les fractures durant les cycles de cuisson et de refroidissement⁶.

Les alliages nickel-chrome sont essentiellement composés du nickel pour 60 à 80 % et du chrome pour 10 à 25 % comme éléments de base, voire du fer pour certains alliages (10-12 %). Ils comprennent en outre, un certain nombre d'éléments d'addition, tel que le molybdène qui joue un rôle important dans la résistance à la corrosion⁷, améliore la ductilité et la finesse des grains de l'alliage, l'aluminium qui augmente la dureté et le silicium dont le pouvoir désoxydant renforce encore celui du chrome, du nickel et de l'aluminium en surface.

Les alliages nickel-chrome peuvent être utilisés pour la fabrication des ⁸:

- Prothèses conjointes coulées
- Restaurations céramo-métalliques
- Brackets métalliques, ligatures, arcs et ressorts

I.1.2.2. Alliages cobalt-chrome (CoCr)

Les alliages cobalt-chrome-tungstène (CoCrW) et cobalt-chrome-molybdène (CoCrMo) ont été développés pour des usages dentaires en 1909. A la fin des années 30, des études ont trouvé que l'alliage CoCrMo avait une meilleure résistance aux fluides corporels et pas d'effet sur les tissus en contact⁶.

La constitution de ces alliages est une solution solide d'environ 70 % de cobalt et 30 % de chrome. Toute variation importante de cette proportion sans substitution par des métaux comparables a généralement pour résultat de diminuer les caractéristiques mécaniques et d'amoindrir la résistance à l'oxydation.

La teneur en chrome doit être d'au moins 20 % pour que ces alliages résistent à la corrosion et soient donc biocompatibles. Le chrome protège le métal grâce à la formation d'un oxyde mécaniquement et chimiquement stable. Le cobalt donne de la résistance à la dégradation par corrosion, de la rigidité et de la dureté, particulièrement à des températures élevées. Le molybdène améliore la ductilité et la résistance à la corrosion en milieu biologique. Le carbone, même en faible teneur (inférieure à 0,1 %), apparaît également lié à la conservation de propriétés électrochimiques acceptables ^{9,10}. On y a ajouté également de faibles quantités de manganèse et de silicium, afin d'obtenir une meilleure coulabilité. Le fer à moins de 1 % doit plutôt y être considéré comme une impureté.

Les alliages cobalt-chrome sont utilisés en domaine d'odontologie pour fabriquer des⁸:

- Châssis métalliques en prothèse adjointe.
- Restaurations par prothèse conjointe : couronnes et bridges pour incrustation de céramique surtout en association avec la prothèse adjointe.
- Réalisation de fils et de ressorts en orthopédie dento-faciale.

I.1.3. Propriétés des alliages NiCr et CoCr

Les propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la nature des atomes dont ils sont constitués. Parmi ces propriétés, nous distinguons la densité, les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques, les propriétés de surface, et les propriétés électriques ainsi que électrochimiques.

I.1.3.1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages NiCr et CoCr

Les propriétés des alliages NiCr et CoCr sont reportées dans le **Tableau I.1**. La densité d'un matériau est une de ses propriétés fondamentales, elle joue un rôle dans la sélection de la technique de coulée des alliages. Les alliages à faible densité nécessitent des systèmes d'injection plus complexes, soit à très haute vitesse de haute centrifugation, soit à très haute pression. Les propriétés thermiques du matériau interviennent à deux niveaux. Ils agissent, d'une part, sur le comportement du biomatériau en bouche, même si les variations de température buccales semblent relativement limitées, et d'autre part, lors de l'élaboration d'une prothèse où les conditions thermiques seront plus élevées.

De nombreux matériaux ont un comportement intermédiaire entre l'état solide et liquide. Pour la plupart des solides, la relation entre contrainte et déformation est indépendante du temps. La déformation est quasi instantanée à l'application de la force. Quel que soit le temps d'application de celle-ci, à l'instant où elle cesse d'agir, le retour est immédiat et complet. Ceci est un comportement élastique.

Toutes ces propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration par fonderie. Cette procédure associe un ensemble de phénomènes comme la solidification, la refusion et éventuellement les traitements thermiques. Tous ces phénomènes interfèrent sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces coulées¹¹.

Tableau I. 1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages non précieux^{9,12,13}

	Propriétés physiques				Propriétés mécaniques				
	masse volumique (g/cm ³)	Intervalles de fusion (°C)	Température de coulée (°C)	Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ /°C)	Limite élastique (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement (%)	Dureté (Vickers)
Alliages NiCr	8	940 - 1430	1000 - 1500	13,9 à 15,5	255-730	400-1000	150-210	8-20	210-380
Alliages CoCr	8 à 8,5	1250 - 1500	1300 - 1600	13 à 15	460-640	520-820	145-220	6-15	330-465

I.1.3.2. Biocompatibilité des alliages NiCr et CoCr

Elle se définit aujourd'hui, par l'absence de réaction de l'organisme vis-à-vis du matériau, soit sous forme d'un élément complet, soit sous forme de produits d'usure ou de corrosion susceptibles d'être libérés par cet élément (aucun phénomène de rejet ni de toxicité n'est observé)¹⁴.

Selon des études, entre 15 et 18 % de la population est reconnue sensible au nickel, entre 8 et 15 % au cobalt et entre 3,5 et 8 % au chrome¹. Les phénomènes de toxicité dus au nickel, au cobalt et au chrome ne peuvent pas se produire avec les alliages utilisés, car aucun processus de corrosion ne peut libérer des doses toxiques d'ordre 10 mg/Kg. Pourtant, des stomatites ont été observées. Les manifestations cliniques sont polymorphes et ne sont pas toujours aisément rattachées à l'agent causal. Le nickel est le métal le plus allergène qui existe. Cependant, il faut noter que tous les patients sensibles ne présentent pas de troubles suite au port d'une prothèse dentaire. Il faut 5 à 12 fois plus de nickel en cavité buccale en contact avec la peau pour que des manifestations allergiques se produisent¹⁵. Le chrome n'est pas sensibilisant à l'état pur, en revanche le palladium pourrait constituer un facteur d'allergies.

I.1.3.3. Propriétés électrochimiques des alliages NiCr et CoCr

La résistance à la corrosion électrochimique dépend de nombreux facteurs internes (structure du métal, état de surface, efforts subis) et externes (milieu, pH, taux d'oxygène, température...). La résistance à la corrosion des alliages dentaires NiCr et CoCr a fait l'objet de plusieurs études in vitro^{16,17}, ces derniers révèlent une bonne résistance à la corrosion dans des solutions de salives artificielles même en présence d'acide lactique due au phénomène de

passivation assurée par l'élément du chrome^{16,17}. Aussi l'addition du molybdène et de manganèse, améliore leur résistance à la corrosion en milieu salivaire artificiel^{9,10}. Toutefois, certains défauts de coulée des alliages dentaires (hétérogénéités, carburation) peuvent entraîner un appauvrissement en chrome de certaines zones et donc provoquer une corrosion électrochimique¹⁸. En milieu salivaire, les différents facteurs intervenants peuvent orienter la nature de la corrosion et accélérer sa vitesse. Ces différentes interactions seront traitées ci-après.

I.2. Généralités sur la corrosion dans la cavité buccale

La corrosion constitue le résultat des interactions chimiques et électrochimiques entre la surface métallique et son environnement. Elle entraîne des modifications pertinentes de la composition chimique et de la microstructure du matériau et peut ainsi entraîner une détérioration inacceptable du matériau en ce qui concerne ses propriétés fonctionnelles. La corrosion se traduit sous forme de dissolution des ions métalliques ou leur implication dans la formation de composés tels que des hydroxydes ou oxydes. Parmi les facteurs influençant directement la corrosion, on cite : l'oxygène, le pH, la température et l'activité biologique^{19–22}. En général, la corrosion des métaux est contrôlée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques. En se basant sur les facteurs thermodynamiques, on peut prédire la possibilité qu'une réaction puisse énergétiquement se produire d'une façon spontanée. Pour ce fait, on peut avoir recours aux diagrammes de Pourbaix (**Figure I.4**). Cependant, les facteurs cinétiques déterminent la vitesse avec laquelle une réaction se produit effectivement²³.

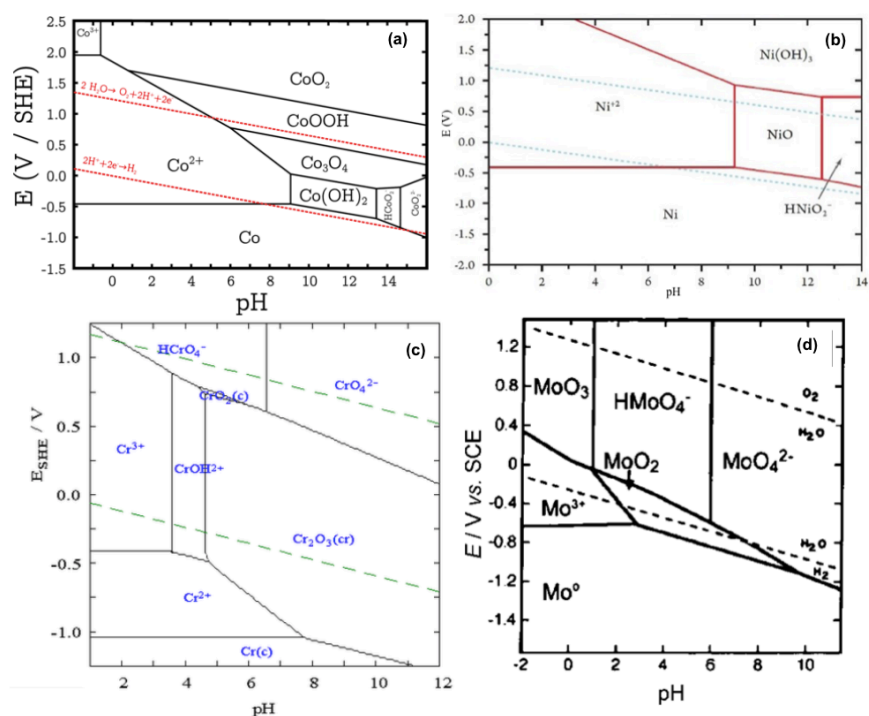


Figure I. 4. Diagrammes de Pourbaix du système (a) cobalt-eau, (b) nickel-eau, (c) chrome-eau et (d) molybdène-eau, à 25°C²⁴

I.2.1. Mécanismes et classification de la corrosion

Il est admis que la nature de la corrosion dérive essentiellement d'une multitude de facteurs à savoir : les facteurs métallurgiques en termes de composition chimique ainsi que sa microstructure, les différentes conditions environnementales et les paramètres mécaniques et physiques. En d'autres termes, la combinaison simultanée de ces paramètres oriente le type de corrosion subie par le métal. Dans la cavité buccale, la corrosion des alliages se trouve affectée par l'oxygène, la composition chimique et organique de l'environnement, le pH, la température, les phénomènes mécaniques (contraintes, chocs, frottements) et l'activité microbienne^{25,26}.

Généralement, les alliages dentaires font le sujet d'une attaque de plusieurs types de corrosion selon la composition de l'alliage étudié et son environnement. Parmi ces types de corrosion on cite la corrosion généralisée et les différentes formes de corrosion localisée.

I.2.1.1. Corrosion généralisée

Il s'agit de la forme la plus répandue où la surface entière du métal est simultanément anode et cathode. Elle se distingue par une réduction et dégradation régulière de l'épaisseur de l'échantillon métallique à l'échelle microscopique, contrairement à la corrosion localisée²⁷. On trouve cette attaque notamment sur les reconstructions métalliques présentes en bouche, tel que le cas de l'étude de Saji et col¹⁸, qui ont montrés, après analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et après élimination des produits de corrosion formés, que l'alliage dentaire à base de Co-Cr a subi une corrosion uniforme.

I.2.1.2. Corrosion localisée

Dans ce type de corrosion, certaines zones de la surface métallique se corrodent avec des vitesses plus accélérées que d'autres. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les sites anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement²⁸. Les exemples de corrosion localisée les plus courants dans la cavité buccale sont la corrosion par piqûres, et la corrosion par attaque microbienne.

- Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est le type de corrosion le plus envisagé sur les surfaces qui présentent des films protecteurs incomplets ou dépôts non projectifs. Quand la piqûre est initiée, elle peut se propager avec une vitesse définie selon le développement de macro-cellule, l'entourage de la surface et la nature de la piqûre. À cause de la différence de potentiel entre la vaste zone passive de la surface et la petite piqûre active, le fond de la piqûre joue le rôle d'anode et l'ensemble de la surface constitue la cathode. Les ions chlorures créent un milieu favorable

à la croissance de la piqure en donnant au phénomène un aspect autocatalytique. De plus, la diminution du pH favorise encore la progression des piqures²⁵.

En fait, les alliages dentaires peuvent être objet de cette forme de corrosion. En effet, l'examen par microscopie électronique à balayage (MEB) permet souvent de mettre en évidence des porosités en surface des alliages NiCr, responsables de la susceptibilité de ces alliages à la corrosion par piqures¹⁶.

- *La corrosion influencée par les microorganismes (CIM)*

Par analogie aux autres types de corrosion, la corrosion microbiologique est de nature électrochimique (**Figure I.6**). La réaction anodique est assurée par la dissolution métallique alors que le processus cathodique dépend des caractéristiques du métal et du biofilm (pH, aération, produits de métabolisme ...). L'intervention des microorganismes se manifeste généralement par le changement de l'interface métal/solution pour accélérer ou inhiber la réaction anodique et/ou cathodique du processus électrochimique de corrosion. Au sein de la cavité buccale, la bactérie acidogène la plus répandue est *Streptococcus mutans*²⁹. Le métabolisme interne de cette bactérie produit des acides favorisant la corrosion des matériaux. Dans un même temps, la présence de ces bactéries empêche le dioxygène d'accéder à certains sites et crée ainsi les conditions d'une aération différentielle ; les sites sous-oxygénés entraînent alors la prolifération de bactéries dont l'action a souvent comme conséquence de dépolariser la cathode et donc d'augmenter la vitesse d'oxydation du métal à l'anode²⁵.

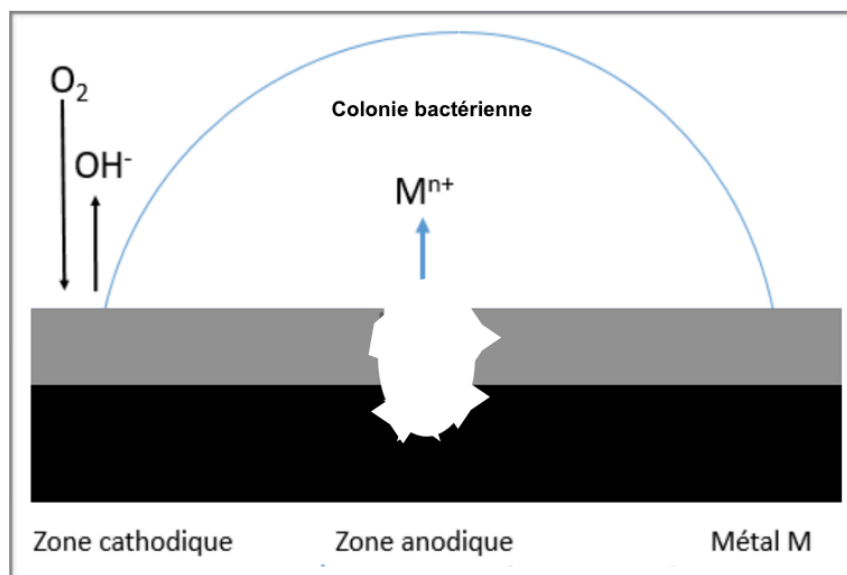


Figure I. 5. Schéma de la corrosion microbiologique

Très peu d'études bibliographiques traitent les effets des microorganismes de la flore buccale sur la résistance à la corrosion des alliages dentaires. A cet effet, dans le présent travail, nous détaillons l'influence de l'attaque microbiologique d'une espèce bactérienne sur le

comportement à la corrosion d'un alliage dentaire largement utilisé dans la restauration des prothèses dentaires.

I.2.2. Ecosystème buccal et la corrosion

En effet, les restaurations métalliques soumises aux conditions présentes dans la cavité buccale sont susceptibles de subir des phénomènes de corrosion. L'écosystème buccal, via l'électrolyte salivaire, contribue directement et indirectement aux réactions électrochimiques.

I.2.2.1. Salivaire naturelle

La salive est un mélange complexe de sécrétions produites par les glandes salivaires, de résidus alimentaires, de fluide gingival, de cellules épithéliales et de nombreux électrolytes d'origine plasmatique. Elle est composée de 99% d'eau et le 1% restant est constitué d'ions inorganiques, de petites molécules organiques et de protéines dissoutes dans l'eau³⁰. Parmi les constituants inorganiques de la salive, on trouve les ions sodium, potassium, calcium, hydrogène, chlorures, phosphates, bicarbonates, thiocyanates, des halogènes (chlore, iode et fluor) et des métaux (Cu et Fe). La composition de la salive (en mmol/L) est illustrée dans le **Tableau I. 2.**

- Paramètres influençant la corrosion dans l'écosystème buccale

Le pH et la température sont parmi les principaux facteurs qui peuvent influencer le phénomène de la corrosion en milieu buccal²⁰. En effet, les variations d'ordre physiologique de température (36,2 à 37,2) et du pH (6,8 à 7,4) sont minimales, mais à cause de la prise alimentaire les deux paramètres sont sujets à des variations fréquentes et importantes.

Pratiquement, des expériences ont été menées sur l'effet du pH sur la corrosion des alliages dentaires. Il a été démontré que pour un pH de 5, la couche de passivation du nickel-chrome est la plus stable et donc la protection contre la corrosion sera meilleure. Par contre, à des valeurs plus élevées ou plus basses du pH, la couche de passivation devient moins stable^{31,32}. D'autres études ont démontré qu'une exposition transitoire à un milieu acide d'un alliage à base de Ni augmente de manière conséquente le relargage de Ni (On reçoit autant de Ni relargué en 30 min en milieu acide qu'en 1 an en environnement neutre)^{6,33}. En outre, Al Subari et col.³⁴ démontrent que la résistance à la corrosion des alliages Ni-Cr et Co-Cr diminuent avec l'augmentation de la température de la salive.

Par ailleurs, les ions F⁻ et Cl⁻ constituent également un facteur important pour les risques de la corrosion endobuccale ; ils sont parmi les principales causes des phénomènes de corrosion. La salive présente dans des conditions normales une teneur importante en ions chlorures, or ces derniers ont souvent été décrits comme des facteurs importants dans le phénomène de la

corrosion par piquûre. Selon Oh et col.³⁵ l'attaque par les ions Cl^- est probablement le mode dominant de corrosion des dispositifs dentaires. Ces ions seraient capables d'attaquer la couche d'oxyde protectrice des alliages³⁶. Pareillement, Rochaix et col.²⁵ ont pu prouver que la vitesse et l'ampleur du phénomène de corrosion sont proportionnelles à la concentration en ions chlorures. Les ions fluorures, quant à eux, sont rencontrés en quantités importantes du fait de leur utilisation dans de nombreux produits d'hygiène bucco-dentaire³⁷. Il a été démontré que ces ions, en milieu acide, détruisent la couche de protection des alliages passivables, et donc induisent la corrosion de l'alliage³⁸.

Tableau I. 2. Compositions (en mmol/L) de la salive naturelle

Concentrations en mmol/L												
Cl^-	HCO_3^-	PO_4^{3-}	$\text{Co}(\text{NH}_2)_2$	NH_3	SCN^-	CN^-	HS^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Protéines	pH
25	10	5	3,3	4	2	0,001	0,07	20	20	2	2,7	5-7

I.2.2.2. Salive artificielle

Une salive artificielle est un milieu d'essai simulant la salive naturelle. Depuis leur première utilisation en 1931 et jusqu'à aujourd'hui, on dénombre plus de 60 formules différentes dans la littérature employées dans différents domaines tels que la recherche en sciences biologiques, des matériaux et pour utilisation en clinique³⁹. Il existe des solutions simples contenant diverses quantités d'anions agressifs (par exemple des ions chlorure) et des salives artificielles complexes qui prennent en considération les constituants organiques^{40,41}.

En effet, l'évaluation du phénomène de la corrosion des biomatériaux dentaires dans la salive naturelle serait inappropriée pour plusieurs raisons : la difficulté à se procurer de salive naturelle en grande quantité et à résoudre les problèmes de stérilisation inhérents à cette procédure. Toutefois, le principal obstacle est la composition complexe et inconstante de la salive naturelle, très fortement variable d'un individu à l'autre, et même au sein d'un seul individu. D'où l'utilisation de la salive artificielle, reproductible et basée sur la composition moyenne de la salive naturelle, afin de standardiser les tests^{39,42}.

Au cours des tests de corrosion électrochimique, les alliages dentaires sont généralement plongés dans des solutions physiologiques (solution isotonique de 0,9% de NaCl, solution de Ringer) ou des solutions de la salive artificielle. Parmi ces derniers, on cite la salive artificielle Fusayama modifiée par Meyer, AFNOR et ISO. En revanche, La salive artificielle modifiée de Fusayama reproduit les résultats les mieux corrélés aux activités de corrosion de la salive naturelle⁴³, sa composition (en mmom/L) est illustrée dans le **Tableau I.3**.

Tableau I. 3. Compositions (en mmol/L) de la salive artificielle Fusayama modifiée par Meyer⁴⁴

Concentrations en mmol/L								
Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	Co(NH ₂) ₂	HS ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Protéines	pH
18,4	5	16	0,02	12	5,4	6,16	-	5

I.2.3. Rôle des bactéries dans la corrosion des restaurations dentaires

La bouche héberge une variété d'espèces différentes : des bactéries, des levures, des virus et des champignons⁴⁵. La flore bactérienne orale protège les dents, les gencives et les muqueuses contre des invasions d'agents pathogènes quand elle est sainement équilibrée. Mais quand certaines conditions affectent défavorablement l'écosystème buccal, le microbiote buccal normal cède le terrain aux agents pathologiques, celles qui entraînent la déminéralisation des dents et les maladies gingivales⁴⁶.

Cependant, les micro-organismes de la flore buccale jouent certainement un rôle dans le comportement en corrosion des matériaux dentaires. La biocorrosion rassemble tous les phénomènes de corrosion où les micro-organismes, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme. Ces derniers jouent un rôle primordial soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Pour éclaircir davantage le phénomène de la biocorrosion en milieu salivaire, plusieurs études ont été rapportées.

Souza et col.⁴⁷ se sont intéressés à évaluer l'effet de *Streptococcus mutans* sur le comportement à la corrosion du titan. Selon cette étude, la surface du matériau était occupée de biofilm discontinue et le pH de l'électrolyte a diminué après l'ajout de la bactérie. Cette diminution de pH est causée par les produits de métabolisme de *S. mutans*, car cette dernière est acidogène, elle a la capacité de produire de l'acide lactique en présence du saccharose ou bien de l'acide formique ou acétique en cas de faible quantité de nutriments. La présente étude a révélé que la vitesse de corrosion de titan est plus importante en présence de cette bactérie.

D'autre part, l'étude de Laurent et col.⁴⁸ révèle que les valeurs des potentiels de corrosion des échantillons en alliages précieux (AuPd) et non précieux (NiCr) diminuent en présence d'*Actinomyces viscosus*. Cette bactérie avait essentiellement une influence à travers sa consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte en créant une aération différentielle qui induit une accélération de la vitesse de corrosion.

Concernant plus précisément les alliages de prothèses dentaires à base de NiCr et CoCr, les résultats de Zhang et col.²¹ et Chang et col.⁴⁹ montrent que la présence de *Streptococcus*

mutans ou des produits issus de son métabolisme dans le milieu d'étude rend le film passif formé instable et réduit la résistance à la corrosion de ces alliages.

I.2.4. Corrosion des alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo en milieu salivaire

La corrosion au sein de la cavité buccale est un processus qui favorise la dégradation des restaurations métalliques avec des impacts potentiels sur les propriétés mécaniques et biologiques du matériau en relief. Tous les alliages dentaires exposés aux conditions de la cavité buccale sont soumis à des phénomènes de corrosion.

Les alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo possèdent une bonne résistance à la corrosion, puisqu'ils ont la capacité de former un film d'oxyde protecteur à leur surface. La stabilité de ce revêtement isole le métal de la solution agressive et le protège contre une altération plus profonde^{16,17}.

I.2.4.1. Influence de la composition des alliages NiCrMo et CoCrMo

Plusieurs études observaient des différences de résistance à la corrosion en salive artificielle selon la composition des alliages étudiés. Par conséquent, il a été conclu que les alliages dentaires qui contiennent une quantité nécessaire du Cr, une teneur élevée de Mo et capable de former un oxyde de surface homogène, possèdent des propriétés de corrosion considérablement améliorées et donc sont souhaitables pour les applications dentaires^{16,50}.

Il a été suggéré que la présence du chrome à une teneur suffisante de 16 à 27 % permet d'offrir une bonne résistance à la corrosion pour des alliages à base de Ni^{51,52}, tandis que des alliages à faible teneur en ce dernier n'est pas capable de développer un film stable à base d'oxyde⁵³. Les alliages CoCr présentent une teneur en Cr de 30% ou plus avec un minimum de 20%⁵⁴. Généralement, ils présentent un taux de Cr plus élevé que celui des alliages NiCr, d'où leur meilleure résistance à la corrosion. Ils constituent également un bon alternative pour les gens allergiques au Ni^{18,55}.

D'autre part, le molybdène est également ajouté pour favoriser la résistance aux piqûres et à la corrosion caverneuse⁵⁶. Dans les alliages commerciaux, la composition du Mo varie de 2 à 14%.

Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'addition de Be aux alliages à base de Ni altère leurs caractéristiques de corrosion par l'inhibition de la formation d'un oxyde homogène à la surface, ce qui rend l'alliage plus susceptible à la corrosion^{16,57}. En conclusion, la composition des alliages dentaires possède une grande importance pour garantir leur résistance à la corrosion en milieu buccal.

I.2.4.2. Passivation des alliages NiCrMo et CoCrMo et nature du film passif formé

L'immersion des alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo dans un électrolyte de salive artificielle, incite une augmentation du potentiel de corrosion jusqu'à stabilisation après un certain temps. Ce comportement est dû à la formation d'une couche d'oxyde à la surface du métal. Ce phénomène de passivation a été observé dans de très nombreuses études⁵⁸⁻⁶⁰. A l'état passif, les produits de corrosion sont l'origine de la formation d'un film protecteur qui est principalement composé d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Cependant, on peut retrouver d'autres éléments constituant le film passif, tandis que les informations concernant la caractérisation de la surface d'un film passif formé sur les alliages dentaires ne sont pas encore bien établies. De la sorte, Huang et col¹⁷, après avoir analysé la surface de six alliages à base de NiCrMo au spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X et spectrométrie Auger, retrouve que le film passif pour tous les échantillons contenait du Cr_2O_3 , MoO_3 , NiO et $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cette étude souligne que le film protecteur est composé à base de l'oxyde de chrome et l'oxyde de molybdène.

Les alliages NiCrMo et CoCrMo développent un film passif sur leur surface pouvant maintenir une certaine protection contre la corrosion. La stabilité du film de passivation en salive artificielle est assurée grâce au pourcentage adéquat en Cr et Mo. En se référant à la littérature, des études précisent que les films passifs formés sur divers alliages à base de NiCr et CoCr présentent une résistance à la corrosion acceptable même dans la salive artificielle acidifiée^{16,17}.

I.3. Generalité sur les plantes médicinales : intérêt en hygiène bucco-dentaire

Les pratiques d'hygiène méconnues sont très répandues dans le monde, en particulier dans les pays dits « en développement ». Ces pratiques que l'on pourrait qualifier de « traditionnelles » présentent un certain nombre d'avantages pour les populations de ces pays, puisque ces plantes sont facilement disponibles et gratuites. Il existe en effet plusieurs plantes médicinales utilisées pour l'hygiène buccale, mais nous ne sommes intéressés que par trois espèces à savoir : *Salvadora persica*, *Glycyrrhiza glabra* et *Juglans regia*.

I.3.1. Miswak (*Salvadora persica*)

I.3.1.1. Description et classification

Salvadora persica est un arbuste ou petit arbre appartenant à la famille *Salvadoraceae* selon la classification donnée ci-dessous, de branches irrégulières, de 4-9 m de haut, l'écorce est lisse à peu rugueuse puis écailleuse, de couleur verdâtre (pour les jeunes branches, la couleur deviennent grise claire). Les feuilles sont vertes et brillantes et poussent de manière symétrique sur les branches, de 5-10 cm de longueur (**Figure I.7**). Les fleurs jaunes de forme minuscule avec forme de tétramère caractéristiques avec un calice de 2 mm de long. Le fruit est une baie globuleuse, rougeâtre à maturité⁶¹. L'arbuste est rencontré en Afrique sur la quasi-totalité du continent et en Asie du Sud, de la péninsule arabique jusqu'en Inde. On le retrouve particulièrement en milieu semi-aride, au sein des buissons épineux, dans le lit des rivières asséchées, aux berges des cours d'eau et dans les savanes herbeuses. Au Maroc, on le trouve au Sahara à Tintazart, près de Tata au sud de Jbel Bani⁶¹.

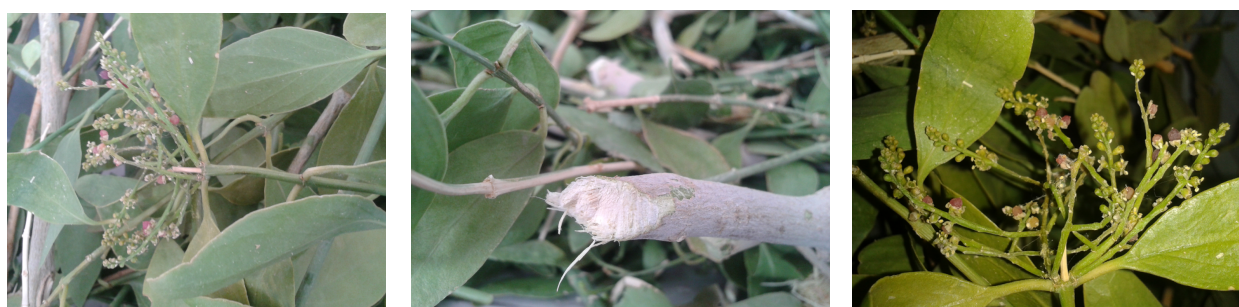


Figure I. 6. Photographies des tiges et fruits de *Salvadora persica*

La classification taxonomique de *Salvadora persica* est donnée comme suit :⁶²

Règne : *Plantae*

Embranchement : *Magnoliophyta*

Classe : *Magnoliopsida*

Ordre : *Brassicales*

Famille : *Salvadoraceae*

Genre : *Salvadora*

Espèce : *Salvadora persica*

I.3.1.2. Utilisations traditionnelles de Miswak

Le Miswak appelé également « Siwak », « Oûd-larak » ou « Arak » est utilisé principalement sous forme de bâtonnets frotte-dents ; un outil d'hygiène bucco-dentaire se présentant sous la forme d'un fragment de la tige avec une partie fibreuse (semblable à des poils

de brosse) ; abouti par mâchage d'une des deux extrémités. Le Miswak permet de retirer la plaque dentaire et de masser les gencives⁶³.

L'utilisation du Miswak sous la forme d'un bâtonnet frotte-dents est considérablement répandue depuis le Haut Moyen Âge arabe avec le développement de la religion musulmane. Le prophète Mohammed incite sur ces coutumes/pratiques et l'islam a donc incorporé ce mode d'hygiène bucco-dentaire comme une pratique religieuse citée à de nombreuses reprises, parmi ces derniers on cite ces deux Hadith : « *Si je n'avais pas craint que cela soit difficile pour ma communauté, j'aurais rendu obligatoire l'utilisation du siwak* (pour nettoyer les dents) » (Sahih al-Bukhari 7240). Ensuite, « *Le siwak* (le fait de se frotter les dents avec le siwak) *purifie la bouche et satisfait le Seigneur* » (Riyadou Sâlihine 1202). Néanmoins, cette plante possède d'autres utilisations très variées : les feuilles peuvent être mangées, cuites ou crues en salade ou en sauce comme légume vert, ou utilisées pour soigner la toux, l'asthme, les rhumatismes et le scorbut⁶⁴. Elle est également utilisée comme remède à tous les maux en Inde. Les racines sont utilisées pour faire baisser la fièvre quand elles sont utilisées en décoction. L'écorce du tronc est utilisée pour éliminer les vers intestinaux et traiter les problèmes gastriques.

I.3.1.3. Pharmacologie et composition chimique du Miswak

Les extraits de *Salvadora persica* ont un effet biologique comparable à celui des désinfectants oraux et les agents antiplaques, grâce à salvadorine qui est un alcaloïde ayant des propriétés anticoagulantes et des activités antimicrobiennes^{65,66}. Aussi, le Miswak contient des Triméthylamines (alcaloïde), chlorides, des taux élevés de fluorides et de silices, des quantités faibles de stérols, tanins, flavonoïdes et la vitamine C et E⁶⁷⁻⁷². De nombreuses recherches scientifiques ont étudié l'effet de l'extrait de *S. persica* contre les agents pathogènes oraux tels que *Streptococcus mutans*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis*, *Streptococcus pyogenes*, *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* et d'autres espèces⁷³⁻⁷⁵.

Le terme Miswak ne doit pas être confondu avec le Souak qui est d'origine marocaine désignant un autre type de matériel végétal destiné également à nettoyer les dents et les gencives.

I.3.2. Souak (*Juglans regia* L.)

I.3.2.1. Origine de Souak

Le noyer est indigène dans les moyennes montagnes d'Asie centrale (du Caucase au Turkestan), de l'Asie mineure, des Balkans et de l'Himalaya jusqu'à l'Est de la Chine⁷⁶. Le

Noyer commun a été cultivé et introduit en Europe, pendant la période romaine, puis en Afrique du Nord.

I.3.2.2. Systématique et botanique

Le noyer commun appartient au⁷⁷ :

Embranchement : *Phanérogames*.

S/embranchement : *Angiospermes*.

Classe: *Dicotylédones*.

Ordre : *juglandales*.

Famille : *Juglandacées*.

Genre : *Juglans*.

Espèce: *Juglans regia*.

I.3.2.3. Caractéristiques morphologiques

Juglans regia (**Figure I.8**) est un grand arbre à port étalé pouvant atteindre la taille de 20 à 25 m. L'écorce est brun foncé et se fissure longitudinalement pour former un liège assez épais. Les feuilles sont caduques, alternes, assez grandes, imparipennées, à 5-9 folioles ovales aiguës et dégagent une odeur aromatique. Les fleurs sont verdâtres et monoïques ; les fleurs mâle et femelle se trouvent sur le même arbre, elles ne comportent pas de pétale. Le fruit drupacé, arrondi, vert, formé d'un brou charnu très odorant, contenant une coquille (noyau) à deux valves ligneuses, à l'intérieur de laquelle se trouve une amande réticulée⁷⁸. Le noyer est sensible à un excès d'humidité, il est planté principalement au bord des courants d'eau et à la limite des parcelles, en petits bosquets familiaux et/ou en arbres isolés, il est souvent implanté assez près des habitations. Au Maroc, le noyer commun est planté le long de certaines vallées du Haut Atlas, à des altitudes allant de 800 à 1800 m. Il est également cultivé au Moyen Atlas et au Rif.



Figure I. 7. Arbre, tiges et fruits de *Juglans regia*

I.3.2.4. Utilisation du Noyer

Chaque partie de la plante possède des propriétés spécifiques, à savoir : Les feuilles du noyer possèdent un effet astringent, cicatrisant dû à la présence des tanins et un effet antioxydant (piégeant les radicaux libres)⁷⁹. L'huile essentielle des feuilles est antifongique et bactéricide. La noix est remarquablement antioxydante, avec un effet proche de l'activité du superoxyde dismutase, anti-athéromateuse et stimulante des ostéoblastes⁸⁰. Une portion de 30 grammes de noix réduit le cholestérol total et LDL⁸¹. L'écorce inhibe la glycation; fixation des sucres sur des protéines, et par la suite limite les complications du diabète⁸².

- Intérêt bucco-dentaire

Le noyer est antiseptique, astringent, anti-inflammatoire, cicatrisant et fongicide. Les décoctions, qu'elles soient de feuilles ou de brou de noix, sont utiles en bains de bouche, contre les aphtes. En cas de saignement des gencives, on peut conseiller de se rincer la bouche avec de l'eau de noyer. Pour atténuer les maux de dents, il est bon de mâcher de l'écorce verte de noix⁸³. L'effet antibactérien d'extrait d'écorce vis-à-vis des bactéries (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) a été étudié. Par conséquent, il prévient l'apparition de la plaque dentaire⁸⁴.

- Utilisation de Souak au Maroc

Au Maroc le noyer est cultivé pour la production de noix, du bois noble, mais aussi pour l'ombre qu'il procure durant l'été. L'écorce séchée du noyer (Souak) (**Figure I.9**) sert comme instrument traditionnel à nettoyer les dents et les gencives, il est aussi utilisé par les femmes marocaines comme « maquillage ». La manipulation du Souak va avoir pour effet de colorer les gencives et les lèvres en rouge orangé, donnant une teinte assez sombre, augmentant le contraste avec la couleur naturelle des dents et créant ainsi une illusion de blancheur et de sourire éclatant.



Figure I. 8. Ecorces séchées de *Juglans regia* (Souak)

I.3.2.5. Composition chimique

Les feuilles vertes et le brou de noix contiennent des naphtoquinones dont la juglone; composés aromatiques oxygénés responsables de la coloration jaunâtre de la peau, des flavonols (hyperoside, juglanoside), et des tanins. Ces substances sont également présentes dans l'écorce de l'arbre et les racines ainsi que dans les fleurs mâle. Les feuilles renferment également une faible quantité de l'acide ascorbique, des acides-phénols et des flavonoïdes.

La noix contient des éléments intéressants tels que la vitamine B1 et B6, des minéraux (fer, manganèse, zinc, calcium et potassium), un pourcentage en acides gras insaturés important, et bien équilibré dans son rapport oméga 3, oméga 6. La noix du noyer est très riche en calories: environ 650 calories pour 100 g de noix sèche⁸⁵.

I.3.3. Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*)

I.3.3.1. Caractéristiques botaniques

La réglisse ou *Glycyrrhiza glabra*, du grec « glykys » signifiant doux/sucré et « rhiza » pour signifier la racine. Elle est originaire du sud de l'Europe et de l'Asie, mais aujourd'hui on la retrouve sur le pourtour du bassin méditerranéen.

Il s'agit d'une plante herbacée ou arbrisseau vivace atteignant environ un mètre de hauteur, à tige dressée, striée longitudinalement et creuse^{86,87}. Les feuilles de la réglisse sont ovales et vertes vives recouvertes de poils sécréteurs collants⁸⁷, alternes, composées, imparipennées et à folioles régulières. Les fleurs sont de petites tailles, de teinte bleue pâle à lilas souvent tachée de blanc jaunâtre^{86,87}, la fleur est irrégulière, avec cinq sépales soudés entre eux⁸⁸. Le fruit est une gousse aplatie et bosselée par la présence de cinq petites graines brunâtres qu'elle contient. La réglisse est vivace par un rhizome (tige souterraine remplie de réserve alimentaire), cette racine est peu ramifiée couleur jaune- jaunâtre intérieurement⁸⁷.



Figure I. 9. Tiges et racines de *Glycyrrhiza glabra*

Les bâtons de réglisse trouvés commercialisés sont donc les rhizomes ; l'appareil souterrain de la plante (**Figure I.10**). Ces mêmes bâtons peuvent être réduits en poudre qui sera de couleur jaune clair légèrement grisâtre⁸⁷. La réglisse apprécie les pays au climat chaud, avec une exposition ensoleillée, même si elle peut être cultivée dans des pays tempérés où la température descend jusqu'à -15°C. Il est conseillé généralement un sol légèrement sablonneux et terre riche en matière organique pour favoriser le développement des rhizomes.

I.3.3.2. Classification de la réglisse

La Réglisse appartient à⁸⁹ :

Embranchement : *Spermaphytes* ; plantes à graines.

Sous embranchement : *Angiospermes* ; plantes à fleurs.

Classe: *Dicotylédones*; l'ensemble le plus important et le plus diversifié des plantes à fleurs, avec embryons à deux feuilles.

Ordre : *Fabales*.

Famille : *Fabacées*.

Genre : *Glycyrrhiza*.

Espèce: *Glycyrrhiza glabra*.

I.3.3.3. Substances actives

La réglisse contient de nombreuses substances qu'il est possible d'extraire, de doser et de caractériser, par exemple les sucres en une proportion assez importante (glucose, saccharose et l'amidon), mais aussi des saponosides (l'acide glycyrrhizique ou glycyrrhizine) ayant des propriétés tensio-actives, des flavonoïdes (liquiritoside, l'isoliquiritoside, glabridine et glabrène) responsables, avec les flavones, de la pigmentation jaune des rhizomes, aussi la réglisse contient des stérols⁹⁰. Mais ce sont surtout les flavonoïdes et les saponosides qui lui confèrent leurs propriétés pharmacologiques⁹⁰.

I.3.3.4. Utilisation de la réglisse

La culture de cette plante a pour objectif la récolte du rhizome riche en différentes molécules actives. La réglisse et son extrait possèdent donc un effet anti-inflammatoire important⁹¹. L'extrait aqueux révèle un réel effet antidépresseur sur la souris ce qui donne une valeur potentielle en thérapeutique pour traiter les troubles dépressifs⁹². Il possède aussi une activité antimicrobienne et antioxydante, cette dernière permettant concrètement de protéger les cellules du stress oxydant et du vieillissement cellulaire⁹³. Une étude, démontre des propriétés antibactériennes des extraits de réglisse vis à vis de deux micro-organismes dentaire à savoir *Streptococcus mutans* et *Lactobacillus acidophilus*, qui sont des responsables

majoritaires des infections parodontales et de caries⁹⁴. La réglisse est également utilisée par l'industrie agroalimentaire et en confiserie, soit pour la saveur caractéristique qu'apporte la racine dans de nombreux bonbons, gommes à mâcher ou boissons, soit comme édulcorant uniquement pour son pouvoir sucrant d'origine de la molécule acide glycyrrhizique, il possède un pouvoir sucrant cinquante fois plus élevé que le saccharose⁹⁵. Au Maroc Arq Sûs (Réglisse) est utilisé pour préparer une tisane par infusion des racines contre les troubles gastro-intestinaux, l'asthme et le rhumatisme⁹⁶. Il est aussi utilisé comme nettoyeur des dents et de la gencive, sous la forme de bâtonnet frotte-dents.

- *Effets nocifs pour la santé*

La réglisse n'est pas une simple plante nutritive. Elle est inscrite à la pharmacopée pour ses propriétés thérapeutiques. Toutefois, cela ne signifie pas qu'elle soit sans danger. La consommation de la réglisse révèle des cas d'intoxications chroniques ; qui est un processus caractérisé par l'ingestion de la substance à doses modérées sur de moyennes ou longues périodes. Les symptômes de l'intoxication à la réglisse sont semblables à ceux de la maladie de Conn. Cette maladie est une production exagérée d'aldostérone (hormone) par les corticosurrénales, c'est pourquoi on parle de pseudo-syndrome de Conn lors de ce type d'intoxication⁹⁷.

I.4. Conclusion

La cavité buccale est considérée comme un environnement agressif favorisant la corrosion des alliages dentaires. Ce phénomène se traduit par une dissolution des ions métalliques qui entrent en contact direct avec les tissus oraux adjacents. En fait, les ions métalliques relargués pourraient présenter un potentiel toxique sur la santé humaine.

À cet égard, cette thèse a pour objectif l'étude du phénomène de corrosion des alliages dentaires dans la salive artificielle, particulièrement, en présence de la bactérie orale *Streptococcus mutans* et en présence des extraits de plantes médicinales du Maroc, utilisées dans l'hygiène et les soins bucco-dentaires. Elle vise à élucider les mécanismes d'action et visualiser l'impact de ces facteurs (bactérie, extrait et macérât de plante) sur le comportement à la corrosion de la restauration prothétique étudiée.

Ces données bibliographiques seront exploitées et confrontées aux résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail, afin d'interpréter l'impact de la bactérie *Streptococcus mutans* et l'effet des extraits de plantes testées (Miswak, Réglisse et Souak) sur les processus de corrosion de l'alliage dentaire. En outre, à notre connaissance nous avons constaté qu'aucune étude n'a été réalisée sur l'impact de ces trois plantes médicinales du Maroc sur le comportement à la corrosion des alliages dentaires.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentales

L'étude du phénomène de corrosion nécessite l'exploitation d'un grand nombre de méthodes expérimentales afin de déterminer la vitesse de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque des alliages.

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux, les conditions expérimentales, les méthodes électrochimiques ainsi que les techniques d'analyse, utilisées lors de cette étude.

II.1. Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude sont des alliages à base de nickel-chrome et cobalt-chrome, sélectionnés parmi les matériaux utilisés dans la fabrication des prothèses dentaires fixées et amovibles métalliques, dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau II.1**. L'origine de l'alliage CoCrMo nommé Kera 501 et l'alliage NiCrMo nommé Kera NC est l'entreprise allemande Eisenbacher Dentalwaren Ed GmbH.

Les échantillons utilisés sont sous forme d'un cylindre de 7 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur (**Figure II.1**), sur lesquelles un fil de cuivre a été soudé pour assurer le contact électrique. Le tout a été englobé dans une résine époxy et seule la face d'une surface active de 0,46 cm² est en contact avec l'électrolyte.



Figure II. 1. Echantillon d'alliage dentaire sous forme cylindrique

Les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de différents grades allant jusqu'au grade de 1500. Après le polissage, ils sont dégraissés par immersion dans l'éthanol et rincés avec de l'eau distillée avant d'être plongés dans les solutions d'études. Ces différents traitements de surface permettent de réduire les hétérogénéités de surface des électrodes de travail avant chaque manipulation et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats.

Tableau II. 1. Compositions chimiques des alliages dentaires testés

Alliages	Composition chimique (% massique)								
	Ni	Co	Cr	Mo	Si	Fe	Nb	Al	Mn
CoCrMo	—	61,0	30,25	5,5	0,4	0,5	1	< 0,4	0,25
NiCrMo	66,0	—	22,5	9,0	0,9	< 0,9	—	—	—

II.2. Electrolytes

II.2.1. Electrolyte de base

Le milieu de référence utilisé dans cette étude est la salive artificielle Fusayama-Meyer, préparée en utilisant de l'eau distillée additionnée de sels minéraux mentionnés dans le **Tableau II.2**. Le pH de cette salive est de 5,3, mesuré à l'aide du pH mètre HANNA Instrument. Ce milieu a été choisi puisqu'il produit les résultats les mieux corrélés aux activités de corrosion dans la salive naturelle⁹⁸.

Tableau II. 2. Composition de la salive artificielle (Fusayama-Meyer)

Sel ionique	NaCl	KCl	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	CaCl ₂ .2H ₂ O	Na ₂ S.9H ₂ O	Urée
(g/L)	0,4	0,4	0,69	0,795	0,005	1

II.2.2. Milieux d'étude testés

II.2.2.1. Milieu de la biocorrosion

Le comportement électrochimique de l'alliage CoCr a été examiné dans la salive artificielle stérile enrichie avec le bouillon trypticase de soja (BTS) sans et avec bactérie (*S. mutans*). La solution témoin est stérilisée par autoclave pendant 15 min à une température allant de 121 à 124 °C.

II.2.2.2. Plantes médicinales testées

Le comportement électrochimique de l'alliage NiCr a été étudié dans le milieu de référence sans et avec ajout de l'extrait de trois plantes médicinales marocaines, à savoir le Souak, le Miswak et la Régliche, chaque extrait fait l'objet d'une étude séparée de l'autre.

Les concentrations étudiées de chaque extrait sont :

- Souak : 1000, 1500 et 2000 ppm
- Miswak : 10, 100, 500 et 1000 ppm

- Réglisse : 10, 30 et 50 ppm

Pendant les expériences, les solutions ont été agitées et la température de la solution a été maintenue à 37 ± 2 °C.

En outre, on a aussi testé l'effet du macérât de 0,5 g de la poudre de chaque plante médicinale étudiées préalablement dans 50 ml de la SA à 37 ± 2 °C pendant 10 min. Le choix de cette concentration a été proposé afin de simuler les conditions réelles.

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats issus des extraits éthanoliques avec ceux obtenus par les macérâts des trois plantes puisque ces derniers vont avoir une composition moins riche en composés chimiques.

II.3. Méthodes et techniques expérimentales

II.3.1. Méthode microbiologique

Les études de la CIM s'intéressent de façon quasi exclusive au rôle joué par le métabolisme bactérien. Les bactéries sont très souvent considérées comme les microorganismes les plus dangereux pour les matériaux métalliques induisant généralement des attaques locales. Dans le cadre de l'étude de la corrosion induite par *Streptococcus mutans*, il est primordial de caractériser ces microorganismes dans les milieux étudiés. Les différentes manipulations réalisées sur cette bactérie sont maintenues dans un environnement stérile (bec benzène). La souche lyophilisée *S. mutans* 19305CIP 103220 (**Figure II.2**) est réhydratée avec de l'eau physiologique stérile, à partir de cette suspension on ensemence des pentes et des boîtes de pétri contenant 32 g/L du milieu sélectif mutans agar, l'incubation est faite dans l'étuve à 37 °C pendant 24 h à 48 h. Ces boîtes servent à contrôler la pureté et de confirmer l'identité du germe. La suspension ainsi obtenue est utilisée pour ensemencer des boîtes préalablement préparées contenant le milieu sélectif, l'incubation est faite dans l'étuve à 37 °C pendant 24 h. Après cette incubation, la culture bactérienne ainsi obtenue est traversée dans un flacon contenant 60 ml de la salive artificielle Fusayama. Pour la croissance des bactéries, on ajoute le bouillon d'enrichissement trypticase soja (BTS).

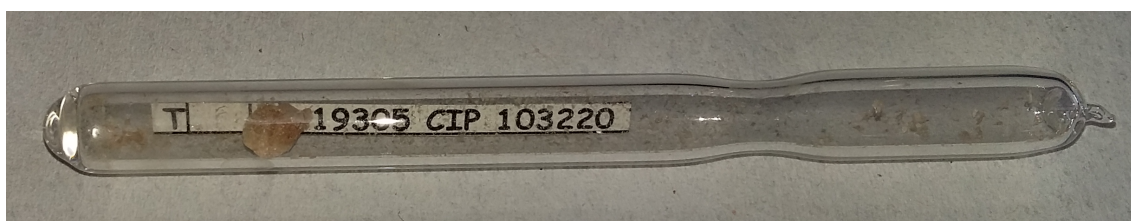


Figure II. 2. Souche lyophilisée de *S. mutans*

II.3.2. Extraction des plantes médicinales

Les trois plantes médicinales étudiées sont : le Souak (*Juglans regia*) d'origine d'Iguidi (commune rurale de la province de Taroudant dans la région de Souss-Massa-Drâa au Maroc), le Miswak (*Salvadora persica*) d'origine de Tintazart (commune rurale de la province de Tata dans la région de Souss-Massa-Drâa au Maroc) et la Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*) de la commune rurale de la province de Zagora dans la région de Drâa-Tafilalet au Maroc.

Les racines fraîches de la Réglisse, les tiges fraîches d'arak (Miswak) et les écorces fraîches de noyer (Souak) sont séchées dans une chambre propre et sèche (20 ± 5 °C) et protégées de la lumière du soleil. Après séchage, les plantes sont emballées dans un paquet fermé et stockées à 20 °C jusqu'à utilisation.

Les plantes séchées sont broyées, 60 g de chaque plante est extraite à l'aide d'un extracteur de soxhlet (**Figure II.3**) et entraînée par 400 ml d'éthanol à 95 %, à une température de 60 °C jusqu'à disparition de la coloration. Puis, les extraits sont concentrés au rotavapor. Les extraits ainsi obtenus ont été conservés à 4 °C et à l'obscurité.



Figure II. 3. Extracteur de soxhlet

II.3.3. Méthodes électrochimiques

II.3.3.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert

La mesure du potentiel à circuit ouvert est une méthode qui fournit des renseignements sur le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elle permet de suivre l'évolution du comportement à la corrosion d'un métal immergé dans une solution électrolytique étudiée. La valeur et le signe du potentiel à circuit ouvert dépendent de plusieurs paramètres tels que la composition du matériau, la nature et la composition de la solution électrolytique, la température du milieu ainsi que les conditions hydrodynamiques de l'électrolyte⁹⁹. Le potentiel

à circuit ouvert n'est pas une grandeur thermodynamique¹⁰⁰. Sa variation peut apporter des informations sur l'évolution des phénomènes liés à la corrosion ou à la passivation.

II.3.3.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes intensité-potentiel consiste à imposer à l'électrode de travail une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer les variations de la densité de courant résultante traversant l'électrode. Le potentiel E imposé varie d'une manière linéaire en fonction du temps avec une vitesse de balayage de potentiel fixée. Les courbes i - E , ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique et d'étudier la cinétique des phénomènes électrochimiques d'un métal plongé dans une solution électrolytique d'essai. Ainsi la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par la stagnation du courant sur un large domaine de surtension appliquée nommé palier de passivité¹⁰¹. Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires : transfert de charge, transfert de matière ou adsorption des espèces sur l'électrode. La courbe de polarisation $i=f(E)$ d'un métal immergé dans un milieu aqueux est composée de deux branches : branche anodique et branche cathodique correspondantes à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations et de réduction respectivement. Ces courbes permettent d'obtenir les paramètres cinétiques (potentiel et courant de corrosion, courant de passivité...) et renseignent également sur la dissolution du métal, sa passivation, la présence d'oxydes et la piqûration, et nous permettent aussi de comparer différents matériaux soumis aux mêmes conditions.

II.3.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non stationnaire ou transitoire qui permet d'acquérir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, lorsque ce dernier subit une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude, et analyser la réponse de courant du système en fonction du temps et d'autres facteurs du signal appliqué (fréquence, amplitude...). Ces différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires^{102,103}. L'impédance permet la séparation des phénomènes réactionnels par rapport à leur temps de relaxation. De ce fait, les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont prévus dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption/transport) apparaissent à basses fréquences. Plus généralement, cette

méthode peut être exploitée pour étudier les mécanismes réactionnels, la caractérisation des couches superficielles ou de films passifs et anticiper l'efficacité d'un procédé de protection^{104,105}.

Deux types de diagrammes sont exploités pour modéliser l'impédance électrochimique (**Figure II.4**). Le diagramme de Nyquist consiste à tracer dans le plan complexe l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. Les diagrammes de Bode (module et phase) sont obtenus en traçant respectivement le logarithme décimal du module de l'impédance et la phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence. Ces deux modélisations de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

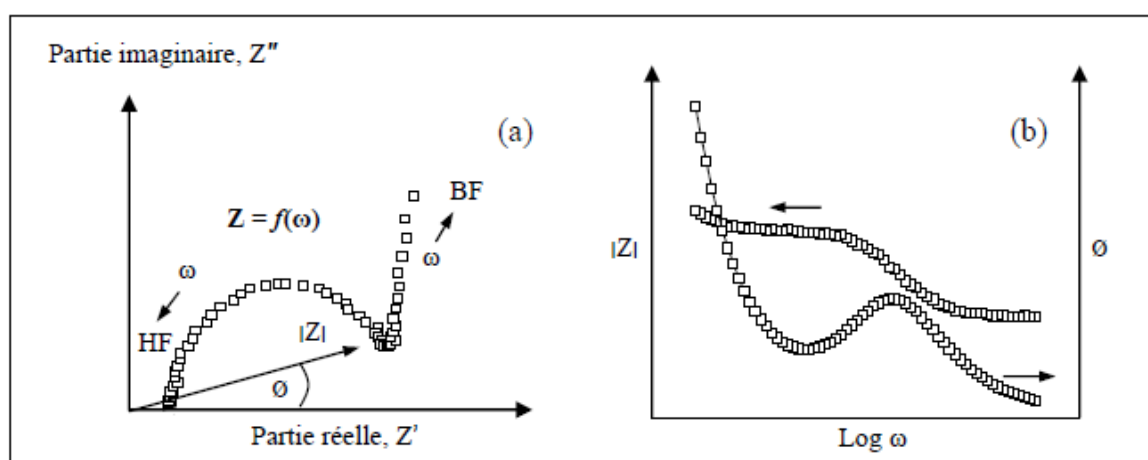


Figure II. 4. Courbes d'impédance électrochimique, (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode

L'interface métal/électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent (CEE) où chaque phénomène physico-chimique se déroulant peut-être représenter par un composant électrique. L'inconvénient majeur de l'impédance réside dans l'interprétation des résultats obtenus, car il est parfois impossible d'établir un circuit électrique équivalent modélisant le mieux l'interface électrode/solution. Il est largement démontré qu'un circuit idéal n'est pas nécessairement adéquat au système étudié¹⁰³.

II.3.3.4. Conditions expérimentales électrochimiques

Dans notre étude, les expériences électrochimiques des alliages dentaires NiCr et CoCr ont été obtenus à l'aide d'un montage classique à trois électrodes : une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM), Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (E= 0,651 V/ENH), une contre électrode de platine et une électrode de travail (matériau à étudier). Ce montage est relié à un ensemble composé d'un potentiostat galvanostat (Votalab PGZ 301 radiometer analytical, France) piloté

par le logiciel VoltaMaster4 (**Figure II.5**). Les analyses électrochimiques sont réalisées à la température de 37 ± 2 °C.

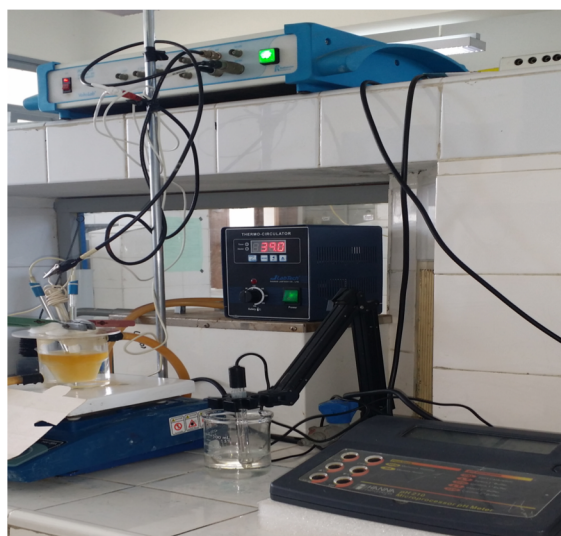


Figure II. 5. Montage électrochimique expérimentale

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon dans des conditions d'aération normale. Les courbes de polarisation sont tracées dans une gamme de potentiel de -500 à 1000 mV/ESM, à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s, pour l'alliage à base de CoCrMo, et entre -1200 à 400 mV/ ESM, à une vitesse de balayage de 1 mV/s pour l'alliage à base de NiCrMo. Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique sont tracés, en imposant une tension sinusoïdale d'amplitude de 10 mV pour un domaine de fréquences compris entre 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

II.3.4. Techniques d'analyses de surface et caractérisation

II.3.4.1. Microscopie optique

Le microscope optique reste la base de toute observation métallurgique et la première méthode à être utilisée, pour sa facilité de mise en œuvre par rapport aux autres méthodes. Il est employé pour examiner les surfaces métalliques (micrographies) car il permet d'agrandir les échantillons de petites dimensions et de séparer les détails de leur image.

Les observations des surfaces métalliques des alliages testés ont été réalisées avec le microscope optique Leica CTR 6000 (Type DFC295 de microscopie optique). Ce dernier permet des grossissements de 50 à 1000 fois (**Figure II.6**). Les images retenues ont été prises soit après 9 jours d'immersion soit après l'essai de polarisation potentiodynamique en présence et en absence d'espèce étudiée, au sein du Laboratoire Matériaux, Nanotechnologies et environnement de la Faculté des Sciences de Rabat.



Figure II. 6. Microscope optique Leica CTR 6000

II.3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un métal. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction (électrons-matière) d'un faisceau électronique avec l'échantillon générant différents signaux utilisés pour construire les images.

Généralement, le MEB est couplé à la technique d'analyse élémentaire de surface ; spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie ; EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray analysis). Cette technique permet de donner la composition en éléments chimiques à la surface de l'objet étudié.

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des alliages dentaires CoCrMo et NiCrMo, sont réalisées à l'aide d'un instrument JEOL JSM-IT 100 équipé d'un EDX après les essais électrochimiques ou après immersion pendant 9 jours dans les solutions à tester et comparées à celle effectuées dans la solution de référence et à l'analyse des matériaux à l'état initial (**Figure II.7**). L'analyse a été réalisée au sein de la plateforme technique d'analyse et de caractérisation physico-chimique (PTACPC) à la Faculté des Sciences de Rabat.

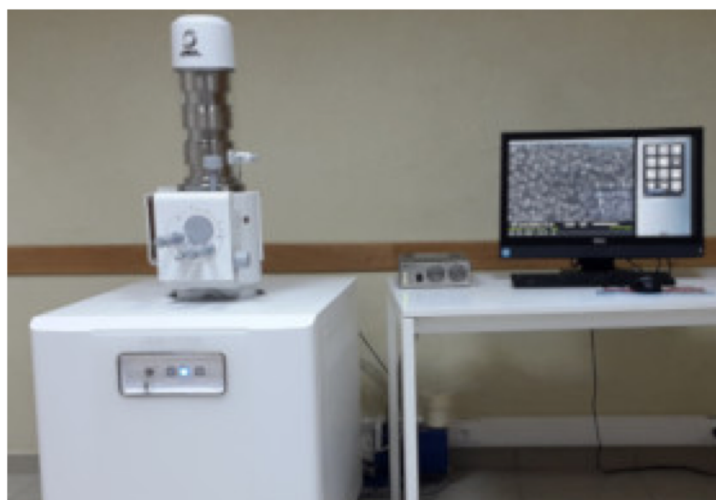


Figure II. 7. Appareillage du microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT 100

II.3.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction est une méthode très performante qui permet d'identifier les cristaux à la surface d'une manière simple et déterminer leur structure atomique. Elle permet aussi d'aboutir les paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) ainsi que les informations sur la microstructure des échantillons (forme et taille des cristaux...). Les rayons X marquent leur large utilisation grâce à leur longueur d'onde qui est proche d'Angström ; une valeur qui correspond à l'ordre de la grandeur des distances interatomiques de la matière.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Shimadzu 6100 (**Figure II.8**) équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.541838 \text{ \AA}$), d'une fixation de film mince THA-1101, et d'un compteur monochromateur CM-4121. Les échantillons ont été balayés à une vitesse de $2^\circ/\text{min}$ entre 40 et 100° (2θ), à une tension de tube de 40 kV et un courant de 30 mA . L'analyse a été effectuée au sein de la plateforme technique d'analyse et de caractérisation physico-chimique (PTACPC) à la Faculté des Sciences de Rabat. Les diffractogrammes sont acquis après les essais électrochimiques en absence et en présence des extraits de plantes médicinales du Maroc étudiées.



Figure II. 8. Appareillage du diffractomètre des rayons X

II.3.5. Techniques d'analyse de solution

II.3.5.1. Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES)

L'ICP est une technique d'analyse utilisant un plasma induit par la haute fréquence (inductively coupled plasma ou ICP) et permet la détermination de la plupart des éléments chimiques. Les seules limitations sont des gaz comme l'hélium ou des éléments dont les raies les plus sensibles sont situées dans l'UV lointain. Cette analyse est adaptée aussi bien au dosage des traces et ultra-traces (ppb), son exactitude et sa précision sont souvent meilleures par rapport à celles de la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) de flamme et de la fluorescence X.

L'ICP permet d'étendre le potentiel de la SAA avec flamme en accédant à un plus grand nombre d'éléments et d'être plus rapide, avec un surcoût généralement acceptable dans le cas des systèmes séquentiels. Malgré tout, la spectrométrie d'absorption avec four reste irremplaçable pour l'obtention de très basses limites de détection. Si on peut admettre que la SAA avec flamme et l'ICP sont relativement concurrentes, il n'en est pas de même pour la SAA avec four et l'ICP qui sont complémentaires.

Les analyses de Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) ont été effectuées à l'aide d'un instrument JOBIN YVON ULTIMA 2 (**Figure II.9**) après les essais électrochimiques ou après immersion pendant 9 jours dans les solutions à tester, au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique de Rabat (CNRST).



Figure II. 9. Appareillage de spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES)

Chapitre III :
Etude du comportement à la corrosion des alliages
dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la salive
artificielle

Le nombre et les types des alliages des restaurations dentaires en porcelaine fusionnée au métal ont considérablement augmenté à nos jours. Donc le choix approprié des alliages dentaires est impératif, ils doivent répondre à plusieurs critères parmi eux la garantie de la sécurité biologique. D'autre part, l'environnement de la voie orale est considéré comme un milieu sévère qui favorise la corrosion des alliages dentaires, puisque la cavité buccale est humide et constamment soumise à des fluctuations de température et de pH. Dans ce cadre, nous avons examiné le comportement à la corrosion des alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo dans la salive artificielle de Fusayama (SA).

III.1. Évolution du potentiel de corrosion

La **Figure III.1** illustre le résultat issu après le suivi du potentiel de corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo et CoCrMo immergés dans la salive artificielle Fusayama (SA) pendant 1 h à 37 ± 2 °C.

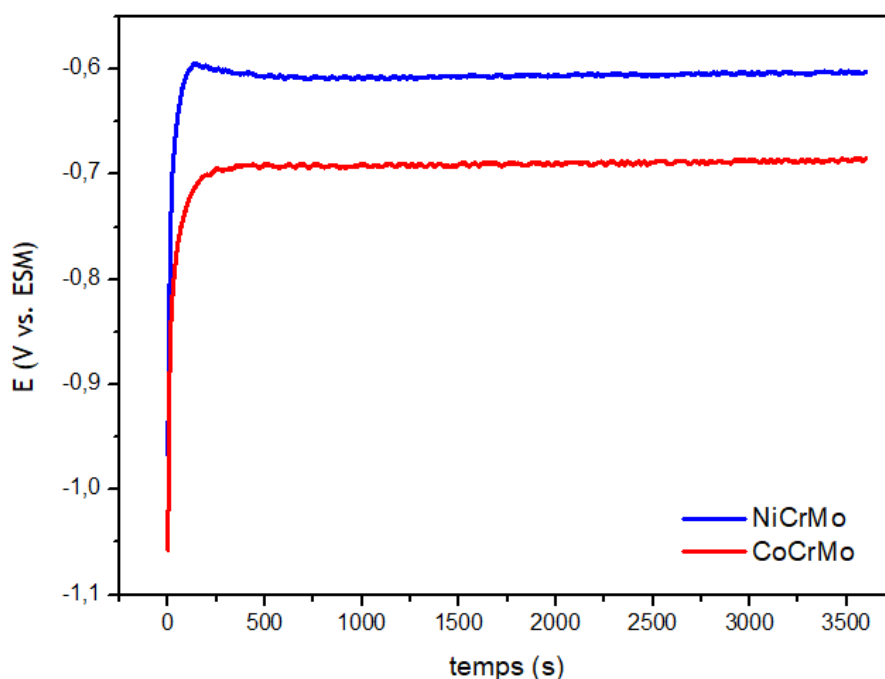


Figure III. 1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps des alliages dentaire NiCrMo et CoCrMo immergés dans la SA

L'évolution du potentiel de corrosion des alliages étudiés a montré que dès le premier contact, le potentiel de corrosion des matériaux augmente exponentiellement en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur où le changement du potentiel a été considérablement atténué à $t = 125$ s. Cette évolution du potentiel de corrosion se traduit par la formation d'une couche passive à la surface de l'électrode¹⁸. Les valeurs de potentiel de corrosion pour les alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo sont respectivement -602 et -700 mV_{vs. ESM}. On peut

donc constater que l'alliage NiCrMo se stabilise à une valeur de potentiel de corrosion légèrement plus noble que celle de l'alliage CoCrMo.

III.2. Polarisation potentiodynamique

La **Figure III.2** présente la polarisation cathodique et anodique issue pour l'alliage dentaire NiCrMo et CoCrMo immergés dans la SA à 37 ± 2 °C. Les paramètres électrochimiques correspondant sont rassemblés dans le **Tableau III.1**.

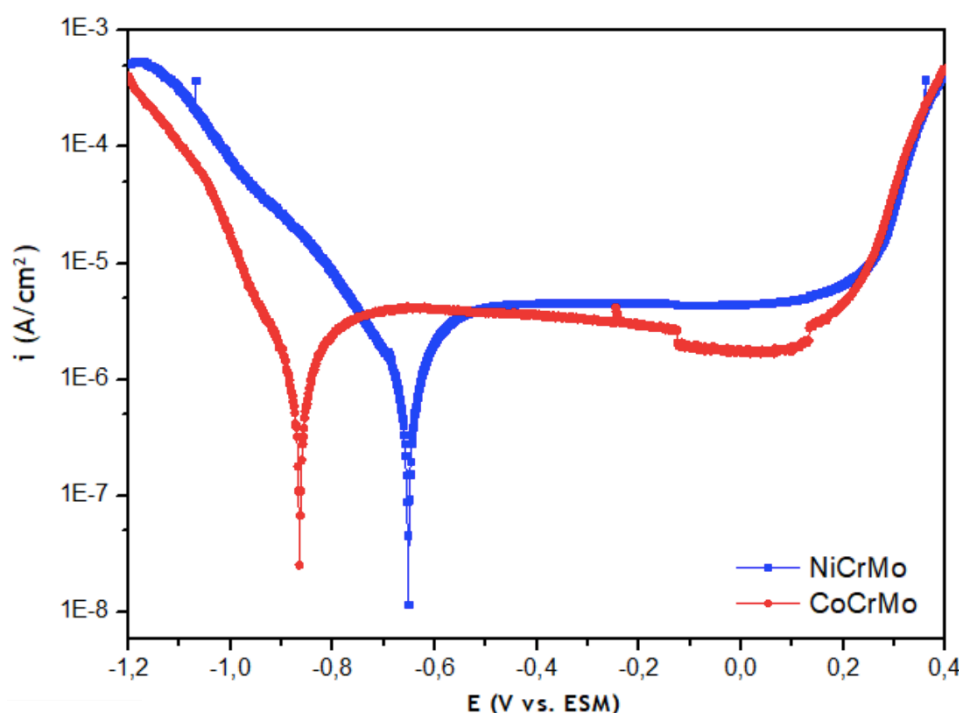


Figure III. 2. Courbes de Polarisation potentiodynamique des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo immergés dans la SA

D'après les courbes de polarisation, la partie cathodique présente le domaine des réactions de réduction qui sont contrôlées par le mécanisme de transfert de charge¹⁰⁹. Il est communément admis que les réactions cathodiques mises en évidence dans la SA est la réduction des ions H^+ combinée à la réduction de l'oxygène à un pH légèrement acide^{31,59,110}, selon les réactions suivantes :



En outre, la partie anodique correspond à l'oxydation des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo, montrant ainsi un domaine de passivité qui s'étale entre le potentiel de corrosion et celui de la transpassivité. A ces potentiels et selon les diagrammes de Pourbaix (**Figure I.4**) à pH= 5,3 (pH de la salive artificielle Fusayama), les éléments le Co et le Ni sont des espèces actives, tandis que le Cr est passif. La passivation des deux alliages est provoquée essentiellement par la formation d'une couche d'oxyde de chrome stable sur la surface¹⁸. La

littérature déduit que le potentiel de la région de passivation des alliages dentaire à base de NiCrMo et CoCrMo immergé dans la salive artificielle s'accorde thermodynamiquement avec le processus d'oxydation de Cr, Mo, Ni et Co^{17,111,112}. Selon ces études, la formation d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) sur la surface métallique, précède la formation des oxydes de MoO₃, NiO et CoO. La dissolution anodique des alliages dentaires NiCrMo (*R III. 3-6*) et CoCrMo (*R III. 5-8*) peut être modélisée comme suit^{113,114}.



Tableau III. 1. Paramètres de polarisation des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo

Paramètres	E _{corr} (mV _{vs. ESM})	i _{corr} (μA/cm ²)	- β _c (mV.dec ⁻¹)	β _a (mV.dec ⁻¹)	R _p (kΩ.cm ²)	i _p (μA/cm ²)
NiCrMo	-653	1.21	176.8	232.1	36,06	4,58
CoCrMo	-865	1,54	119,3	215,5	21,68	3,52

Après l'exposition des deux alliages dentaires dans le milieu electrolytique testé, les potentiels de corrosion des alliages NiCrMo et CoCrMo sont respectivement -653 mV_{vs. ESM} et -865 mV_{vs. ESM}. L'alliage CoCrMo présente une valeur plus cathodique de E_{corr}. D'après le **Tableau III.1**, l'alliage dentaire NiCrMo démontre une valeur légèrement élevée de résistance de polarisation (R_p) et exhibait une valeur de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) légèrement petite par rapport à l'alliage CoCrMo. Donc, on peut conclure que la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo est améliorée par rapport à l'alliage CoCrMo. Par ailleurs, la densité de courant de passivité (i_p) de l'alliage CoCrMo est légèrement inférieure, aussi son palier de passivation s'étend sur un intervalle de potentiel légèrement plus important par rapport à l'alliage NiCrMo. Cette observation peut être justifier par la composition des deux alliages, puisque la teneur en Cr des alliages CoCrMo et NiCrMo est respectivement 30,25 % et 22,5 %^{51,52}.

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo ont été réalisées au potentiel de corrosion dans un intervalle de fréquence allant de 100 kHz à

10 mHz. Les diagrammes enregistrés dans la SA à 37 ± 2 °C sont représentés sur les **Figures III.3 et III.4.**

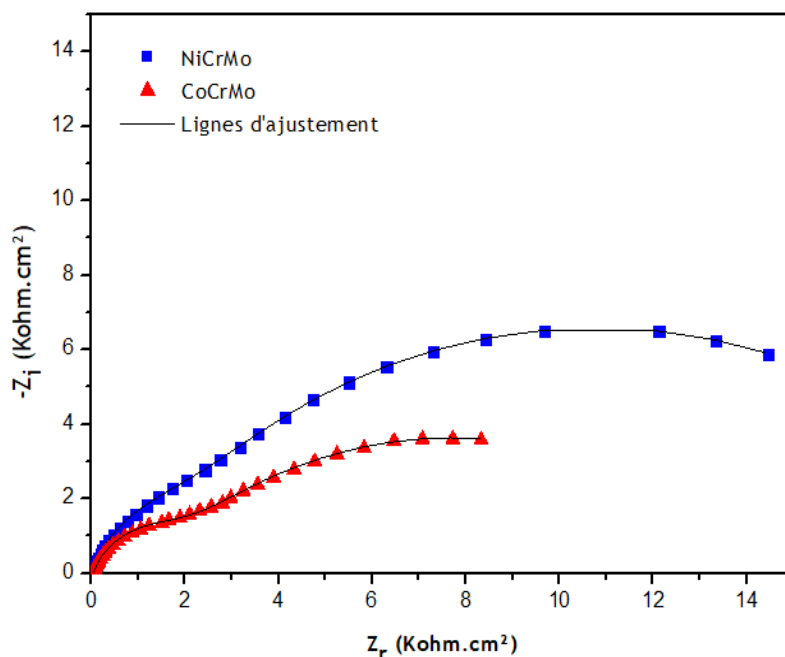


Figure III. 3. Diagrammes de Nyquist des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la SA

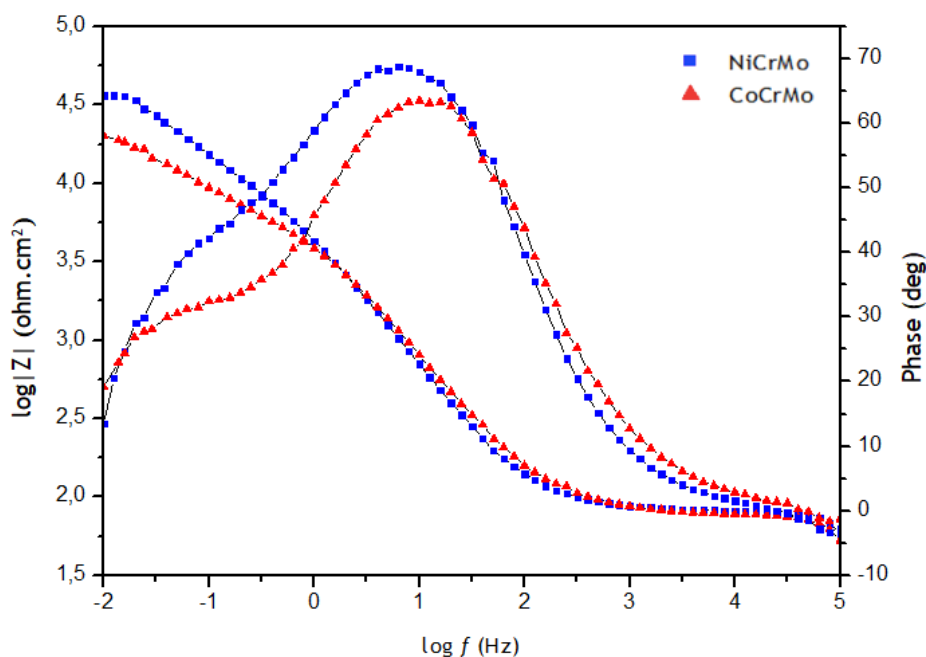


Figure III. 4. Diagrammes de Bode des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la SA

Les tracés des diagrammes de Nyquist présentent un demi-cercle indéfinis indiquant un comportement capacitif pour les deux alliages testés. D'après la **Figure III.3**, on remarque que le diamètre du demi-cercle de l'alliage NiCrMo est plus grand que celui de l'alliage CoCrMo, ceci peut indiquer que l'alliage NiCrMo est plus résistant à la corrosion que l'alliage CoCrMo.

Les courbes de Bode (**Figure III.4**) ont un angle de phase correspondant à deux constantes de temps. La première apparaît dans les moyennes fréquences, associée au mécanisme de transfert de charge, la deuxième à basses fréquences, indiquant la formation d'un film protecteur (film passif) à la surface des alliages^{17,106,115-117}. Les valeurs d'angle de phase se rapprochent au maximum à 70 °, indiquant le comportement capacitif du film passif des deux alliages étudiés. Aux hautes fréquences, les valeurs d'angle de phase sont proches de 0 ° et les valeurs de $|Z|$ sont comprises entre 31 et 100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indiquant que l'impédance est dominée par la résistance de l'électrolyte. Aux basses fréquences, les diagrammes de Bode de l'alliage NiCrMo mis en évidence des valeurs plus élevées de l'angle de phase $|Z|$ par rapport à l'alliage CoCrMo. Ce qui peut indiquer une résistance améliorée du film passif de l'alliage NiCrMo.

En effet, pour mieux expliquer ce résultat, le logiciel ZSimpWin a été utilisé afin de choisir un circuit électrique équivalent (CEE) pour interpréter les courbes d'impédances. En se basant sur la valeur minimale de ChiSqrt (coefficient de corrélation), le circuit électrique équivalent qui reproduit mieux les résultats expérimentaux est présenté sur la **Figure III.5** et les paramètres expérimentaux obtenus sont illustrés dans le **Tableau III.2**.

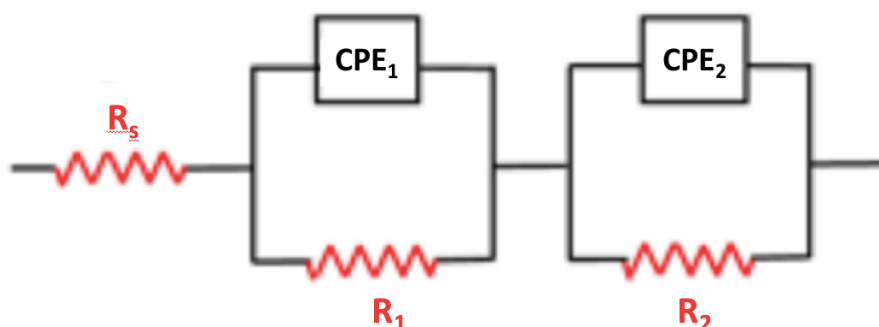


Figure III. 5. Circuit électrique équivalent des alliages NiCrMo et CoCrMo dans la SA

Le CEE obtenu est composé des éléments suivants : (R_s) résistance de la solution, (R_1) la résistance de transfert de charge, (CPE_1) l'élément à phase constante de la double couche, (R_2) la résistance du film passif formé à la surface de l'alliage lors de son immersion dans la SA, (CPE_2) l'élément à phase constante du film protecteur ainsi que le paramètre de déviation « n »¹¹⁷. Sachant que « n » est une constante pouvant avoir plusieurs valeurs entre -1 et +1, quand le « n » s'approche de l'unité, le CPE devient équivalent à une capacitance alors qu'une valeur de 0,5 pour « n » est indicateur de mécanisme de diffusion¹¹⁸. En plus, le CPE représente une résistance ou inductance pour des valeurs de 0 et -1 respectivement¹¹⁸. La valeur du chi carré (χ^2) était de 10^{-3} indiquant un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs ajustées.

Tableau III. 2. Paramètres d'impédance des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la solution de la SA

Paramètres	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ₁		R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ₂		R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
			$10^{-6}Q_1$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$)	n_1		$10^{-6}Q_2$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$)	n_2	
NiCrMo	34,43	1,502	131	0,968	18,47	47,37	0,7752	19,97
CoCrMo	34,05	1,49	104,2	0,95	12,52	381,5	0,67	14,01

Dans cette étude, le demi-cercle observé dans le graphique de Nyquist pour chaque échantillon a été principalement attribué à la présence du film passif sur la surface des alliages dentaires, composé essentiellement de Cr_2O_3 et MoO_3 ¹⁷. Autrement dit, le diamètre de la deuxième boucle, à basses fréquences, est plus important que celui de la première boucle enregistrée dans les hautes fréquences.

Le calcul de la résistance de polarisation (R_p) est assuré par l'addition de la résistance du film et la résistance de transfert de charge ($R_1 + R_2 = R_p$)^{106,115}.

La valeur R_p obtenue pour les deux alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo est respectivement de 19,97 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et 14,01 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Aussi la valeur de CPE₁ est de $47,37 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ pour l'alliage NiCrMo et $381,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ pour l'alliage CoCrMo. Donc, l'alliage NiCrMo présente une valeur plus grande de R_p et une valeur plus petite de CPE₂. Etant donné que, la valeur réciproque de CPE₂ ($1/\text{CPE}_2$) est directement proportionnelle à l'épaisseur du film passif formé¹⁰⁶, et que plus la valeur de la résistance de polarisation augmente, plus l'alliage résistera à la corrosion. On peut conclure que l'épaisseur du film passif est plus importante sur la surface de l'alliage NiCrMo, et par conséquence sa résistance à la corrosion est améliorée en comparaison avec celle de l'alliage CoCrMo étudié dans le milieu SA¹⁰⁶. Les résultats d'impédance obtenus sont en accord avec ceux de polarisation.

La résistance à la corrosion des alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo est liée d'une façon directe au phénomène de passivation. Des études de la littérature montrent que la structure et les propriétés des films passifs dépendent de la composition de l'alliage^{17,55,56,111}. Il a été suggéré que les alliages dentaires NiCrMo contenant au moins 16-22% de Cr et 9-14% de Mo peuvent former une couche d'oxyde passif complexe et stable qui offre une résistance adéquate à la corrosion, tandis qu'une faible teneur en Cr et Mo est associée à une sensibilité aux processus de corrosion accélérée¹⁰⁶.

En industrie, l'expérience a prouvé une relation entre la teneur en Cr, Mo et W et les caractéristiques de corrosion. Cette relation a été spécifiée dans la norme DIN 13912, est calculé comme suit:

$$Cr + 3,3(Mo + 0,5W) \geq 30 \quad (Eq\ III. 1)$$

La valeur d'un alliage dérivé de cette équation empirique doit être supérieure ou égale à 30 pour garantir une résistance acceptable à la corrosion. Selon cette équation, les valeurs des alliages NiCrMo et CoCrMo sont respectivement de 52,2 et 48,4. La valeur de l'alliage NiCrMo est légèrement supérieure de celle de l'alliage CoCrMo, ce qui indique que l'alliage NiCrMo présente une résistance à la corrosion légèrement améliorée par rapport à l'alliage CoCrMo⁵⁵. Cette remarque confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques étudiées.

III.4. Analyse de surface

La **Figure III.5** montre des images de MEB d'alliage dentaire NiCrMo et CoCrMo obtenue après immersion de 24 h en milieu SA à 37±2 °C.

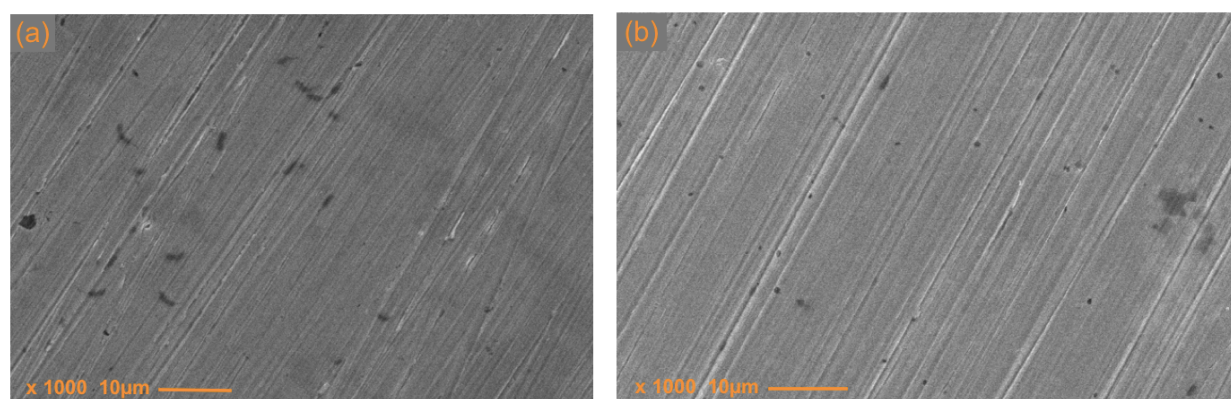


Figure III. 6. Micrographies au MEB d'alliage (a) NiCrMo et (b) CoCrMo après immersion de 24 h dans le milieu SA à 37±2 °C

A partir des micrographies obtenus (**Figure III.5**), la corrosion localisée est clairement observée sur la surface de l'alliage CoCrMo par rapport à l'alliage NiCrMo. Ce résultat nous amène à suggérer que l'alliage NiCrMo est capable de former une couche barrière plus stable et résistante à la corrosion. Ce comportement peut être justifié par la différence au niveau de la composition des deux alliages dentaires étudiés, spécialement en ce qui concerne la teneur en Mo. Puisque, l'alliage NiCrMo contient 9% de Mo par contre l'alliage CoCrMo en contient seulement 5,5%. le rôle du Mo dans la prévention contre la corrosion localisée a été démontré par plusieurs études¹¹⁹⁻¹²¹. Hayes et col¹²¹ ont conclu que le potentiel de repassivation dépend

fortement de la teneur en molybdène. Cela indique que le molybdène agit pour stabiliser le film passif après une corrosion localisée.

L'analyse de surface corrèle bien avec les essais électrochimiques et montre un comportement amélioré de l'alliage dentaire NiCrMo, vis-à-vis de la corrosion en milieu SA, par rapport à l'alliage dentaire CoCrMo.

III.5. Conclusion

L'évaluation du comportement à la corrosion des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo en milieu de la salive artificielle Fusayama a été étudiée à 37°C en utilisant les méthodes électrochimiques et la méthode d'analyse de surface.

Dans cette étude, nous avons démontré que l'alliage dentaire NiCrMo présente des valeurs légèrement supérieures de la résistance de transfert de charge et la résistance du film passif. De même, une valeur i_{corr} plus faible, ce qui indique que l'alliage NiCrMo présente une résistance améliorée vis-à-vis de la corrosion par rapport à l'alliage CoCrMo.

Nous avons suggéré que ce comportement pourrait être lié à la composition chimique des alliages étudiés où le film passif de l'alliage CoCrMo devient plus susceptible à une corrosion localisée, puisqu'il contient seulement 5,5 % de Mo alors que l'alliage NiCrMo en comprend 9 %.

Chapitre IV :
Évaluation électrochimique de l'alliage dentaire
CoCrMo en présence de la bactérie Buccale
Streptococcus mutans

IV.1. Introduction

Les micro-organismes de la flore buccale jouent certainement un rôle dans le comportement à la corrosion des restaurations dentaires. Plusieurs études ont prouvées l'adhésion des bactéries aux matériaux dentaires^{47,122}. Ainsi, la cavité buccale présente un environnement riche en nutriments et une température d'environ 37 °C. Tous ces facteurs font de la cavité buccale un milieu favorable à la croissance bactérienne.

Parmi les nombreuses espèces qui font partie de la flore buccale figure la *Streptococcus mutans*. Elle est désignée parmi les bactéries responsable de la carie dentaire¹²³. L'espèce *S. mutans* a la capacité de produire de l'acide lactique (produit de métabolisme) par le biais de la fermentation du saccharose¹²³. Cette action favorise une diminution du pH et par la suite la déminéralisation de l'émail dentaire. En effet, très peu d'études bibliographiques traitent la destruction des alliages dentaires par les microorganismes de la flore buccale.

Dans cette optique, nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant l'effet de la bactérie orale *S. mutans* sur le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire à base de CoCrMo. L'étude a été menée en milieu salivaire artificielle (SA) enrichi par le bouillon trypticase soja (BTS).

L'effet de la bactérie a été étudié par les techniques électrochimiques. En outre, pour identifier les produits de corrosion et visualiser la morphologie de la surface, nous avons utilisé les techniques d'analyse de surfaces (microscope optique, MEB et EDX). Aussi nous avons mesuré le taux des ions libérés par l'alliage dans la solution à l'aide de la technique ICP-AES.

IV.2. Essais Electrochimiques

IV.2.1. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

La **Figure IV.1** représente l'évolution de potentiel de corrosion du CoCrMo en fonction du temps, pendant 2 h après 24 h d'immersion dans la solution électrolytique. La variation de potentiel de corrosion a été influencée par l'absence et la présence de la bactérie buccale *S. mutans*.

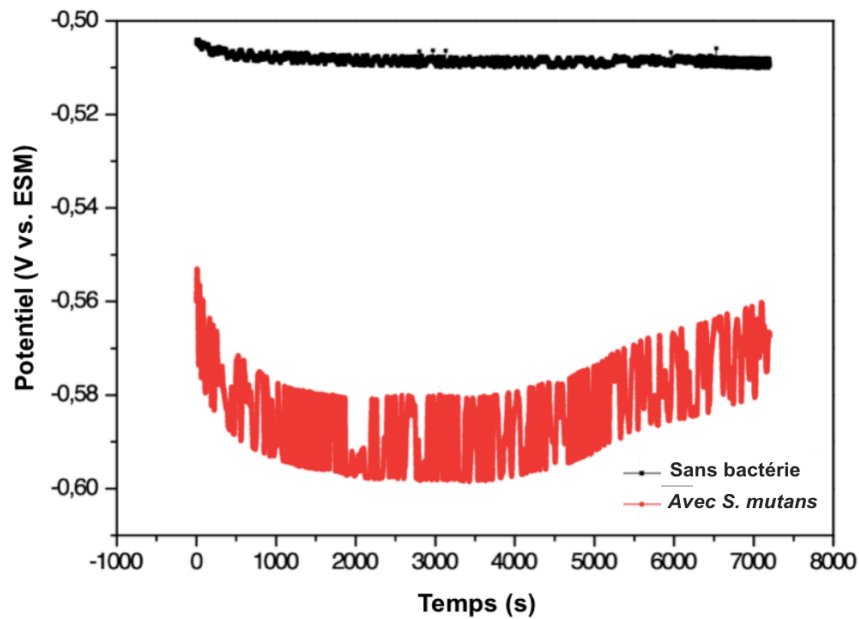


Figure IV. 1. Variation de potentiel de corrosion du CoCrMo en fonction du temps dans la SA enrichi par le BTS sans et avec la présence de *S. mutans* (après 24 h de croissance à 37 ± 2 °C)

L'évolution du potentiel libre de l'alliage dentaire CoCrMo dans le milieu sans bactérie a montré que le potentiel de corrosion (E_{corr}) est presque stable à une valeur d'environ -509 mV_{vs. ESM}. Par contre, en présence de *S. mutans*, nous constatons que le potentiel de corrosion a une tendance à se déplacer vers des valeurs plus négatives (-570 mV_{vs. ESM}). D'après la littérature, ce résultat montre que la surface de l'alliage CoCrMo devient plus active électrochimiquement en présence de la bactérie *S. mutans*^{48,124}. D'autre part, la différence du potentiel de corrosion entre les deux solutions électrolytiques peut être liée à la présence des produits de métabolisme de *S. mutans*. En fait, dès que la surface du matériau est immergée dans l'électrolyte, elle peut être colonisée par des micro-organismes et être recouverte d'un biofilm¹²⁵. Créant ainsi un environnement différent à l'interface métal/biofilm, indépendant du milieu initial (pH, teneur en oxygène dissous et espèces organiques/inorganiques)^{126–129}. Après l'investigation des études électrochimiques, le pH de notre électrolyte a diminué de 6,64, en absence de la bactérie, à 5,87, en présence de *S. mutans*. Ce comportement peut être justifié par la croissance bactérienne¹²³. Au cours de cette étape, des acides organiques (produits du métabolisme) sont libérés dans le milieu, entraînant une diminution de la valeur du pH¹²³.

IV.2.2. Courbes intensité-potentiel

La **Figure IV.2** représente l'effet de la bactérie buccale *S. mutans* sur les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation de l'alliage dentaire CoCrMo. Les paramètres électrochimiques correspondants sont donnés dans le **Tableau IV.1**. Ainsi, la résistance de polarisation (R_p) est calculée au moyen de la formule suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (Eq IV. 1)$$

Sachant que β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement et i_{corr} est la densité du courant de corrosion.

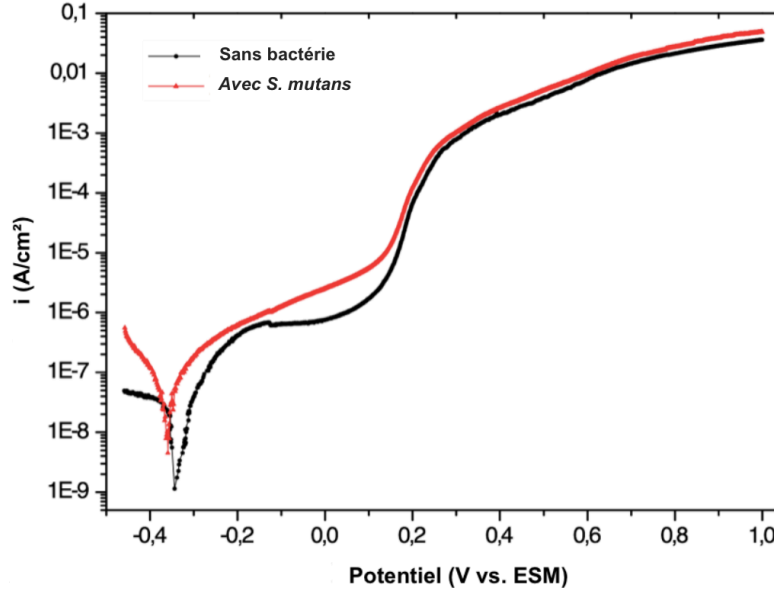


Figure IV. 2. Courbes de polarisation potentiodynamique du CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de *S. mutans* (après 24 h de croissance à 37±2 °C)

On remarque que la courbe de polarisation révèle trois régions, la première correspond à la branche cathodique. D'après des études antérieures, cette région est caractérisée par une compétition entre la réduction de l'hydrogène combiné à la réduction de l'oxygène à un pH proche de la neutralité^{59,110,130,131}, suivant les réactions:



Cependant, le domaine de potentiel entre -350 mV et -200 mV est caractérisé par le passage du courant cathodique au courant anodique. En effet, la branche anodique, correspond à l'oxydation du cobalt selon le processus de l'activation pure suivant la réaction¹³¹:



Tandis que, dans la plage du potentiel entre -150 à 0 mV_{vs. ESM}, l'alliage immergé dans le milieu sans bactérie, montre que la densité de courant est restée inchangée avec l'augmentation du potentiel, ce qui indique un comportement de passivation (**R IV. 4-5**). Par contre, ce comportement n'était pas observé pour la surface de l'alliage plongé dans le milieu avec bactérie.





Le phénomène de passivation assure une bonne résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo^{111,132}. Selon Milošev et col¹¹¹, la couche d'oxyde passive formée à la surface de l'alliage CoCrMo, se compose principalement du Cr₂O₃ et Cr(OH)₃ avec une contribution mineure de CoO et MoO₃.

Aux potentiels supérieurs à 0 mV_{vs. ESM}, la densité de courant augmentait avec le potentiel. Cette augmentation pourrait être attribuée aux phénomènes de piqûration⁴⁸.

Tableau IV. 1. Paramètres électrochimiques du CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de *S. mutans*

Paramètres	pH	i _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV _{vs.} ESM)	i _p (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	R _p (kΩ.cm ²)
Sans bactérie	6,64	0,007	-344	0.667	96	137	3507
Avec <i>S. mutans</i>	5,87	0,020	-360	--	122	113	1272

D'après les résultats obtenus, l'ajout de *S. mutans* affecte l'allure de la courbe de polarisation. En effet, le E_{corr} s'est déplacée vers des valeurs plus négatives et tend vers -360 mV_{vs. ESM} en comparaison avec la solution sans introduction de la bactérie qui présente une valeur de -344 mV_{vs. ESM}. Cependant, au bout de 24 h d'immersion de l'alliage étudié dans la solution contenant la bactérie *S. mutans*, les résultats de la polarisation montrent que la densité i_{corr} a augmenté de 0,007 à 0,020 μA.cm⁻² et R_p diminue de 3507 à 1272 kohm.cm². Ce résultat indique que *S. mutans* et ses produits de métabolisme accélèrent les réactions de dissolution de l'alliage dentaire à base de CoCrMo.

Par ailleurs, la présence de *S. mutans* peut stimuler le phénomène de la corrosion en créant des conditions agressives telles qu'une aération différentielle à la surface de l'alliage^{21,59,110,111,130-132}. Dans le même sens, Fukushima et col.¹³³ ont remarqué que *S. mutans* est réparti d'une manière non homogène sur la surface du métal, de sorte qu'elle consomme l'oxygène d'une manière inégale. Donc, la bactérie empêche le dioxygène d'accéder à certains sites et crée ainsi les conditions d'une aération différentielle²¹.

D'autre part, certains recherches ont prouvé que l'alliage dentaire CoCrMo présente une zone de passivation plus stable dans un environnement exempt de bactéries, indiquant ainsi la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'alliage testé, qui peut le protéger de toute corrosion supplémentaire⁴⁹. En outre, d'autres auteurs ont confirmé que la présence de *S. mutans* dans le milieu salivaire entraîne une détérioration de la couche de passivation, ce qui a été

expliqué comme une indication de la corrosion par piqures^{49,134,135}. En effet, la résistance à la corrosion des alliages dentaires CoCrMo est liée d'une façon directe à l'épaisseur et l'homogénéité du film d'oxyde formé (Cr_2O_3)^{134,135}.

IV.2.3. Mesure de l'impédance électrochimique

Dans le but de compléter les résultats obtenus, nous avons eu recours à la mesure de l'impédance électrochimique qui permet de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires en termes de fréquence. La mesure d'impédance électrochimique a été réalisée au potentiel de corrosion. Les résultats sont représentés sous forme de diagramme de Nyquist enregistré en absence et en présence de *S. mutans* (**Figure IV.3**).

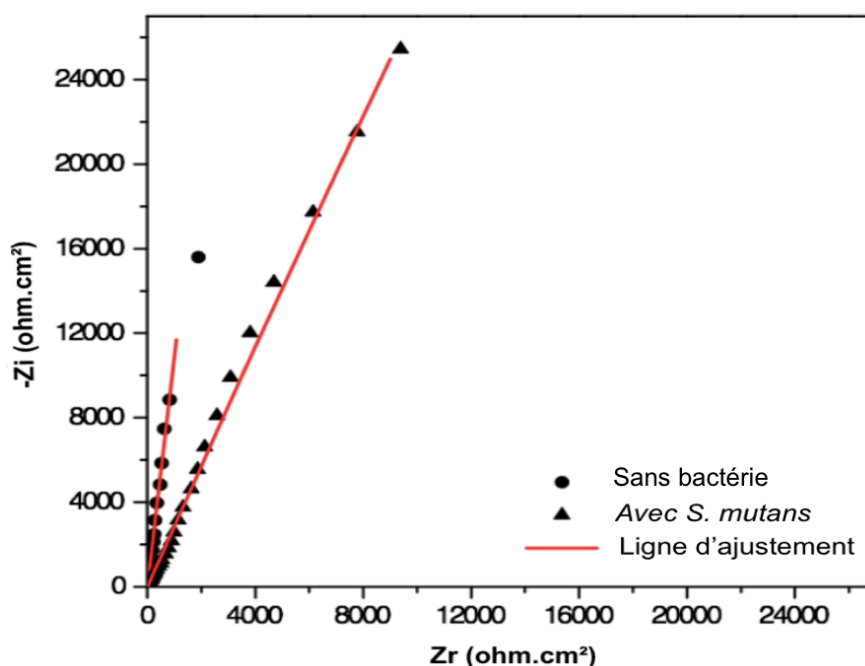


Figure IV. 3. Diagrammes de Nyquist pour l'alliage dentaire CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de *S. mutans* (après 24 h de croissance à 37±2 °C)

Les tracés des diagrammes de Nyquist présentent une boucle capacitive non idéale. Ce type de diagrammes imparfaits est souvent interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface non homogène, et cette imperfection est attribuée à la dispersion de fréquences^{136–138}. Les diamètres des demi-cercles permettent le calcul des paramètres jugés utiles pour déterminer ainsi la résistance à la corrosion de cet alliage en absence et en présence de *S. mutans* (**Tableau IV.2**). D'après les diagrammes d'impédance, le diamètre de la boucle a diminué dans le milieu avec bactérie, ce qui implique une augmentation de la réactivité chimique et du taux de corrosion de l'alliage CoCrMo exposé à la souche *S. mutans*.

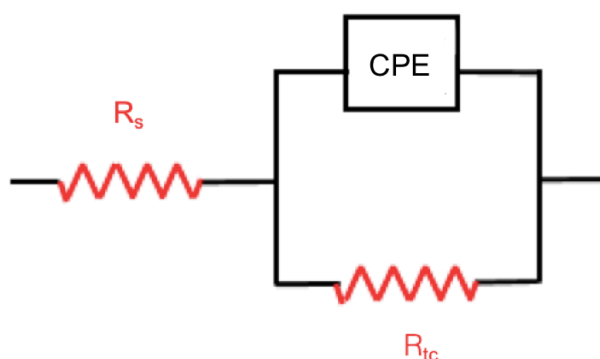


Figure IV. 4. Circuit électrique équivalent de l'alliage CoCrMo sans et avec l'ajout de la bactérie

Les spectres d'impédance obtenus ont été interprétés à l'aide du modèle de circuit équivalent (CEE) le mieux adapté $R_s(R_{tc}Q)$ (**Figure IV.4**). Le CEE comporte les éléments suivants : la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), l'élément à phase constante CPE (Q) et le paramètre de déviation équivalent n . Sachant que n est une constante pouvant prendre plusieurs valeurs entre -1 et +1. Quand le n s'approche de l'unité, le CPE devient équivalent à une capacitance alors qu'une valeur de 0,5 est un indicateur de mécanisme de diffusion. Aussi, CPE représente une résistance ou inductance pour des valeurs de 0 et -1 respectivement¹¹⁸.

Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de *S. mutans*

Paramètres	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE _{dl}	
			$10^{-6}Q$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$)	n
Sans bactérie	8,91	3376	18,67	0,944
Avec <i>S. mutans</i>	7,02	1971	54,11	0,788

D'après les paramètres du diagramme de Nyquist (**Tableau IV.2**), la présence de *S. mutans* a diminuée la valeur de R_{ct} à 1980 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ par rapport à la valeur enregistrée dans le milieu sans bactérie (3127 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Alors que le CPE a augmenté de $18,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ (valeur enregistrée dans le milieu sans bactérie) à $54,1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ (valeur révélée dans le milieu avec bactérie). Selon ces résultats, La bactérie *S. mutans* ou/et ses produits de métabolisme entraînent un affaiblissement du pouvoir protecteur du film passif formé à la surface de l'alliage testé^{21,49}.

Par la suite, les résultats d'impédance indiquent une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo en présence de *S. mutans* et de ses produits de métabolisme. Les mesures d'impédance confirment les résultats de la polarisation.

IV.3. Analyse de surface

La surface de l'alliage CoCrMo a été examinée à l'aide du microscope optique (MO) et de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX), après 216 h d'immersion en milieu SA enrichie par le BTS en absence et en présence de *S. mutans*. D'après les résultats du MO, la **Figure IV.5.a** représente la micrographie de l'alliage poli, tandis que la **Figure IV.5.b** présente la micrographie de l'alliage immergé dans le milieu sans bactérie où la surface est à peine corrodée. Par ailleurs, la surface de l'alliage immergée dans le milieu avec bactérie était fortement endommagée en raison de la présence de *S. mutans* et ses produits de métabolisme (**Figure IV.5.c et IV.5.d**).

En effet, le MO confirme la présence d'une corrosion localisée sur la surface de l'alliage CoCrMo après une croissance bactérienne de 216 h. Un résultat similaire a été également observé par Kameda et col.¹³⁹, à l'aide du microscopie confocale, cette étude a pu révéler que la présence de *Streptococcus mutans* et *Streptococcus sanguinis* (bactéries orales) favorisent la rugosité de surface et la corrosion par piqûres des restaurations dentaires.

A la fin on peut conclure que les résultats de MO corrélaient bien avec ceux de la polarisation et de l'impédance et confirment la dissolution du film d'oxyde en présence de *S. mutans*.

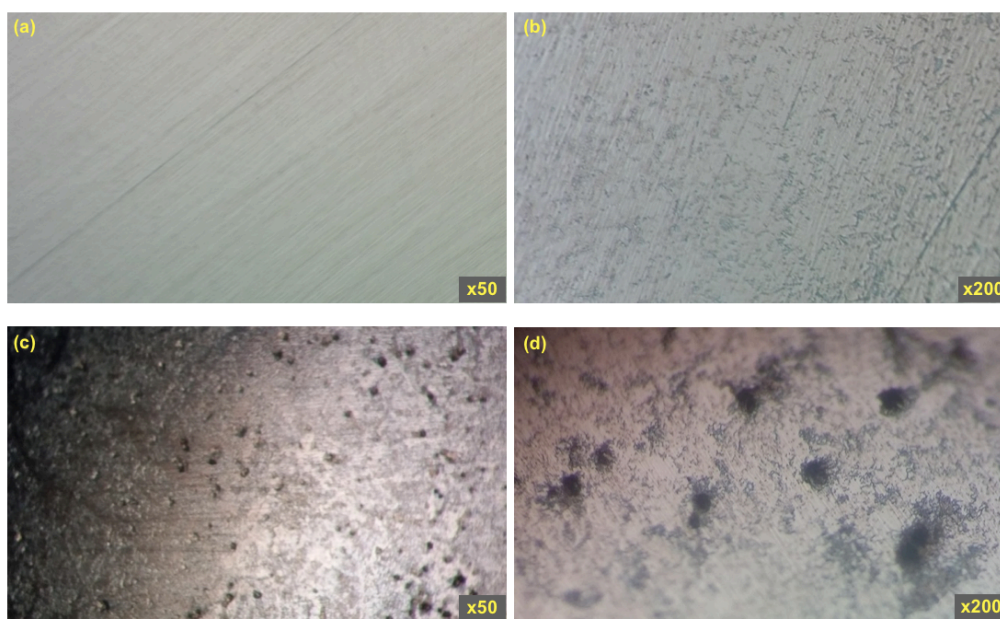


Figure IV. 5. Images par la microscopie optique de la surface du CoCrMo polis (a) et sous conditions d'immersion dans la SA enrichie par le BTS en absence (b) et en présence de *S. mutans* (c, d)

Pour mieux visualiser l'état de surface de l'alliage CoCrMo et identifier les éléments chimiques présents sur cette dernière, une caractérisation de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX) s'avère nécessaire (voir **Figure IV.6** et **Tableau IV.3**).

Les micrographies obtenues (**Figure IV.6.b**), montrent l'existence d'un biofilm discontinu de *S. mutans* et l'apparition de la corrosion localisée sur la surface de l'alliage CoCrMo. Par contre, la micrographie de l'alliage immergé dans la solution sans bactérie (**Figure IV.6.a**), a été remarquée avec moins de dommages, ce qui correspond à l'action agressive de *S. mutans*.

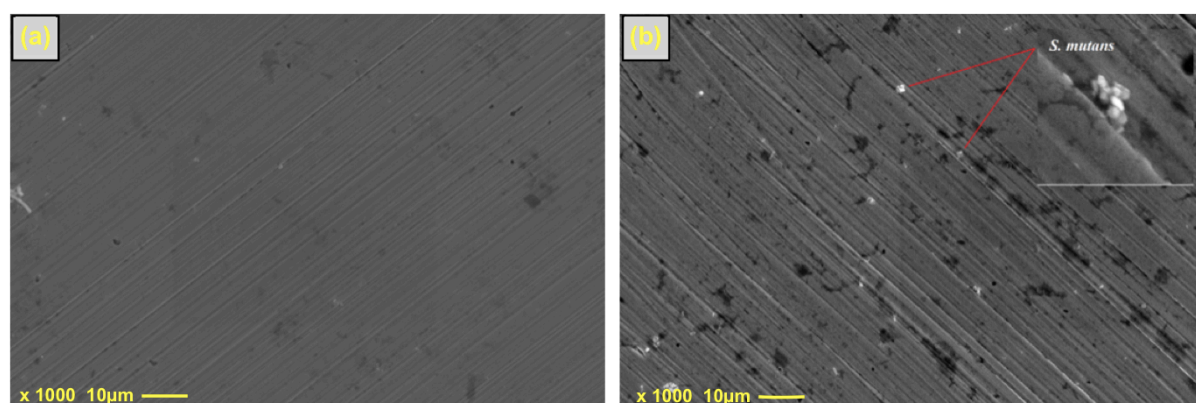


Figure IV. 6. Images MEB de la surface de l'alliage CoCrMo après 216 h de son exposition à la SA enrichie par le BTS, (a) en absence et (b) en présence de *S. mutans*

Tableau IV. 3. EDX data de l'alliage CoCrMo après 216 h de son exposition à la SA enrichie par le BTS sans et avec la présence de *S. mutans*

	% massique des éléments												
	Co	Cr	Mo	C	O	Ca	Cl	Si	Al	S	Mg	Na	K
Sans <i>S. mutans</i>	62,23	28,82	4,31	2,32	0,17	0,24	0,29	0,21	—	—	0,32	0,84	0,23
Avec <i>S. mutans</i>	61,64	30,51	4,29	2,61	—	—	—	0,44	0,09	0,42	—	—	—

D'autre part, les résultats de l'EDX montrent la variation de la composition de la couche formée en absence et en présence du *S. mutans*. En milieu sans bactérie, la surface de l'électrode révèle un pourcentage en masse légèrement réduit d'éléments de Cr avec un pourcentage en masse un peu plus important du Co et Mo, accompagné d'un taux d'oxygène faible. Ce résultat prouve que la couche formée durant le temps d'immersion est constituée des oxydes et des hydroxydes de chrome, cobalt et molybdène¹⁴⁰. Alors que, l'ajout de *S. mutans*, conduit à une légère diminution en pourcentage de Co, et Mo et augmentation en élément de Cr avec l'absence

d'oxygène. Ce résultat peut être expliqué par l'accumulation de produits de corrosion ou la dissolution de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage étudié¹⁴⁰. Les éléments C, S, Ca, Mg, Na, K et Cl proviennent de la solution de la SA enrichie par le milieu de culture BTS.

IV.4. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (SEA-PCI)

La spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif (SEA-PCI) permet de mesurer le taux des métaux de transitions (comme le Co, Cr et Mo), transmis dans la solution aqueuse. Dans notre cas, on vise à mesurer les taux des métaux relargués de l'alliage CoCrMo dans le milieu électrolytique étudié après 216 h d'immersion en absence et en présence de *S. mutans*. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le **Tableau IV.4**.

En effet, le dosage des ions de Co dans les deux milieux d'essais, est d'une valeur plus importante en comparaison avec les deux autres éléments (Cr et Mo). Selon Bettini et col.¹¹² ce résultat est logique, puisque le Co présente le matériau de base construisant l'alliage de CoCrMo (dans notre cas, le Co présente 61% de la composition chimique totale de l'alliage). D'autre part, les teneurs en Co, Cr et Mo (**Tableau IV.4**) sont plus importantes en présence de *S. mutans*. Ce qui permet de confirmer, selon la littérature, que *S. mutans* affecte le transfert des ions dans la solution¹⁴¹.

Tableau IV. 4. Concentration des métaux de transitions Co, Cr et Mo après 216 h d'immersion de l'alliage CoCrMo aux milieux sans et avec présence de *S. mutans*

	Ions métalliques relargués (mg/L)		
	Co	Cr	Mo
Sans bactérie	1,554	0,017	≤0,001
Avec <i>S. mutans</i>	1,935	0,050	0,003

La totalité du taux des ions relégués dans le milieu sans bactérie est d'une valeur de ≤1,571 mg/L, tandis qu'en présence de *S. mutans*, la valeur a augmentée jusqu'à 1,988 mg/L. En général, le taux d'ions libérés dans une solution, augmente avec la diminution de pH¹⁴². Dans notre étude, la valeur de pH dans la solution sans et avec addition de *S. mutans* est respectivement 6.64 et 5,8. Par conséquent, on peut conclure que l'augmentation des ions métalliques libérés par l'alliage étudié est induite par les produits de métabolisme de la bactérie *S. mutans*. Un résultat similaire a également été observé dans des études précédentes^{55,143,144}. Par ailleurs, Bettini et col.¹¹² ont étudié le comportement transpassif de l'alliage CoCrMo et ils ont constaté que la quantité d'éléments libérés était dans le même ordre que la composition de

l'alliage en vrac. Selon cette recherche, ce résultat est dû à une corrosion localisée, ce qui est identique aux résultats trouvés dans notre étude et confirme le résultat des méthodes antérieures utilisées¹¹².

En revanche, la norme ISO 22674:2016 (médecine bucco-dentaire-matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages) implique que la libération totale d'éléments métalliques des alliages dentaires ne doit pas dépasser 200µg/cm²/semaine.

Pour faciliter la comparaison, nous avons converti le taux des ions relargués mesuré en mg/L au µg/cm², sachant que dans notre cas, le volume de la salive artificielle est de 60 mL et la surface de l'alliage dentaire testée est de 0.46 cm².

D'après les résultats de la technique SEA-PCI, on peut constater que l'alliage CoCrMo testé en absence de la bactérie a montré un taux des ions métalliques libéré (159 µg/cm²/semaine) inférieur à la limite fixée par la norme, alors qu'en présence de la bactérie *S. mutans* la valeur (201 µg/cm²/semaine) est presque égale à la norme. Donc, on peut déduire que la totalité des taux des ions relargués par l'alliage CoCrMo en absence et en présence de la bactérie *S. mutans* respecte la norme ISO 22674:2016.

Dans cette étude, le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire CoCrMo a été évalué dans la solution de la SA enrichie par le BTS sans et avec l'ajout de *S. mutans* à une température de 37°C. Les restaurations dentaires à base de CoCrMo sont considérées comme des alliages autopassivants. Autrement dit, ils ont le pouvoir de former une couche de protection à leur surface. Sur cette couche, la bactérie *S. mutans* s'adhère d'une façon non homogène, engendrant ainsi l'apparition des zones actives à cause de l'aération différentielle et la diminution localisée de pH provoqué par le mode respiratoire et les produits de métabolisme de la bactérie (**Figure IV.7**).

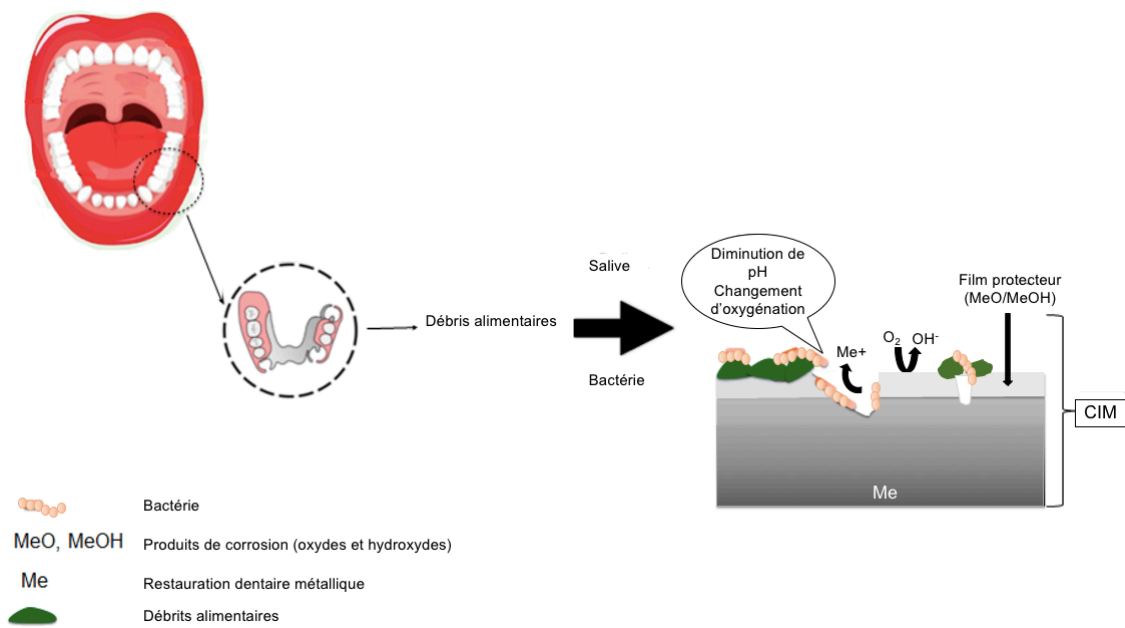


Figure IV. 7. Représentation schématique de la corrosion influencée par *S. mutans*

IV.5. Conclusion

L'étude de la corrosion de l'alliage CoCrMo influencée par le microorganisme *Streptococcus mutans* a été réalisée en utilisant les techniques électrochimiques, l'analyse de surface et l'analyse par plasma inductif de la solution électrolytique. L'ensemble des résultats obtenus peut être récapitulé comme suit :

- La mesure de différents paramètres électrochimiques (Evolution du potentiel de corrosion, les courbes de polarisation potentiodynamique et de l'impédance électrochimique) ont montré que la résistance à la corrosion du CoCrMo a été affaiblie en présence de la bactérie *Streptococcus mutans*. Cette dernière provoque une aération différentielle activant la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène et par conséquent le processus global de la corrosion du CoCrMo. En plus, la diminution de pH induite par les produits de métabolisme altère la stabilité de la couche passive de l'alliage CoCrMo et par la suite sa résistance à la corrosion.
- En parallèle, l'analyse de surface prouve une grande corrélation entre les résultats obtenus. Cette dernière montre que la surface a été exposée à une corrosion localisée en présence de la bactérie *Streptococcus mutans*.
- Une bonne concordance entre les mesures électrochimiques, l'analyse de surface et la mesure des taux des ions relargués dans la solution électrolytique a été mise en évidence et témoigne que l'activité biologique du *Streptococcus mutans* affecte le comportement à la corrosion de l'alliage CoCrMo. Par contre, le taux total des ions métalliques libéré en absence et en présence *Streptococcus mutans* respecte la limite maximale décrite par la norme ISO 22674 (200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semaine}$), donc l'alliage CoCrMo respecte la norme.

Chapitre V :
Évaluation de l'effet des extraits des plantes
médicinales du maroc sur le comportement à la
corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la salive
artificielle

La corrosion des alliages dentaires émet des ions métalliques dans la cavité buccale, qui par la suite entrent en contact avec les cellules et les tissus environnants. Les ions relargués diffusent dans tout le corps et induisent des effets dangereux sur la viabilité et le taux de prolifération des cellules embryonnaires gingivales¹⁴⁵. Pour cette raison, la résistance à la corrosion est un critère indispensable pour choisir un alliage dentaire adéquat.

Dans la cavité buccale, les alliages dentaires pourraient être exposés à différents éléments tels que les produits alimentaires et les produits d'hygiène. C'est pourquoi, nous avons besoin de plus de recherches pour évaluer la biocompatibilité des alliages dentaires en présence de ces différents éléments.

Parmi les espèces recommandées pour le nettoyage de la cavité buccale on cite le Miswak. Cette plante est consommée dans de nombreux pays depuis très longtemps comme brosse à dents naturelle. L'accessibilité, le faible coût, la facilité d'utilisation, les instructions religieuse ou traditionnelle et biologique ou le respect de l'environnement sont des raisons qui rendent le bâton à mâcher avantageux et un très bon choix pour nettoyer les dents. Aussi, le Miswak a été recommandé par l'organisation mondiale de la santé (OMS) en raison de ses bienfaits sur la santé bucco-dentaire. De même, la Réglisse est aussi utilisée comme bâton à mâcher pour nettoyer les dents et la gencive. Une étude, démontre des propriétés antibactériennes des extraits de la Réglisse vis à vis des micro-organismes dentaires⁹⁴. D'autre part, l'écorce de noyer (Souak) puisqu'elle est antiseptique, astringent, anti-inflammatoire, cicatrisant et fongicide, est recommandée comme bains de bouche contre les aphtes et en cas de saignement des gencives⁸³. En revanche, ces trois plantes à savoir le Miswak, la Réglisse et le Souak sont des plantes apportant un grand nombre de bienfaits pour la cavité buccale.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à examiner l'effet de trois plantes médicinales Marocaines à savoir : le Souak (*Juglans regia*) le Miswak (*Salvadora persica*) et la Réglisse (*Glycyrrhiza glabra*) sur la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo, utilisé dans le domaine de dentisterie prothétique, dans le milieu salivaire artificiel Fusayama (SA).

En fait, à notre connaissance, il n'existe aucune recherche publiée concernant l'évaluation de ces trois plantes médicinales Marocaines sur le comportement à la corrosion des alliages dentaires. Pour cela, nous avons fait appel aux méthodes électrochimiques, l'analyse de surface et l'analyse du milieu électrolytique par spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP).

Afin de visualiser l'effet des trois extraits ethanologique étudiés (Miswak, Réglisse et Souak) sur le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo, nous avons étudié un large intervalle de concentration allant de 5 ppm à 2000 ppm de chaque extrait. Après la

visualisation des résultats électrochimiques des essais préliminaires nous avons choisi les gammes de concentrations suivantes :

- Miswak : 10, 100, 500 et 1000 ppm
- Réglisse : 10, 30 et 50 ppm
- Souak : 1000, 1500 et 2000 ppm

V.1. Comportement électrochimique

V.1.1. Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

La **Figure V.1** représente les courbes du potentiel de corrosion de l'alliage NiCrMo avant et après l'ajout des trois extraits: Miswak, Réglisse et Souak dans la SA.

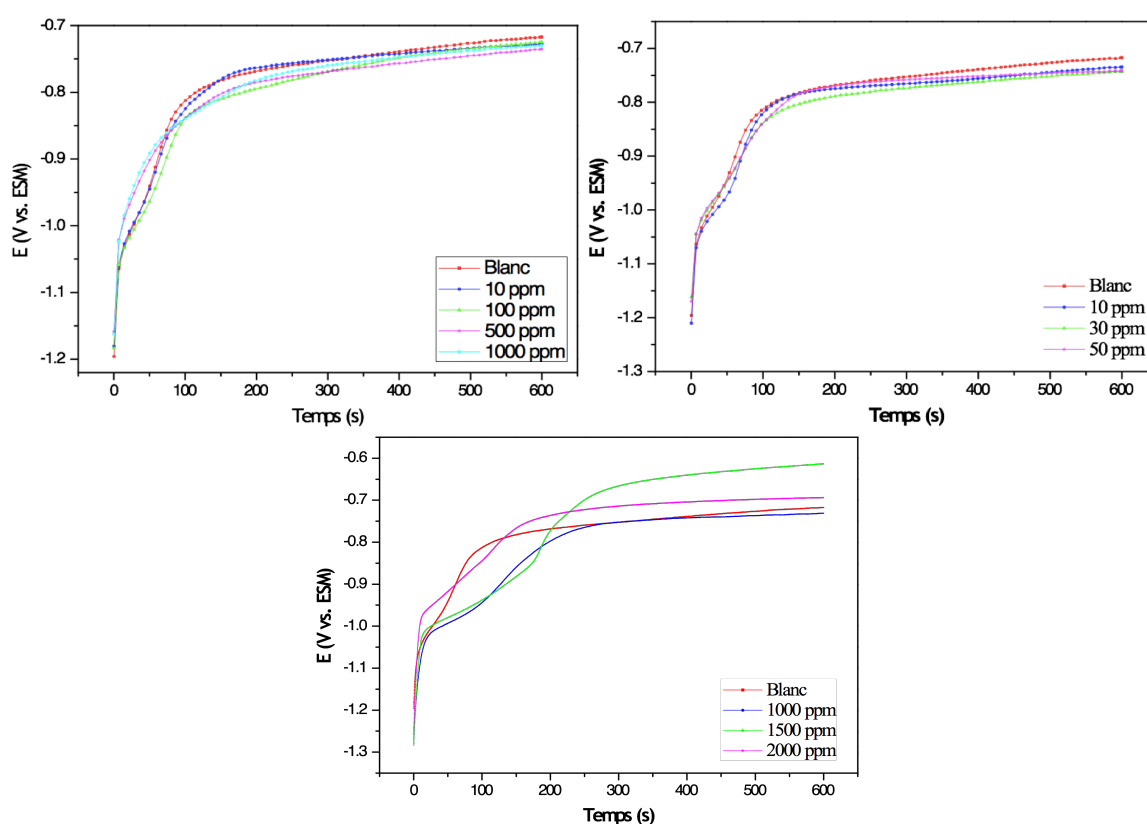


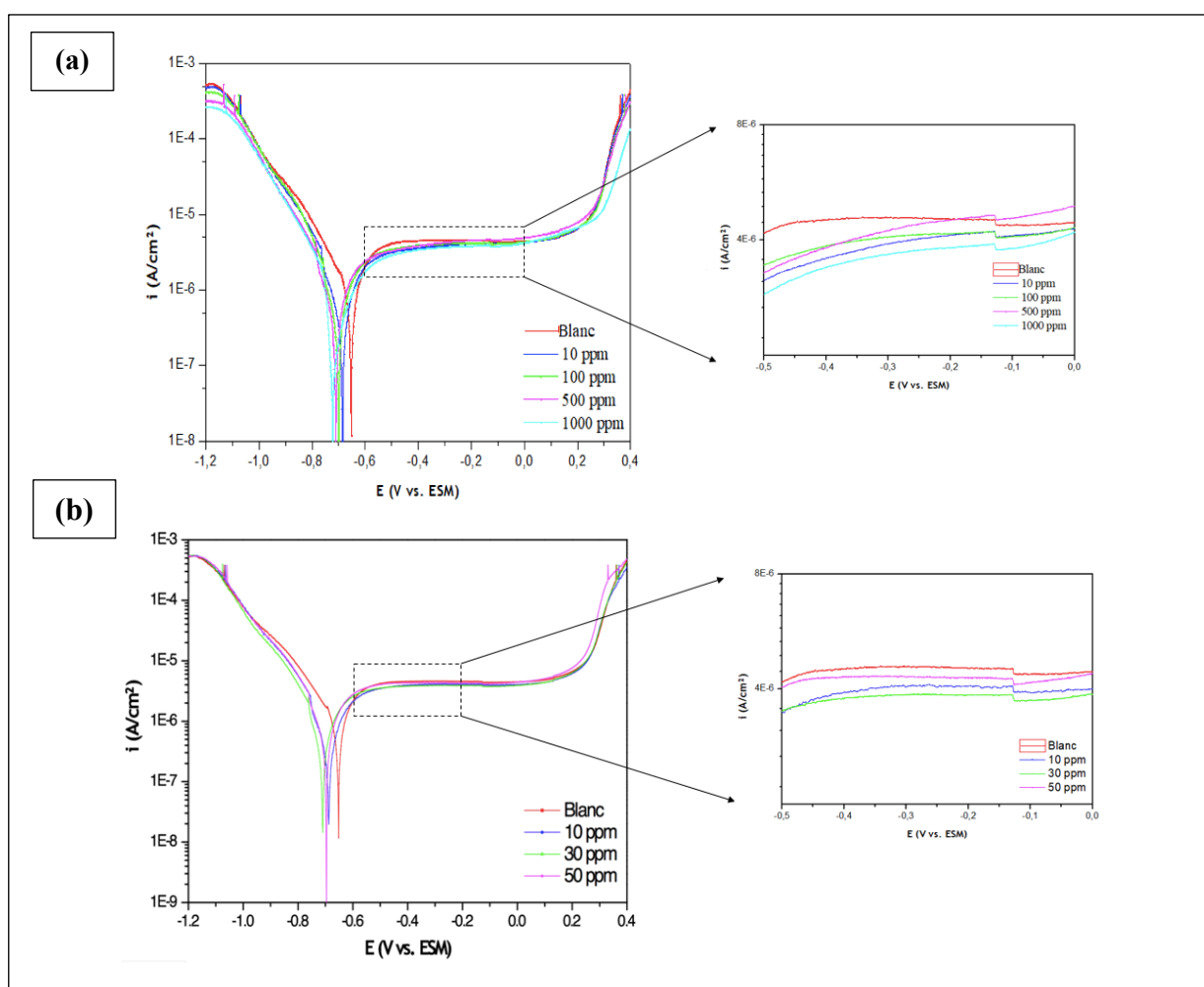
Figure V. 1. Evolutions du potentiel de corrosion de l'alliage NiCrMo dans la SA en absence et présence d'extrait de (a) Miswak (b) Réglisse et (c) Souak à 37±2 °C

En effet, le contact de l'alliage avec la solution se traduit premièrement par une augmentation rapide suivie par une stabilité du potentiel qui indique la formation d'un film passif sur la surface de l'électrode¹⁴⁶. En se basant sur les diagrammes Pourbaix (**Figure I.4**) on peut conclure que cette couche formée à la surface de l'alliage NiCrMo immergé dans la SA pendant 10 min sans et avec addition de différentes concentrations des trois extraits est essentiellement constitué de Cr_2O_3 et MoO_2 ²⁴.

D'autre part, l'allure des courbes $E_{\text{corr}} = f(\text{tps})$ reste inchangeable quelques soient la nature et la concentration des extraits ajoutés. En outre, les valeurs de la stabilité du potentiel de corrosion diminuent légèrement avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de Miswak et de la Réglisse. Ce déplacement du potentiel peut être justifié par l'interaction des deux extraits avec la surface de l'alliage étudiée et les oxydes et les produits de corrosion formés initialement à la surface^{147,148}. En revanche, l'ajout de l'extrait de Souak, surtout la concentration 1500 ppm, déplace le potentiel de corrosion vers une valeur plus noble. Selon la littérature, l'évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques ou anodiques peut indiquer le mode de protection de l'extrait testé¹⁴⁶.

V.1.2. Courbes intensité-potentiel

La **Figure V.2** représente les courbes de polarisation de l'alliage NiCrMo immergé dans la SA à 37 ± 2 °C en absence et en présence de différentes concentrations des extraits de Miswak, Réglisse et Souak.



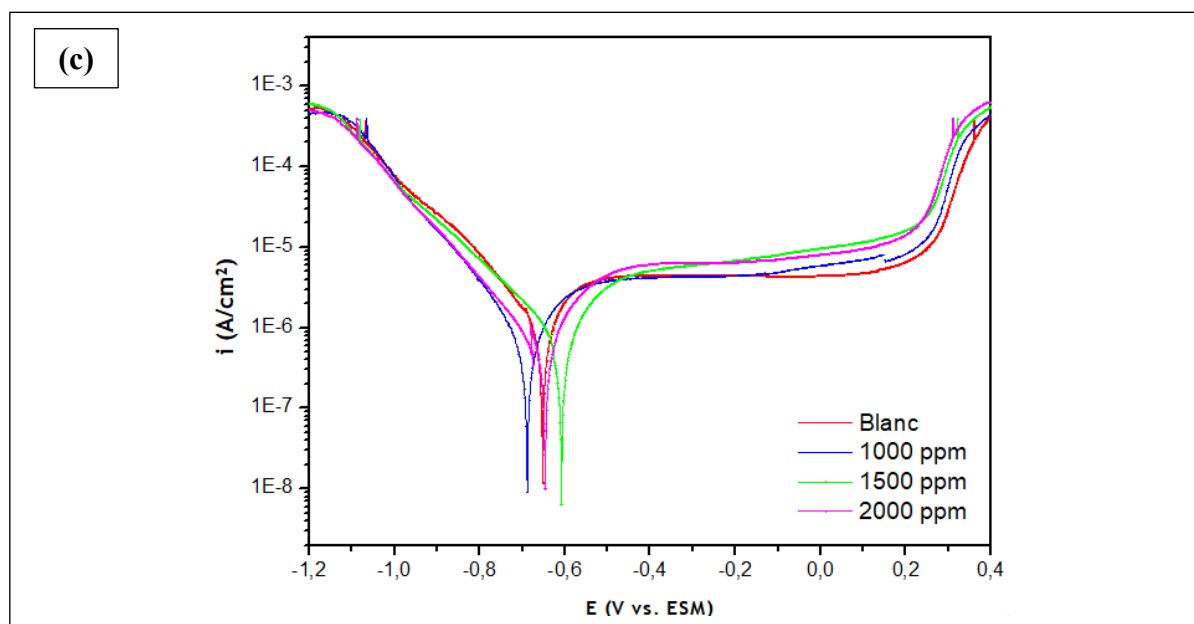


Figure V. 2. Courbes de polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA en absence et présence d'extrait de (a) Miswak, (b) Réglisse et (c) Souak à 37±2 °C

L'examen des courbes de polarisation révèle que la partie cathodique correspond à la réduction des ions H^+ combinées à la réduction de l'oxygène à un pH légèrement acide^{31,59,110}, selon les réactions suivantes :



Le deuxième domaine est caractérisé par l'augmentation de la densité de courant, attribué à l'oxydation de Ni^{110} . Ensuite, nous observons l'apparition d'un palier de passivité, qui s'étend sur un intervalle de potentiel de -500 à 200 mV_{vs. ESM}, indiquant la formation d'une couche passive à la surface de l'alliage NiCrMo. Selon la littérature cette couche est essentiellement constituée d'oxyde de chrome^{17,31}. La dissolution anodique de l'alliage dentaire NiCrMo peut être modélisée comme suit^{113,114}:



Par ailleurs, comme on peut le remarquer, l'allure des courbes ne dépend ni de la nature ni de la concentration des extraits ajoutés. Néanmoins, le calcul des paramètres électrochimiques a été réalisé en utilisant le logiciel EC-Lab. Les résultats obtenus pour les trois extraits sont rassemblés dans les **Tableaux V.1- V.3**.

Ainsi, le pouvoir protecteur de l'extrait a été calculée par la relation qui suit :

$$E_p (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (Eq V. 1)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont, respectivement, la densité de courant de corrosion obtenue en milieu de la SA et en présence d'extrait étudié.

Tableau V. 1. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo en absence et en présence de l'extrait de Miswak

Paramètres	pH à 22 °C	E_{corr} (mV _{vs. ESM})	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	β_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_p (%)
Blanc	5,30	-653	1,21	4,62	176,8	232,1	36,06	-
10 ppm	4,42	-684	0,81	3,99	142,5	227,5	47,03	33
100 ppm	4,48	-701	0,69	4,06	116,2	192,0	45,61	43
500 ppm	4,71	-711	0,32	4,39	79,4	91,4	57,73	74
1000 ppm	4,80	-718	0,19	3,78	46,4	107,8	74,23	84

L'analyse des paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo en présence d'extrait de Miswak indique que la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue, tandis que la résistance de polarisation (R_p) augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait (**Figure V.3**). De même, les valeurs de la densité de courant de passivation (i_p) subissent une légère diminution. En outre, le pouvoir protecteur est maximal pour la concentration de 1000 ppm, il atteint un pourcentage de 84%. D'après ces résultats, on peut conclure que l'extrait de Miswak améliore la résistance de l'alliage dentaire NiCrMo et prévient sa corrosion.

D'autre part, l'ajout de différentes concentrations d'extrait de Miswak déplace le potentiel de corrosion de l'alliage dentaire vers des valeurs légèrement négatives. À cet égard, l'extrait de Miswak présente un comportement d'un inhibiteur de type mixte à prédominance cathodique¹⁴⁹.

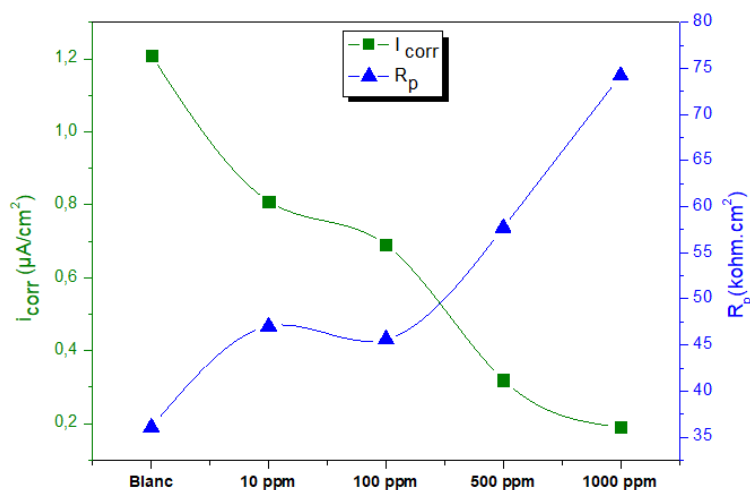


Figure V. 3. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de Miswak

Tableau V. 2. Paramètres de Polarisation de NiCrMo en absence et présence de l'extrait de Réglisse

Paramètres	pH à 22 °C	E_{corr} (mV _{vs.} ESM)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	β_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)	E_P (%)
Blanc	5,30	-653	1,21	4,62	176,8	232,1	36,06	-
10 ppm	5,11	-688	0,83	4,03	132,9	233,8	44,38	31
30 ppm	5,06	-711	0,68	3,71	111,6	185,3	44,53	43
50 ppm	5,14	-696	0,76	4,09	122,8	167,9	40,57	37

Comme on peut le constater, les résultats de polarisation (**Tableau V.2**) révèlent que la présence d'extrait de la Réglisse diminue la densité de courant de corrosion (i_{corr}), alors que la résistance de polarisation (R_p) augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait (**Figure V.10**). Le pouvoir protecteur est maximal pour la concentration 30 ppm de la Réglisse avec un pourcentage de 43 %. Cette valeur montre que l'action protectrice de l'extrait de la Réglisse est moyenne. Cependant, l'ajout des concentrations plus importantes fait augmenter la valeur de la densité de courant de corrosion, mais cette dernière reste inférieure à celles enregistrées dans la solution du blanc.

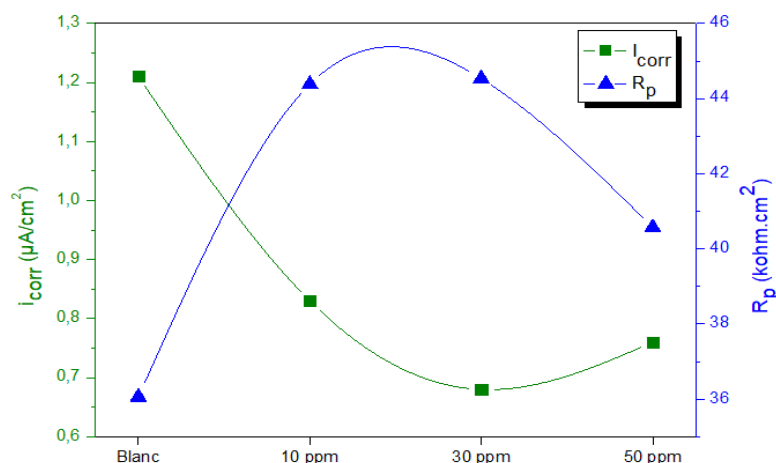


Figure V. 4. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de la Réglisse

Tableau V. 3. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo en absence et présence de différentes concentrations d'extrait de Souak

Paramètres	pH à 22 °C	E_{corr} (mV _{vs.} ESM)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	β_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_P (%)
Blanc	5,30	-653	1,21	4,26	176,8	232,1	36,06	-
1000 ppm	5,12	-692	0,84	4,19	158,8	223,5	48,05	30
1500 ppm	5,02	-605	0,65	6,08	178,3	145,5	53,59	46
2000 ppm	5,10	-648	0,78	6,48	188,6	169,6	49,77	35

L'examen des données de polarisation (**Tableau V.3**) montre que l'ajout de différentes concentrations d'extrait de Souak induit une légère diminution de la densité du courant de corrosion, avec une augmentation au niveau de la résistance de polarisation (**Figure V.16**). La densité de courant de corrosion s'est réduite de $1,21 \mu A/cm^2$, valeur enregistrée dans la solution du blanc, à $0,65 \mu A/cm^2$ en présence de 1500 ppm d'extrait, ce qui correspond à une efficacité protectrice de 46 %. Cette valeur montre que notre extrait présente une capacité protectrice moyenne. Après cette concentration le i_{corr} entame une valeur plus élevée mais toujours inférieure à celles enregistrées dans la solution du blanc.

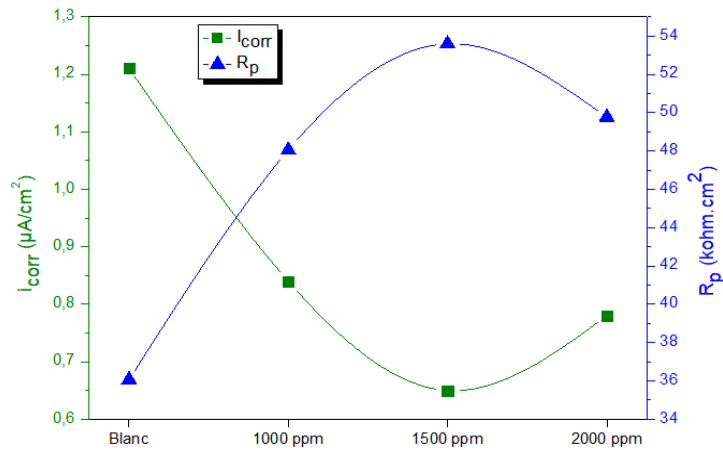


Figure V. 5. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de Souak

Dans l'objectif de comparer les effets des trois extraits Miswak, Réglisse et Souak sur le comportement à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo, la **Figure V.6** schématise la variation de i_{corr} en fonction de la concentration optimale des trois extraits étudiés. L'observation de la courbe (**Figure V.6**) nous permet de constater que la concentration de 1000 ppm d'extrait de Miswak présente la valeur de i_{corr} la plus petite, suivi par la concentration 1500 ppm de Souak et à la fin la concentration de 30 ppm de la Réglisse. Ce résultat indique que la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo dans le milieu électrolytique SA, est mieux renforcée et améliorée par l'extrait de Miswak.

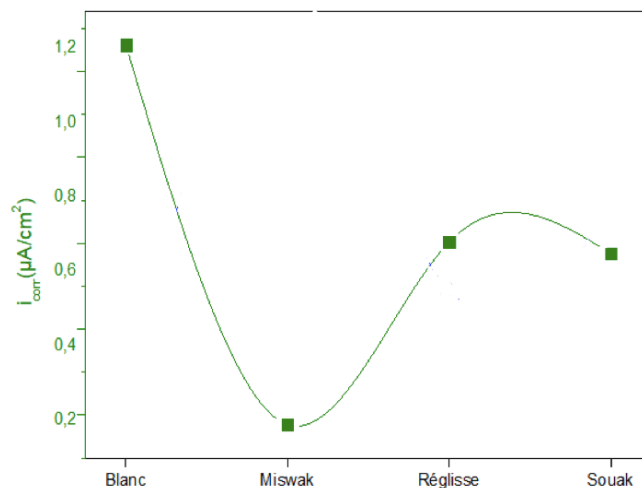


Figure V. 6. Variation de i_{corr} en fonction de la concentration optimale de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)

V.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'adsorption des extraits : Miswak, Réglisse et Souak sur la surface de l'alliage NiCrMo a été également étudiée en utilisant la spectroscopie d'impédance. La technique SIE est considérée comme étant une méthode non destructive permet de mesurer directement la

résistance du matériau, qui crée une barrière à l'électro-dissolution de la surface métallique sous l'effet de la corrosion^{150–152}. Il s'agit d'une mesure quantitative du processus de la dissolution corrosive de la surface métallique.

La **Figure V.7** représente le diagramme de Nyquist de l'alliage NiCrMo immergé dans la SA à 37±2 °C avant et après l'ajout des extraits de Miswak, Réglisse et Souak.

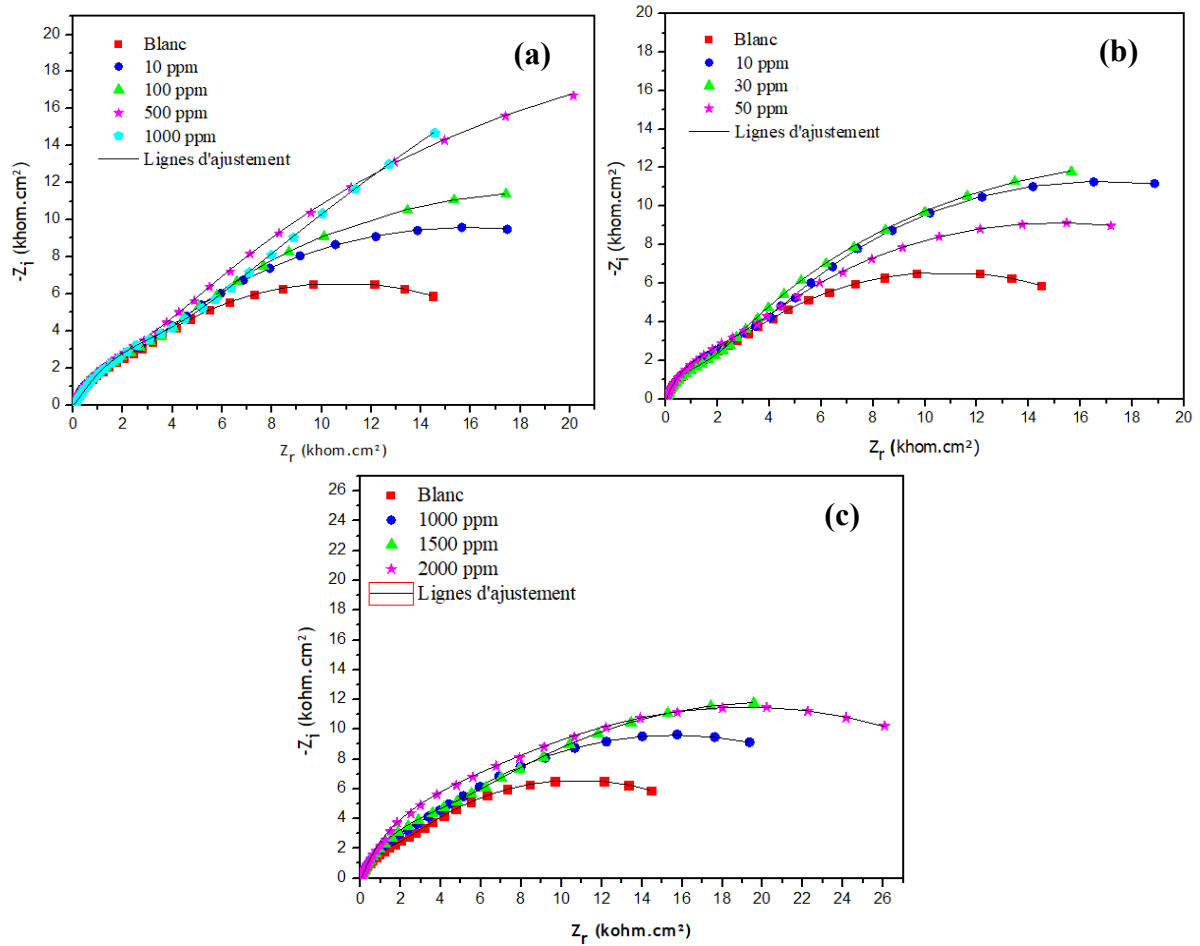


Figure V. 7. Courbes de la SIE (représentation de Nyquist) de l'alliage NiCrMo avant et après l'ajout des extraits de (a) Miswak, (b) Réglisse et (c) Souak

D'après les courbes de la SIE, on remarque que les valeurs d'impédance sont élevées et le comportement capacitif est non idéal, ce qui peut indiquer un caractère passif de l'alliage NiCr^{116,153}. Notons également que le diamètre des spectres d'impédance électrochimique augmente avec un accroissement des concentrations des extraits testés, ce qui peut être expliqué par l'adsorption des molécules des extraits étudiés pour renforcer le film préexistant à la surface de l'électrode^{136,154,155}.

Ainsi, le pouvoir protecteur des extraits a été calculée par la relation qui suit :

$$E_{SIE}(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (Eq V. 2)$$

Où R_p^0 et R_p sont, respectivement, la résistance de polarisation obtenue en milieu de la SA et en présence des extraits testés.

Les paramètres électrochimiques d'impédance (**Tableau V.4-V.6**) caractéristiques du système étudié sont obtenus par simulation des données expérimentales à l'aide du logiciel ZSimpWin, en choisissant le circuit électrique équivalent (CEE) illustré sur la **Figure V.8**.

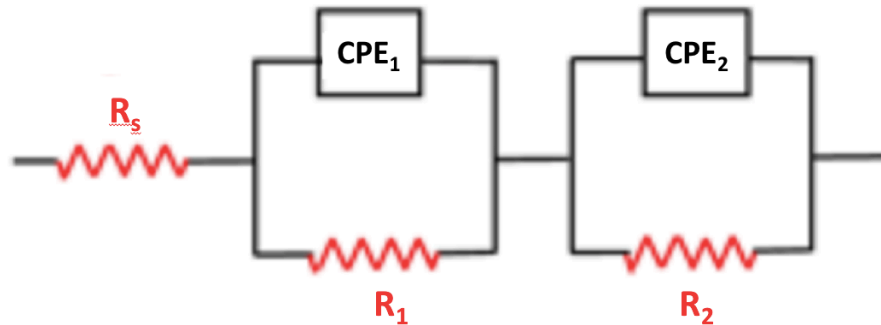


Figure V. 8. Circuit électrique équivalent obtenu de l'alliage NiCrMo en absence et en présence des extraits étudiés

Le CEE obtenu est composé des éléments suivants : (R_s) résistance de la solution, (R_1) la résistance de transfert de charge, (CPE_1) l'élément à phase constante de la double couche, (R_2) la résistance du film passif formé à la surface de l'alliage lors de son immersion dans la SA, (CPE_2) l'élément à phase constante du film protecteur ainsi que le paramètre de déviation « n »¹¹⁷. Par conséquent, la résistance de polarisation (R_p) est assuré par l'addition de la résistance de transfert de charge et la résistance du film ($R_1 + R_2 = R_p$)^{106,115}.

Les diagrammes de Nyquist présentent deux constantes de temps. La première constante de temps, à des fréquences élevées, est liée aux processus de corrosion corrélés à la résistance de transfert de charges, tandis que la deuxième constante de temps, à des fréquences basses, est associée à la présence d'un film protecteur^{17,106,115}.

Tableau V. 4. Paramètres électrochimiques de la SIE de NiCrMo en présence et absence d'extrait de miswak

Paramètres	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_{SIE} (%)
			$10^{-6}Q_1$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_1		$10^{-6}Q_2$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_2		
Blank	34,43	1,502	131,0	0,968	18,47	47,37	0,775	19,97	—
10 ppm	35,71	1,651	145,2	0,998	28,75	35,48	0,747	30,40	34
100 ppm	45,16	1,901	114,0	0,964	35,11	35,76	0,737	37,01	46
500 ppm	38,79	1,638	168,8	0,989	61,58	23,9	0,706	63,22	68
1000 ppm	37,85	1,855	217,2	1,000	141,30	14,22	0,618	143,16	86

L'analyse du **Tableau V.4** montre que les valeurs de R_p augmentent avec l'ajout de l'extrait de Miswak pour atteindre une valeur maximale de 143,16 $k\Omega.cm^2$ à une concentration de 1000 ppm. Tandis que les valeurs mesurées de CPE₂ diminuent avec l'augmentation de la concentration d'extrait ajoutée. Ce résultat indique l'augmentation de l'épaisseur du film protecteur en présence d'extrait de Miswak, puisque la valeur réciproque de CPE₂ ($1/CPE_2$) est directement proportionnelle à l'épaisseur du film passif formé^{106,115}. Ces conclusions prouvent l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo en présence d'extrait de Miswak.

Tableau V. 5. Paramètres d'impédance de l'alliage NiCrMo en absence et présence de l'extrait de Réglisse

Paramètres	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_{SIE} (%)
			$10^{-6}Q_1$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_1		$10^{-6}Q_2$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_2		
Blanc	34,43	1,502	131,0	0,968	18,47	47,37	0,775	19,97	—
10 ppm	46,69	3,598	42,1	0,847	27,04	124,9	0,875	30,64	35
30 ppm	43,47	1,290	84,5	0,915	32,85	59,78	0,777	34,14	42
50 ppm	35,93	1,672	170,0	0,999	27,08	37,4	0,753	28,75	31

Selon les résultats du **Tableau V.5**, la résistance du film augmente avec un accroissement de la concentration en extrait de la Réglisse, ce qui pourrait s'expliquer par l'adsorption des molécules de l'extrait qui renforce la couche d'oxyde préexistante à la surface de l'électrode^{136,154,155}. Les valeurs de R_p augmentent avec l'ajout de l'extrait pour atteindre une valeur maximale de 34,14 $k\Omega.cm^2$ à 30 ppm, offrant une efficacité protectrice moyenne de 42 %, ce qui traduit une légère amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo en présence de 30 ppm d'extrait de la Réglisse. Au-delà de cette concentration, l'efficacité diminue suggérant que la présence de cet extrait à haute concentration rend la surface de l'alliage électrochimiquement active, due à la dissolution de la couche d'oxyde puis la dissolution anodique de l'alliage. D'après la littérature, ce phénomène est due à la complexation des ions métalliques avec les molécules d'extrait à la surface de l'alliage¹⁵⁶.

Tableau V. 6. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage NiCrMo en présence et en absence d'extrait de Souak

Paramètre	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_{SIE} (%)
			$10^{-6}Q_1$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_1		$10^{-6}Q_2$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_2		
Blanc	34,43	1,50	131	0,968	18,47	47,37	0,775	19,97	—
1000 ppm	47,81	2,27	124,4	0,961	27,06	40,61	0,778	29,33	32
1500 ppm	39,30	3,64	98,01	0,935	34,49	41,51	0,757	38,13	48
2000 ppm	50,73	3,16	165,6	1,000	30,47	24,22	0,768	33,63	41

Les paramètres électrochimiques issus des courbes de la SIE (**Tableau V.6**) montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_1) et la résistance du film (R_2) augmentent, alors que les valeurs de CPE₁ et CPE₂ diminuent avec l'ajout de l'extrait de Souak. Ce qui affirme que l'extrait de Souak améliore la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la SA. D'autre part, l'ajout de 1500 ppm d'extrait de Souak fait augmenter la résistance de polarisation de 19,97 $k\Omega.cm^2$, enregistrée dans la SA, à 38,13 $k\Omega.cm^2$, ce qui correspond à un taux protecteur moyenne de 48 %. Au-delà de cette concentration, la valeur de R_p commence à diminuer.

L'impédance mesurée à partir des diagrammes de Nyquist pour les extraits : Miswak, Réglisse et Souak a été principalement attribuée à la présence d'un film protecteur sur la surface de l'alliage étudié. Par ailleurs, la somme des valeurs de la résistance de transfert de charge et

la résistance de film présentait la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo. La **Figure V.9** illustre la variation de la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo, obtenue par modélisation des courbes de la SIE, dans la SA sans at avec l'ajout de la concentration optimale de chaque extrait étudié (Miswak, Réglisse et Souak).

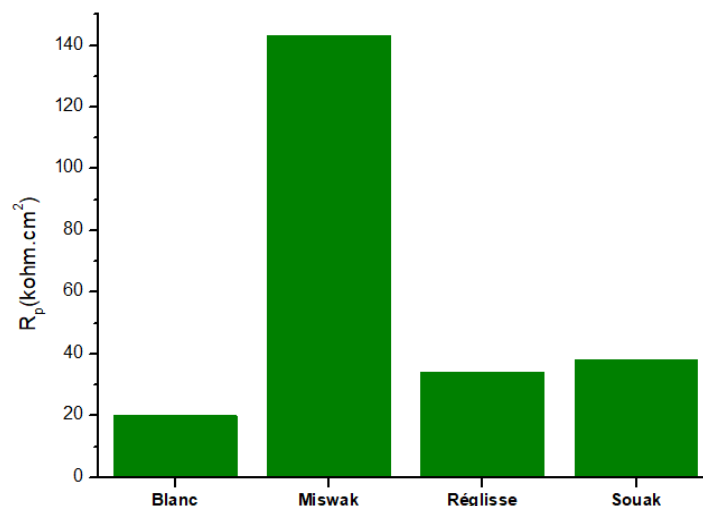


Figure V. 9. Variation de R_p obtenue pour les concentrations optimales de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)

D'après la **Figure V.9** on peut classer les trois extraits selon l'ordre décroissant de la valeur de R_p comme suit : l'extrait de Miswak suivi par l'extrait de Souak et à la fin on trouve l'extrait de la Réglisse. Cette comparaison est en accord avec les résultats obtenus par la technique de polarisation, elle affirme que l'extrait montrant le meilleur comportement à la corrosion de l'alliage NiCrMo dans la SA est le Miswak.

Afin d'évaluer le pouvoir protecteur de ces extraits aromatiques naturels, nous avons tracé la meilleure efficacité protectrice calculée à travers les paramètres de polarisation ($E_p\%$) et celle obtenue selon les paramètres de la SIE ($E_{SIE}\%$) de chaque extrait (**Figure V.10**).

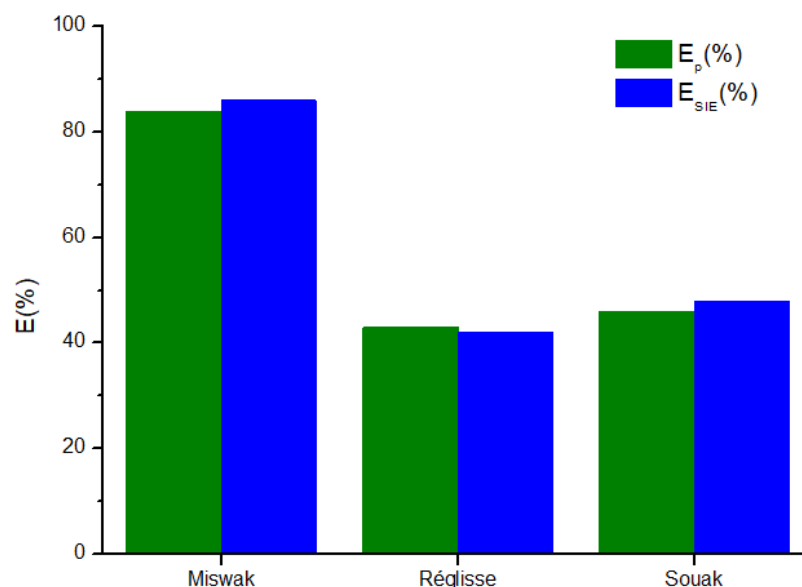


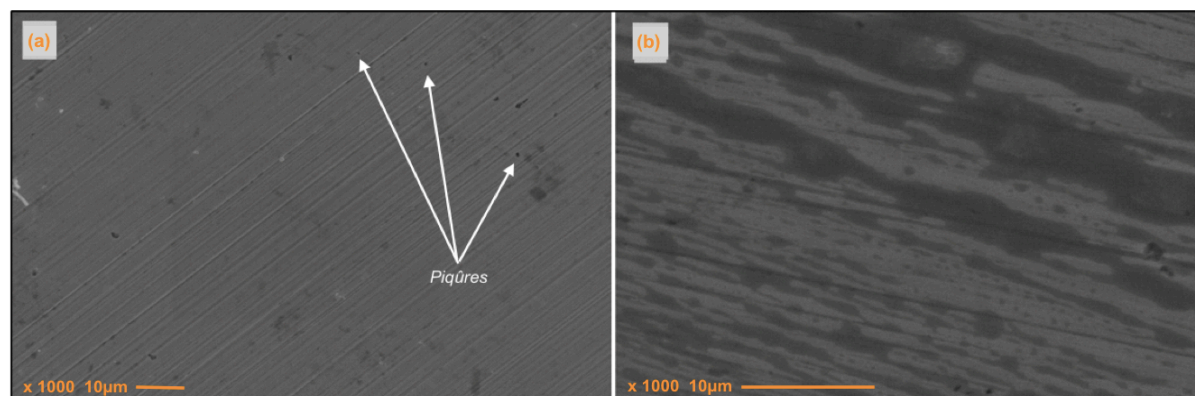
Figure V. 10. Variation de l'efficacité protectrice EP et ESIE des concentrations optimales de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)

D'après la **Figure V.10**, nous constatons qu'il y a un accord en termes de variation entre les efficacités calculées par les deux techniques électrochimiques. D'autre part, chaque extrait naturel marque un maximum en efficacité à une concentration qui diffère d'un extrait à l'autre. Elle est de l'ordre de 87 % pour 1000 ppm de Miswak, 46 % pour 1500 ppm de Souak et 44 % pour 30 ppm de Réglisse. L'extrait naturel marquant un maximum en efficacité protectrice contre la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo est le Miswak.

V.2. Analyses morphologique, compositionnelle et structurale

V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse (EDX)

Les micrographies MEB et les résultats EDX de la surface de l'alliage NiCrMo exposé au milieu SA et après tests de polarisation potentiodynamique en absence et en présence des concentrations optimales de chaque extrait sont respectivement illustrées sur la **Figure V.11** et dans le **Tableaux V.7**.



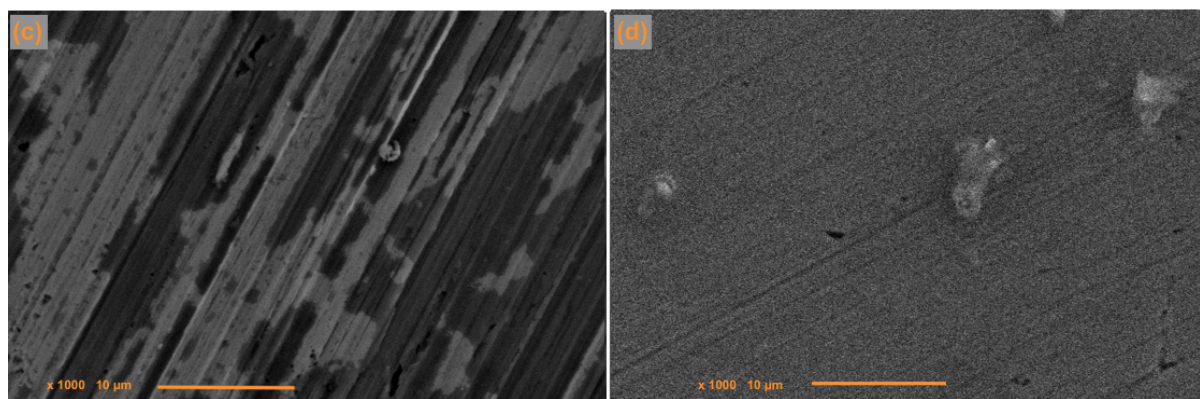


Figure V. 11. Images MEB de la surface de l'alliage NiCrMo, (a) avant et (b) après ajout de 1000 ppm d'extrait de Miswak (c) après ajout de 30 ppm d'extrait de la Réglisse et (d) après ajout de 1500 ppm d'extrait de Souak dans la SA

La micrographie MEB (**Figure V.11.a**) obtenus montre que la surface de l'alliage immergée dans la SA présente un certain nombre de piqûres. Alors que, en présence de 1000 ppm d'extrait de Miswak (**Figure V.11.b**) on remarque que la surface subit moins d'endommagement avec l'apparition d'une couche sur la surface de l'alliage NiCrMo, ce qui est peut-être due à l'adsorption d'extrait de Miswak. Par ailleurs, en présence de 30 ppm d'extrait de la Réglisse (**Figure V.11.c**), on remarque l'apparition des taches sur la surface de l'alliage NiCrMo, ce qui est peut-être due à l'adsorption d'extrait de la Réglisse. De même, la morphologie de l'alliage baigné dans la solution SA contenant l'extrait de Souak (**Figure V.11.d**) a été remarquée avec moins de dommages. Ce résultat est mieux corrélé avec l'action protectrice moyenne de l'extrait testé. Aussi les taches qui apparaissent sur cette image correspondent à l'extrait de Souak adsorbé sur la surface de l'alliage, puisque leurs analyses par EDX montrent qu'elles sont constituées d'un grand pourcentage de C, O et P.

La composition chimique de la surface d'alliage NiCrMo sans et en présence des concentrations optimales de chaque extrait a été investiguée en utilisant l'analyse EDX. La composition massique en pourcentage obtenue est indiquée dans le **Tableau V.7**.

Tableau V. 7. Analyses EDX de la surface du NiCrMo sans et avec l'ajout de 1000 ppm de Miswak

	% massique des éléments														
	Ni	Cr	Mo	O	C	N	Si	Fe	Mn	K	F	Na	Ca	P	S
Blanc	64,98	22,45	9,38	2,04	—	—	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
Miswak	62,88	20,22	9,40	0,05	3,54	0,55	0,72	0,35	0,67	0,18	1,41	—	—	—	—
Réglisse	59,74	20,97	9,8	1,58	6	—	0,8	—	—	—	—	0,78	0,32	—	—
Souak	56,09	18,54	7,26	3,08	11,33	0,24	0,92	—	—	0,18	—	0,11	0,66	0,38	0,23

Les données EDX ont prouvé que la surface de l'électrode est essentiellement composée de Ni, Cr et Mo. L'existence d'oxydes métalliques peut être justifiée par la présence de Ni, Cr et Mo et d'un petit pourcentage d'oxygène à la surface de l'alliage^{140,157}. Selon la littérature, le film passif des alliages à base de NiCrMo est composé par des oxydes Cr_2O_3 , MoO_3 , NiO et d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^{17,31}. En présence des extraits étudiés, le pourcentage en masse de nombreux éléments chimiques a été relativement réduit, notamment ceux du Ni et Cr avec apparition d'autres éléments chimiques telle que des atomes de C, N, F et Mn, issus de l'extrait de Miswak^{67,158}, des éléments de C, S et N, issus d'extrait de Souak¹⁵⁹, et des atomes de C en présence d'extrait de la Réglisse. Ces résultats peuvent être expliqués par l'adsorption des trois extraits étudiés sur la surface de l'alliage NiCrMo¹⁶⁰. L'étude morphologique de la surface de l'alliage dentaire NiCrMo est en corrélation avec les analyses électrochimiques qui prouvent une action protectrice des extraits testés.

V.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été explorée pour déterminer les produits de corrosion et le film formé à la surface de l'alliage NiCrMo en absence et en présence des concentrations optimales de chaque extrait. La **Figure V.12** illustre les diffractogrammes obtenus de l'échantillon dentaire NiCrMo avant et après les essais électrochimiques dans un domaine de 2θ allant de 40° à 100° .

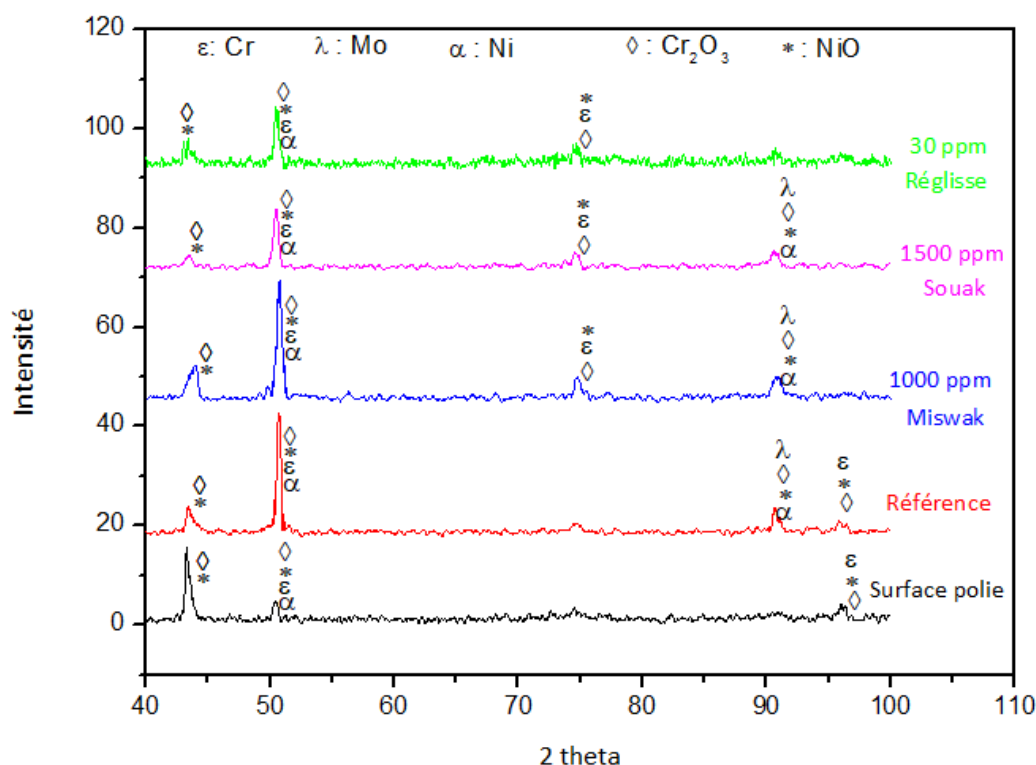


Figure V. 12. Diffractogrammes de l'alliage NiCrMo immergé dans la SA sans et avec l'addition des trois extraits testés

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus ont révélé la présence des phases métalliques et des d'oxydes métalliques. En outre, les principaux composés chimiques de l'alliage étudié sont le nickel, le chrome et le molybdène. Cet alliage présente une structure monophasée cubique.

Une série des pics caractéristiques a été caractérisée à l'aide des fiches standards du Centre International de Données de Diffraction (ICDD). A $2\theta = 50,85^\circ$ et 91° les pics sont corrélés avec la fiche standard de Ni (JCPDS 04-0850), 51° et 75° correspond au Cr (JCPDS 6-694) et 91° est lié au Mo (JCPDS 42-1120). Cependant, Les pics relatif à Cr_2O_3 et à NiO apparaissent à $2\theta = 43,6^\circ$, $50,85^\circ$, 75° , 91° et 96° (JCPDS 38-1479 et JCPDS 22-1189).

L'observation du diffractogramme révèle que la couche formée à la surface de l'alliage NiCrMo poli a nettement changée après immersion dans la SA en absence et en présence des concentrations optimales des trois extraits étudiés. L'intensité du pic à 43° a diminué, alors que les pics aux environs de 51° , 75° et 91° présentent une intensité plus importante pour les solutions sans et avec extrait par rapport à l'alliage poli. En se basant sur les intensités des pics mentionnées dans les fiches standard ICDD, on peut conclure que la couche surfacique de l'alliage poli était essentiellement constitué d'oxyde de chrome, mais après immersion dans les solutions sans et avec extrait la couche est devenue plus riche en oxyde de nickel.

Par ailleurs, en présence des trois extraits, les pics au environ de 51° , 91° et 96° présentent une intensité légèrement faible en comparaison avec la solution de SA (Référence) et l'intensité du pic au environ de 75° a augmentée. Ce résultat est peut-être dû à l'effet protecteur des extraits testés^{161,162}. Ces observations suggèrent la formation d'un film protecteur adsorbé à la surface de l'alliage NiCrMo en présence des extraits de Miswak, de la Réglisse et de Suoak. Ces déductions sont en accord avec ceux des techniques précédentes.

V.3. Spectrométrie d'émission atomique - plasma à couplage inductif (SEA-PCI)

La quantité totale des ions libérés par l'alliage NiCrMo après les essais électrochimiques en absence et en présence de 1000 ppm d'extrait de Miswak, 30 ppm d'extrait de la Réglisse et 1500 ppm d'extrait de Souak a été mesurée en utilisant la technique SEA-PCI. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le **Tableau V.8**.

Tableau V. 8. Analyses par SEA-PCI des ions métalliques relargués par l'alliage NiCrMo dans la SA sans et avec ajout de 1000 ppm de Miswak

	Concentration en mg/L		
	Ni	Cr	Mo
Blanc	0,2625	0,0035	$\leq 0,001$
1000 ppm de Miswak	0,0113	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
30 ppm de la Réglisse	0,1035	0,0255	$\leq 0,001$
1500 ppm de Souak	0,0221	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$

D'après les mesures obtenus par SEA-PCI, nous remarquons que la teneur des ions Mo reste inférieure ou égale à la limite de détection de l'appareille (10^{-3} mg/L) pour tous les milieux testées. De même, en présence de 1000 ppm de Miswak et 1500 ppm de Souak, la teneur en ions Cr relarguée est aussi inférieure à la limite de détection. En outre, la quantité des ions Ni libérée par l'alliage NiCrMo, dans la SA sans et avec ajout des extraits, est plus importante en comparaison avec celle du Cr et Mo, Ce résultat peut être justifié par la raison que le Ni est l'élément de base constituant l'alliage NiCrMo, il présente 66% de la composition chimique total de l'alliage¹¹². D'autre part, la quantité totale des ions libérés par l'alliage NiCrMo est plus élevée dans la SA qu'en présence des concentrations optimales des trois extraits (**Figure V.13**). D'après ces résultats on peut conclure que les extraits de Miswak, de la Réglisse et de Souak réduisent la quantité des ions relargués par l'alliage NiCrMo dans la SA. D'un autre côté, l'ajout de 30 ppm d'extrait de Réglisse fait augmenter la teneur des ions Cr libérés dans la solution de la SA. À cet égard, on peut suggérer que l'extrait de Réglisse inhibe la dissolution de Ni par rapport au Cr. Ce comportement est probablement la raison de la faible efficacité protectrice obtenue (43 %) par cet extrait.

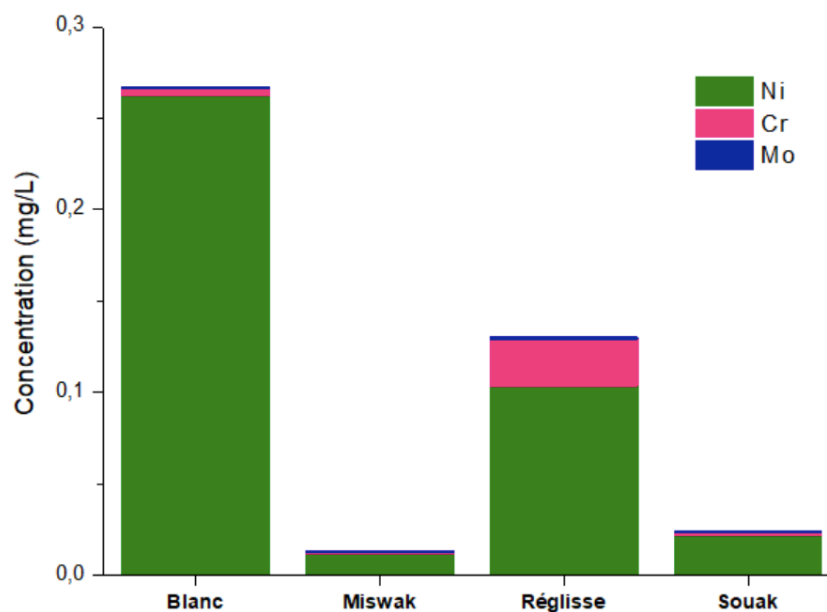


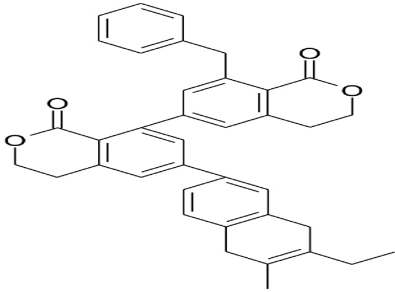
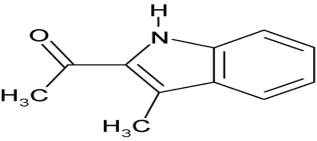
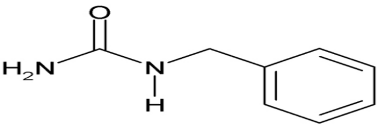
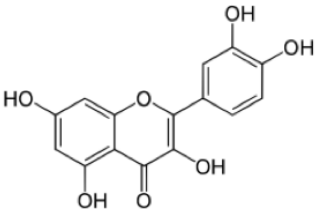
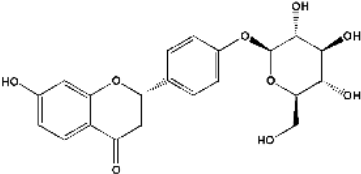
Figure V. 13. Mesure des ions libérés par l'alliage NiCrMo dans la SA sans et avec ajout de la concentration optimale de chaque extrait

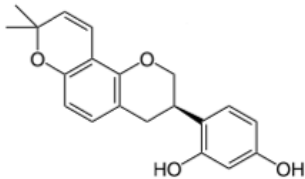
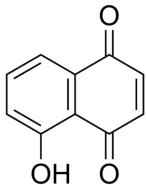
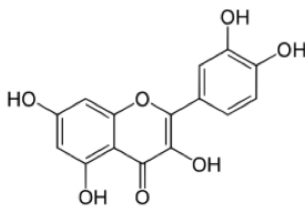
L'analyse de l'histogramme (**Figure V.13**) démontre que l'extrait présentant la teneur la plus faible en ion libérés dans la solution SA est le Miswak suivi par le Souak et dernièrement la Réglisse. La technique SEA-PCI est en bon cohérence avec celles qui précèdent.

D'après cette étude comparative, on peut conclure que les trois extraits améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la solution de la salive artificielle Fusayama. Mais c'est surtout l'extrait du Miswak (concentration de 1000 ppm) qui présente un effet protecteur important contre la dégradation de l'alliage étudié.

Ces résultats peuvent être dus au renforcement de la couche protectrice par l'adsorption des molécules actives contenues dans ces extraits étudiés^{163,164}. Les molécules actives les plus abondantes dans les extraits testés sont présentées dans le **Tableau V.9**. Le phénomène d'adsorption peut être assuré par des interactions entre la couche d'oxyde, formée sur la surface de l'alliage NiCrMo, et les groupements fonctionnels des molécules actives de chaque extrait^{163,164}. Il a été confirmé par la littérature que les extraits éthanoliques de Miswak, Réglisse et Souak contiennent une variété de composants organiques, tels que les alcaloïdes, les glycosides, les flavonoïdes, les stérols et les tanins¹⁶⁵⁻¹⁶⁷. Cependant, ces molécules peuvent se physisorber ou se chimisorber sur l'oxyde de l'alliage et induire un effet protecteur en formant une barrière entre la surface de l'alliage et l'électrolyte agressif.

Tableau V. 9. Molécules actives abondantes des extraits de Miswak, Réglisse et Souak

	Stricture chimique	Famille du constituant chimique
Miswak	Salvadorine : 	Alcaloïde
	Salvadoricine : 	Alcaloïde
	Benzylurée : 	Benzylamide
	Quercétine : 	Flavonoïdes
Réglisse	Liquiritoside : 	Flavonoïdes

	Glabridine : 	Flavonoïdes
Souak	Juglone : 	Alcaloïde
	Quercétine : 	Flavonoïdes

V.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'effet de trois extraits éthanoliques des plantes médicinales d'origine du Maroc, utilisées pour le nettoyage de la cavité buccale, vis-à-vis de la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la SA. L'effet de différentes concentrations de chaque extrait a été envisagé. Les résultats récupérés de cette étude témoignent la sécurité de l'utilisation des extraits éthanoliques du Miswak, du Souak et de la Réglisse pour les patients portant ce genre d'alliage dentaire. La détermination des paramètres électrochimiques et l'analyse de la surface de l'alliage NiCrMo ont démontré un effet protecteur induit par les trois extraits Miswak, Souak et Réglisse, à des concentrations définies. En addition, l'analyse de la solution électrolytique confirme que l'ajout des trois extraits fait diminuer le taux global des ions métalliques libérés par l'alliage NiCrMo. Cependant, l'extrait de Réglisse inhibe la dissolution de Ni et stimule la dissolution de Cr. Ce comportement est probablement la raison pour laquelle l'extrait de la Réglisse marque l'efficacité protectrice la plus petite en comparaison avec les deux autres extraits étudiés.

Chapitre VI :

Effet de Miswak, Réglisse et Souak du Maroc
macérés dans la salive artificielle sur la résistance à
la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo

L'insertion de cette partie avait pour objectif de tester l'effet du macérât de 0,5 g de la poudre de chaque plante médicinale étudiées préalablement (Miswak, Réglisse et Souak) dans 50 ml de la SA. Le choix de cette concentration a été proposé afin de simuler les conditions réelles, puisque les recherches bibliographiques n'ont pas permis de proposer et fixer une dose journalière de chaque plante utilisée pour l'hygiène buccale.

Cette idée d'étudier les macérâts des trois plantes est survenue comme un réflexe puisque les extraits éthanoliques de chaque plante vont avoir une composition plus riche en composés chimiques. En fait, les extraits naturels sont surtout utilisés dans la composition des produits d'hygiène bucco-dentaire industriels (e.g. bain de bouche, dentifrice...). Alors que, cette partie est ajoutée pour simuler l'usage d'une plante naturelle telle qu'elle est, pendant son utilisation comme instrument traditionnel de nettoyage de la cavité buccale (e.g. bâtonnet frotte-dents, infusion de plante...).

Dans ce cadre, nous avons examiné l'effet des macérâts des trois plantes médicinales (Réglisse, Souak et Miswak) dans la SA sur la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire à base de NiCrMo.

VI.1 Analyses électrochimiques

VI.1.1. Courbes potentiométriques

Le comportement électrochimique de l'alliage dentaire à base de NiCrMo a été étudié au moyen de la potentiométrie, dans la solution de SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak. Chaque macérât fait l'objet d'une analyse séparée. Les courbes potentiel/temps sont présentées sur la **Figure VI.1**.

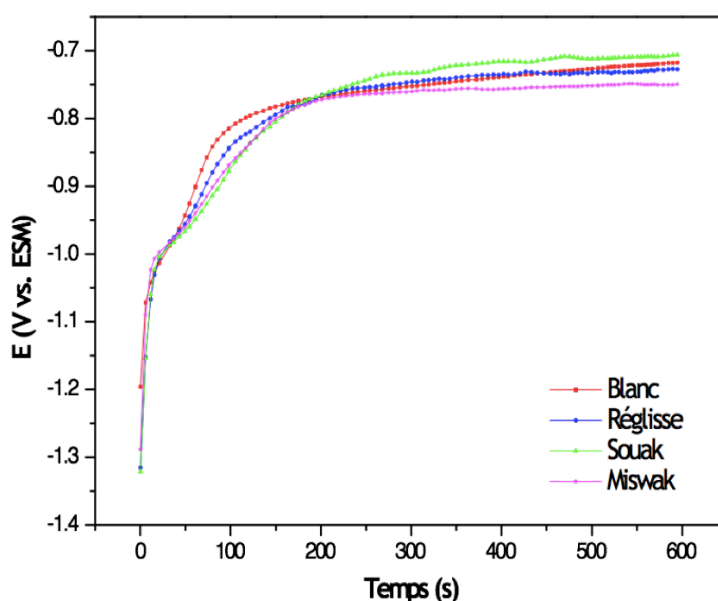


Figure VI. 1. Courbes potentiométriques de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37±2 °C

La lecture de l'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage NiCrMo en fonction du temps dans la SA et les macérâts révèlent qu'il y a formation d'une couche protectrice traduite par l'évolution du potentiel vers des valeurs plus positives avec le temps d'immersion, suivie d'une stabilisation du potentiel après un temps de 200 s. De plus, la valeur de stabilité du potentiel de corrosion dépend étroitement de la nature du macérât ajouté. Le E_{corr} du macérât de Réglisse et Miswak sont décalés vers des valeurs légèrement cathodique, ce qui est peut-être due à l'interaction des molécules des macérâts avec la surface de l'alliage étudié et les produits de corrosion formés initialement à la surface^{147,148}. Tandis que le Souak s'est stabilisé à une valeur plus proche de celle mesurée dans la SA.

VI.1.2. Courbes de polarisation

La **Figure VI.2** montre les courbes de polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37 ± 2 °C. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues sont regroupées dans le **Tableau VI.1**.

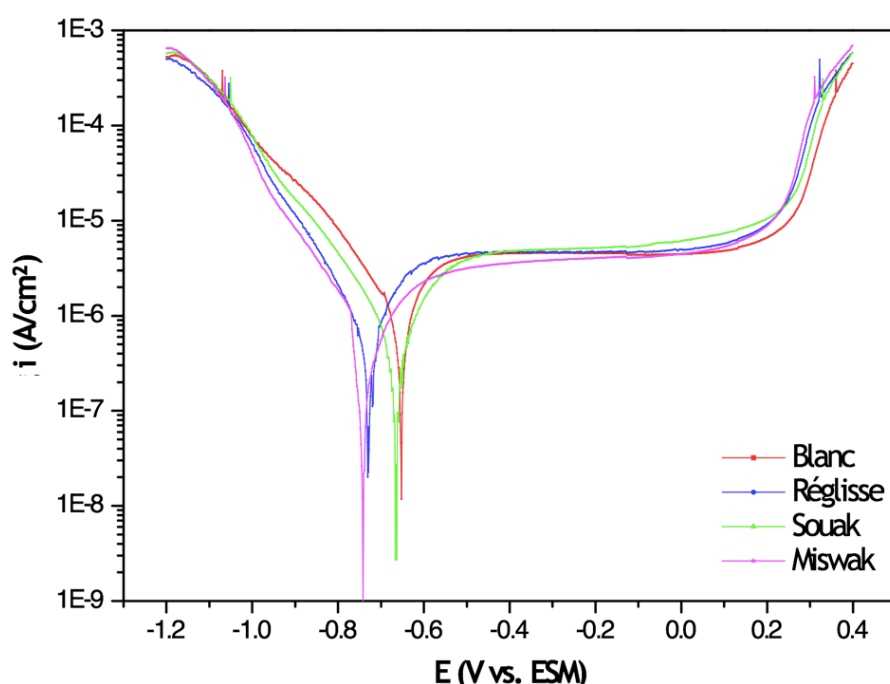


Figure VI. 2. Courbes de Polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37 ± 2 °C

Selon les courbes de la **Figure VI.2**, on peut conclure que, quel que soit la nature du macérât étudié, on assiste à un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs cathodiques. En plus, il apparaît que le courant cathodique a été affecté et diminue pour les trois macérâts.

La branche cathodique des courbes est contrôlée par le mécanisme de transfert de charge¹⁰⁹, elle correspond à la réduction des ions H^+ combinées à la réduction de

l'oxygène^{31,59,110}. Alors que dans la partie anodique, on a apparition d'une dissolution de l'alliage étudié, traduite par l'augmentation du courant anodique, suivie par une stabilité du courant qui conduit à l'apparition d'un plateau qui résulte de la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'électrode composé principalement de Cr_2O_3 ¹⁷. Le domaine de passivation s'étale sur un intervalle de -500 à 100 mV_{vs. ESM} pour les solutions testées.

Tableau VI. 1. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérât étudiés à 37±2 ° C

Paramètres	pH à 22 °C	E_{ocp} (mV _{vs.} ESM)	E_{corr} (mV _{vs.} ESM)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	β_a (mV.dec ⁻¹)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	E_p (%)
Blanc	5,30	-717	-653	1,21	4,62	176,8	232,1	36,06	-
Régliasse	5,34	-727	-726	0,89	4,70	145,5	178,5	39,16	26
Souak	5,24	-706	-666	1,33	4,74	171,2	208,2	30,72	—
Miswak	5,58	-750	-743	0,54	3,91	119,2	221,4	62,38	55

La valeur de i_{corr} est remarquablement réduite quand l'alliage NiCrMo était émergé dans les macérâts du Miswak et Régliasse. En outre, le macérât du Miswak a prouvé le meilleur effet protecteur puisqu'il a diminué la densité de courant de corrosion de 1,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 0,54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mesurée dans la SA. Cette diminution de i_{corr} a été accompagnée d'une diminution légère de i_p et une amélioration de R_p marquant un maximum de 62,38 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$. Aussi, on peut juger que le macérât du Miswak se comporte comme un inhibiteur cathodique puisque le changement de valeur de E_{corr} est égale à 90 mV (plus grand que 85 mV)¹⁶⁸. Alors que le macérât de la Régliasse présente un comportement protecteur de type mixte à prédominance cathodique¹⁴⁹. Cependant, le macérât du Souak fait augmenter la valeur de i_{corr} de 1,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 1,33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mesuré dans la SA. Aussi, il révèle la valeur la plus inférieure de R_p .

En effet, Les résultats de polarisation montrent que l'action protectrice des deux macérâts Miswak et Régliasse est respectivement de 55% et 26 ce qui correspond à une efficacité protectrice moyenne pour le macérât du Miswak et faible pour le macérât de la Régliasse, tandis que le macérât du Souak présente un effet légèrement corrosif.

VI.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La **Figure VI.3** expose les diagrammes d'impédance de l'alliage dentaire NiCrMo obtenus au potentiel d'abandon dans la SA et les macérâts de Régliasse, Souak et Miswak à 37±2

°C. Les paramètres électrochimiques d'impédance (**Tableau VI.2**) sont interprétés en utilisant le même CEE présenté auparavant sur la **Figure V.5**.

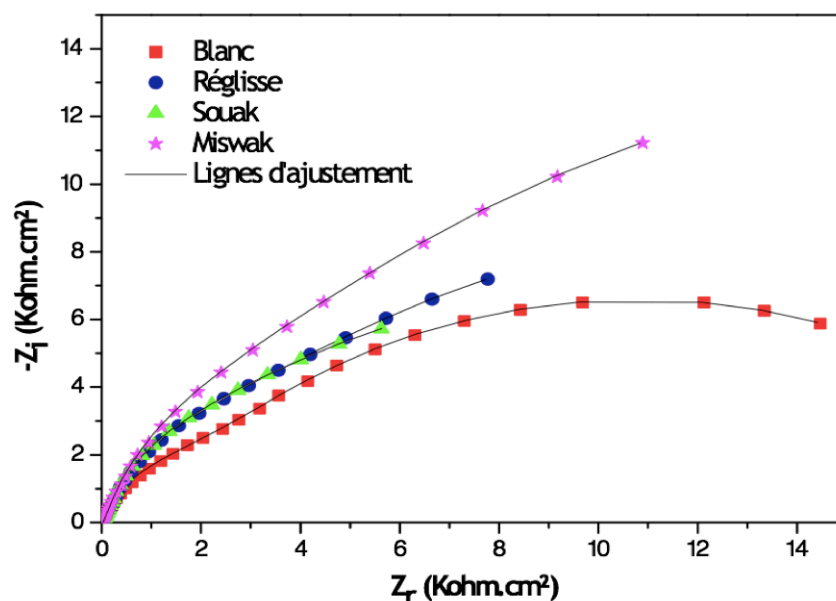


Figure VI. 3. Représentation de Nyquist de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37±2 °C

Les courbes d'impédance illustrent des boucles non parfaites qui reflètent un comportement capacitif de l'alliage NiCrMo en absence et en présence des macérâts étudiés. Aussi, on peut conclure que le diamètre des boucles diffère selon le type du macérât testé. Pour bien identifier l'effet de chaque macérât, on a eu recours à une simulation des données expérimentales à l'aide du logiciel ZSimp, qui a conduit à adopter le CEE représentés sur la **Figure V.5**. Ce dernier démontre que les diagrammes d'impédance sont composés de deux boucles capacitives chevauchées : une boucle apparaît dans les hautes fréquences, liée au mécanisme de transfert de charge suivie par une autre boucle à basses fréquences, attribuée à la formation d'un film protecteur^{17,106,115}.

Tableau VI. 2. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérâts à 37±2 °C

Paramètres	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₁		R_2 ($k\Omega.cm^2$)	CPE ₂		R_p ($k\Omega.cm^2$)	E_{SIE} (%)
			$10^{-6}Q_1$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_1		$10^{-6}Q_2$ ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^n$)	n_2		
Blanc	34,43	1,50	131,0	0,968	18,47	47,37	0,775	19,97	—
Réglisse	39,58	1,96	184,6	1,000	23,8	34,86	0,783	25,76	22
Souak	33,92	1,79	169,1	1,000	17,87	36,02	0,817	19,66	—
Miswak	31,91	2,22	185,6	0,978	35,82	33,44	0,810	38,04	48

Conformément aux résultats obtenus (**Tableau VI.2**), la résistance de transfert de charge de l'alliage étudié est relativement faible en comparaison avec celle du film protecteur. Donc, les demi-cercles observés dans les graphiques de Nyquist (**Figure VI.3**) ont été principalement attribués à la présence d'un film protecteur à la surface de l'alliage dentaire NiCrMo¹⁷. Par ailleurs, la résistance à la corrosion R_p de l'alliage NiCrMo a été calculée par addition des valeurs de la résistance de transfert de charge et la résistance de film (R_1+R_2).

Suivant les paramètres d'impédance obtenus (**Tableau VI.2**), la valeur de R_p des deux macérâts Réglisse et Miswak a augmenté et la valeur de CPE₂ a diminué en comparaison avec celle enregistrée dans la SA. Ces résultats nous amènent à suggérer l'adsorption accompagné d'un accroissement de l'épaisseur de la couche protectrice formée à la surface de l'alliage NiCrMo¹⁰⁶. Par contre, la valeur de R_p mesurée dans la solution de macérât du Souak est presque égale à celle enregistrée dans la SA. Par conséquent, le meilleur pourvoir protecteur a été prouvé par le macérât du Miswak en présentant une efficacité protectrice moyenne de 48 % suivi par le macérât de la Réglisse qui présente une efficacité protectrice faible de 22 %.

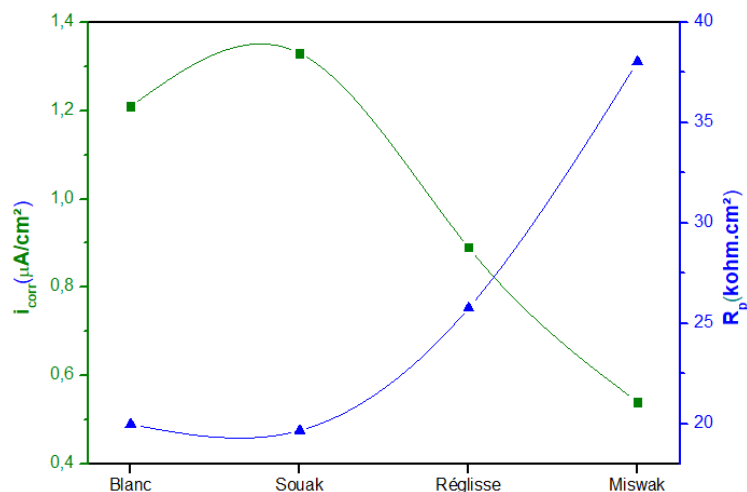


Figure VI. 4. Variation de i_{corr} et R_p de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérâts étudiés

Les résultats d'impédance confirment d'avantage ceux recueillis par la polarisation potentiodynamique (**Figure VI.4**), en affirmant ainsi que le macérât du Miswak accordé un pouvoir protecteur moyen, alors que le macérât de Réglisse présente un effet protecteur médiocre, et à la fin le macérât du Souak qui révèle un effet corrosif mineur a neutre de l'alliage NiCrMo.

VI.2. Analyse de surface

La **Figure VI.5** montre les images de microscopie optique de l'alliage NiCrMo obtenue après test de polarisation électrochimique dans la SA et les macérâts de Miswak, Réglisse et Souak.

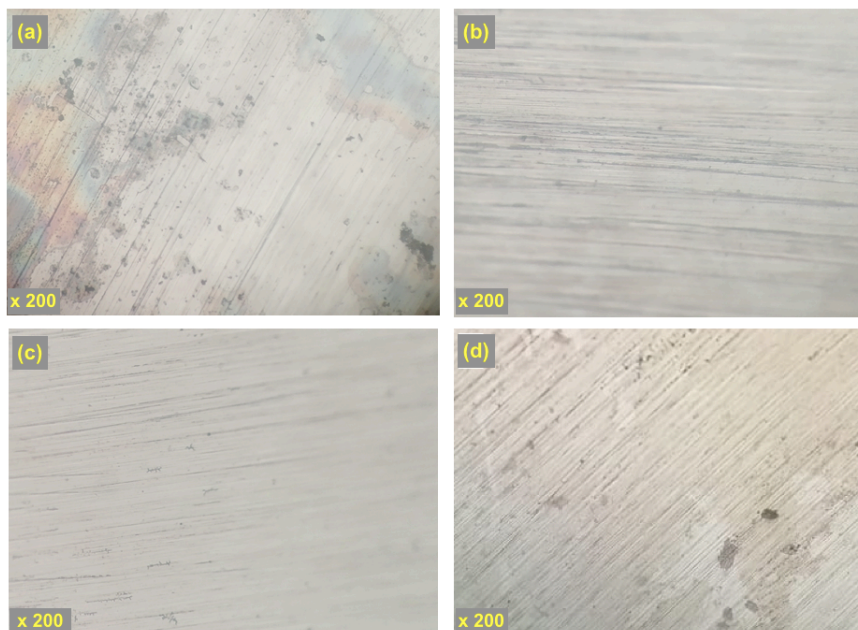


Figure VI. 5. Micrographies de la surface de l'alliage NiCrMo par microscope optique (Grossissement x200), après polarisation potentiodynamique dans (a) la SA (Référence) et les macérâts de (b) Miswak, (c) Réglisse et (d) Souak

La **Figure VI.5** démontre que la surface de l'alliage NiCrMo immergée dans les macérâts de Miswak et Réglisse subi moins de dégradation en comparaison avec l'alliage immergé dans la solution de référence et le macérât du Souak. Ce comportement peut être dû à l'adsorption des molécules actives contenus dans les macérâts du Miswak et de la Réglisse, qui freinent légèrement la dégradation en formant une barrière entre la surface de l'alliage et l'électrolyte agressif^{163,164}. Par contre, les molécules actives du macérât de Souak, probablement, n'ont pas pu être adsorbées sur la surface de l'alliage NiCrMo, ce qui mène à un comportement vis-à-vis de la corrosion semblable à celui en solution de la SA.

VI.3. Conclusion

Aux vues des résultats des techniques électrochimiques et analyses de surface, on peut conclure que le macérât de 0,5 g de la poudre de chaque plante dans la solution de la SA prouve un effet protecteur contre la corrosion de l'alliage NiCrMo pour les deux plantes : Réglisse et Miswak. L'évaluation des résultats a permis de classer les deux plantes selon le pouvoir protecteur le plus important. Ce dernier a été attribué au macérât du Miswak. Alors que le macérât du Souak révèle un comportement légèrement accélérateur à neutre vis-à-vis de la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo.

A la fin, on peut conclure que l'utilisation de Miswak, Réglisse et Souak comme moyen traditionnel de nettoyage de la cavité buccale ne présente pas un danger vis-à-vis de la corrosion pour les porteurs de prothèses dentaires réalisées par cet alliage à base de NiCrMo.

Conclusion générale et perspectives

L'environnement oral est considéré comme un milieu agressif et propice du phénomène de la corrosion. En effet, les alliages dentaires doivent être biocompatibles, et ils doivent posséder une bonne résistance à la corrosion dans les différentes conditions de la cavité buccale.

Dans cette optique, le présent travail a pour objet d'étudier l'effet de la bactérie orale *Streptococcus mutans* et d'examiner l'effet des plantes médicinales recommandées pour maintenir l'hygiène buccale, sur le comportement électrochimique des alliages dentaires CoCrMo et NiCrMo. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre diverses techniques électrochimiques et des analyses de surface afin d'étudier le phénomène de la corrosion.

En premier lieu, nous avons comparé le comportement à la corrosion des deux alliages dentaires à base de NiCrMo et CoCrMo dans la salive artificielle Fusayama. Dans cette étude, nous avons conclu que l'alliage NiCrMo présente une valeur légèrement plus élevée de R_p et une faible valeur de i_{corr} , ce qui indique que ce dernier présente une résistance à la corrosion améliorée par rapport à l'alliage CoCrMo. Ce comportement pourrait être lié à la composition chimique des alliages étudiés où le film passif devient plus défectueux pour l'alliage CoCrMo, puisqu'il contient seulement 5,5 % de Mo alors que l'alliage NiCrMo en comprend 9 %.

En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'effet de la bactérie orale *S. mutans* sur la résistance à la corrosion d'alliage dentaire CoCrMo. La mesure de différents paramètres électrochimiques montre que la résistance à la corrosion de l'alliage CoCrMo a été affaiblie en présence de la bactérie *Streptococcus mutans*. Cette dernière provoque une aération différentielle activant la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène et par conséquent le processus global de la corrosion du CoCrMo. En plus, la diminution du pH induite par les produits du métabolisme altère la stabilité de la couche passive de l'alliage CoCrMo et par la suite sa résistance à la corrosion. En parallèle, l'analyse de surface prouve que la surface a été exposée à une corrosion localisée en présence de la bactérie *Streptococcus mutans*. En addition, la mesure des taux des ions relargués dans la solution électrolytique, témoigne que l'activité biologique du *Streptococcus mutans* affecte le comportement à la corrosion de l'alliage CoCrMo et conduit à une augmentation en taux des ions libérés dans la solution.

En revanche, le but de la troisième partie de ce travail est d'examiner l'effet des extraits éthanoliques des trois plantes médicinales d'origine du Maroc, à savoir : le Miswak, la Réglisse et le Souak, sur la résistance à la corrosion de l'alliages dentaires NiCrMo. L'effet de différentes concentrations de chaque extrait a été testé et évalué. Les résultats obtenus de cette étude

témoignent la sécurité de l'utilisation d'extrait éthanolique du Miswak, du Souak et de la Réglisse pour les patients portant ce genre d'alliage dentaire étudié. La détermination des paramètres électrochimiques et l'analyse de la surface de l'alliage NiCrMo ont démontré un effet protecteur des trois extraits Miswak, Souak et Réglisse, à des concentrations bien définies. Chaque extrait marque un maximum en efficacité à une concentration qui diffère d'un extrait à l'autre. Elle est de l'ordre de 87 % pour une concentration de 1000 ppm de Miswak, 46 % pour 1500 ppm de Souak et 44 % pour une concentration de 30 ppm de Réglisse. En addition, les analyses MEB/EDX et DRX suggèrent l'adsorption des trois extraits étudiés sur la surface de l'alliage NiCrMo. Aussi, l'analyse de la solution électrolytique confirme que l'ajout des trois extraits diminue le taux des ions métalliques libérés par l'alliage NiCrMo. D'après cette étude nous pouvons conclure que les trois extraits améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo dans la solution de la salive artificielle Fusayama, mais c'est surtout l'extrait du Miswak (concentration de 1000 ppm) qui apporte une action protectrice importante.

Pour finir, nous avons testé l'effet des macérâts de Miswak, Réglisse et Souak, dans la salive artificielle Fusayama, sur la résistance à la corrosion de l'alliage NiCrMo. Les mesures électrochimiques et l'analyse de surface ont indiqué que le macérât de 0,5 g de la poudre de Réglisse et Miswak dans la solution de la SA prouve un effet protecteur contre la corrosion d'alliage NiCrMo. L'évaluation des résultats a permis de classer les deux plantes selon le pouvoir protecteur le plus important. Ce dernier a été attribué au macérât du Miswak. Alors que le macérât du Souak révèle un comportement légèrement accélérateur à neutre contre la corrosion de l'alliage dentaire NiCrMo. À la fin, nous pouvons conclure que l'utilisation de Miswak, Réglisse et Souak comme moyen traditionnel de nettoyage de la cavité buccale ne présente pas un danger vis-à-vis de la corrosion pour les gens porteurs de prothèse dentaire réalisée à base de NiCrMo.

Nous pouvons prévoir une suite prospective des recherches développées au cours de ce travail, principalement nous envisageant étudié le comportement électrochimique de l'alliage NiCrMo en présence de la bactérie *Streptococcus mutans* et d'étudié l'effet des trois plantes (Miswaak, Souak et Réglisse) sur le comportement à la corrosion de l'alliage CoCrMo.

Aussi, nous envisageant approfondir l'étude par la valorisation des trois plantes d'origine du Maroc (Miswaak, Souak et Réglisse) par l'identification phytochimique des molécules actives de leurs extraits et macérâts, en utilisant la méthode d'analyses LC-MS/MS ou GC-MS/MS.

En outre, afin de mieux comprendre les différentes interactions entre les alliages dentaires et les milieux d'étude, il serait intéressant d'explicitier et identifier les produits formés à base d'oxydes et hydroxydes constituant la couche passive par la réalisation des analyses de surface plus approfondies.

D'autre part, le Maroc connaît une grande diversification au niveau des plantes aromatiques et médicinales d'où, l'évaluation d'autres plantes recommandées pour l'hygiène buccale serait un axe de recherche à développer, ce qui permettra de garantir la sécurité d'utilisation de ces espèces naturelles pour les porteurs de prothèse dentaire.

Références bibliographiques

- (1) Wataha, J. C. Biocompatibility of Dental Casting Alloys: A Review. *J. Prosthet. Dent.* 2000, 83, 223–234.
- (2) Al Subari, R.; Abdulwali, N.; Bellaouchou, A.; Guenbour, A.; Bachir, A.; Merzouk, N. Influence of Chlorhexidine Mouthwashes on Corrosion Resistance of Ni-Cr Dental Casting Alloys. *J. Int. Dent. Med. Res.* 2012, 5, 67–72.
- (3) Mansouri, N. Contribution a l'étude Du Comportement Mécanique Des Protheses Dentaires Totales Es, Thèse, université de Batna Hadj Lakhder, Batna, 2009.
- (4) Ogolnik, R., Vignon, M., Taïeb. F. Prothèse fixée: principes et pratique. Manuels d'odontostomatologie; Masson: Paris Milan Barcelone, 1993.
- (5) Sharma, N.; Charles, C. H.; Lynch, M. C.; Qaqish, J.; Mc Guire, J. A.; Galustians, J. G.; Kumar, L. D. Adjunctive Benefit of an Essential Oil-Containing Mouthrinse in Reducing Plaque and Gingivitis in Patients Who Brush and Floss Regularly: A Six-Month Study. *J. Am. Dent. Assoc.* 2004, 135, 496–504.
- (6) Roach, M. Base Metal Alloys Used for Dental Restorations and Implants. *Dent. Clin. North Am.* 2007, 51, 603–627.
- (7) Guenbour, A.; Ben bachir, A. Etude du mecanisme de passivite d'aciers 17-13 a teneur variable en molybdene dans des solutions d'acide phosphorique a 30% en P₂O₅. In *Passivity of Metals and Semiconductors*; ed. Froment, M. Elsevier. 1983, 625–630.
- (8) Burdairon, G. Abrege de biomateriaux dentaires. Paris : Masson, 1990.
- (9) Meyer, J. M.; Degrange, M. Alliages nickel-chrome et cobalt-chrome pour la prothèse dentaire. *Ency Med Chir Stomatol. Odontol. Tech.* Paris. 1992.
- (10) Skinner, E. W.; Phillips, R. W. Science des matériaux dentaires. J. Prêlat, 1971.
- (11) Gregoire, G.; Grosogeat, B.; Millet, P.; Rocher, P. Alliages dentaires, 2010.
- (12) Helsen, J. A.; Breme, H. J. Metals as Biomaterials. 1998.
- (13) O'Brien, W. J. Dental Materials and Their Selection. 3rd Ed. Quintessence Pub. Co: Chicago, 2002.
- (14) Matsuzaka, K.; Yoshinari, M.; Shimono, M.; Inoue, T. Effects of Multigrooved Surfaces on Osteoblast-like Cells in Vitro: Scanning Electron Microscopic Observation and MRNA Expression of Osteopontin and Osteocalcin. *J. Biomed. Mater. Res.* 2004, 68A, 227–234.
- (15) House, K.; Sernetz, F.; Dymock, D.; Sandy, J. R.; Ireland, A. J. Corrosion of Orthodontic Appliances-Should We Care? *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. Off. Publ. Am. Assoc. Orthod. Its Const. Soc. Am. Board Orthod.* 2008, 133, 584–592.
- (16) Bumgardner, J. D.; Lucas, L. C. Surface Analysis of Nickel-Chromium Dental Alloys. *Dent. Mater.* 1993, 9, 252–259.
- (17) Huang, H.-H. Surface Characterization of Passive Film on NiCr-Based Dental Casting Alloys. *Biomaterials.* 2003, 24, 1575–1582.
- (18) Saji, V. S.; Choe, H.-C. Electrochemical Behavior of Co-Cr and Ni-Cr Dental Cast Alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009, 19, 785–790.
- (19) Bellaouchou, A.; Guenbour, A.; Benbachir, A. Corrosion Behavior of Stainless Steel in Phosphoric Acid Polluted by Sulfide Ions. *Corrosion.* 1993, 49, 656–662.

- (20) Al Subari, R.; Bellaouchou, A.; Guenbour, A.; Merzouk, N. Influence of Temperature and PH on Corrosion Behavior of Ni-Cr and Co-Cr Dental Alloys. *J. Int. Dent. Med. Res.* 2013, 6, 9–14.
- (21) Zhang, S.; Qiu, J.; Ren, Y.; Yu, W.; Zhang, F.; Liu, X. Reciprocal Interaction between Dental Alloy Biocorrosion and *Streptococcus mutans* Virulent Gene Expression. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2016, 27, 1-11.
- (22) Guenbour, A.; Hajji, M.-A.; Jallouli, E. M.; Bachir, A. B. Study of Corrosion–Erosion Behaviour of Stainless Alloys in Industrial Phosphoric Acid Medium. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, 2362–2366.
- (23) Scully, J. C. *The Fundamentals of Corrosion*. 3rd edition.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; New York, 1990.
- (24) Parsons, R. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1967, 13, 471.
- (25) Rochaix C. *Électrochimie: thermodynamique, cinétique*. Nathan: Paris, 1996.
- (26) Bilhan, H.; Bilgin, T.; Cakir, A. F.; Yuksel, B.; Von Fraunhofer, J. A. The Effect of Mucine, IgA, Urea, and Lysozyme on the Corrosion Behavior of Various Non-Precious Dental Alloys and Pure Titanium in Artificial Saliva. *J. Biomater. Appl.* 2007, 22, 197–221.
- (27) Takii, Y.; Takoh, K.; Miyake, T.; Matsue, T. Characterization of Local Respiratory Activity of PC12 Neuronal Cell by Scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochimica Acta*. 2003, 48, 3381–3385.
- (28) Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*; Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne, 1993.
- (29) Lenander-Lumikari, M.; Loimaranta, V. Saliva and Dental Caries. *Adv. Dent. Res.* 2000, 14, 40–47.
- (30) Hernández-Castañeda, A. A.; Aranzazu-Moya, G. C.; Mora, G. M.; Queluz, D. de P. Chemical Salivary Composition and Its Relationship with Periodontal Disease and Dental Calculus. *Braz. J. Oral Sci.* 2015, 14, 159–165.
- (31) Banu, A.; Radovici, O.; Marcu, M. Electrochemical Behavior of Corroding Ni-Cr Dental Alloy In artificial saliva. *Roum. Biotechnol. Lett.* 2004, 9, 1603-1608.
- (32) Moslehifard, E.; Moslehifard, M.; Ghasemzadeh, S.; Nasirpour, F. Corrosion Behavior of a Nickel-Base Dental Casting Alloy in Artificial Saliva Studied by Weight Loss and Polarization Techniques. *Front. Dent.* 2019, 16, 13.
- (33) Wataha, J. C.; Lockwood, P. E. Release of Elements from Dental Casting Alloys into Cell-Culture Medium over 10 Months. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* 1998, 14, 158–163.
- (34) Al Subari, R. *Etude de l'influence Du Khat et Des Bains de Bouche Sur l'état de Surface Des Alliages de Protheses Dentaires*, Thèse, Université Mohamed V, Rabat, 2014.
- (35) Oh, K.-T.; Choo, S.-U.; Kim, K.-M.; Kim, K.-N. A Stainless Steel Bracket for Orthodontic Application. *Eur. J. Orthod.* 2005, 27, 237–244.
- (36) Schiff, N.; Dalard, F.; Lissac, M.; Morgon, L.; Grosgeat, B. Corrosion Resistance of Three Orthodontic Brackets: A Comparative Study of Three Fluoride Mouthwashes. *Eur. J. Orthod.* 2005, 27, 541–549.
- (37) Li, X.; Wang, J.; Han, E.; Ke, W. Influence of Fluoride and Chloride on Corrosion

- Behavior of NiTi Orthodontic Wires. *Acta Biomater.* 2007, 3, 807–815.
- (38) Kao, C.-T.; Ding, S.-J.; He, H.; Chou, M. Y.; Huang, T.-H. Cytotoxicity of Orthodontic Wire Corroded in Fluoride Solution in Vitro. *Angle Orthod.* 2007, 77, 349–354.
 - (39) Leung, V. W.-H.; Darvell, B. W. Artificial Salivas for in Vitro Studies of Dental Materials. *J. Dent.* 1997, 25, 475–484.
 - (40) Darvell, B. W. The Development of an Artificial Saliva for in Vitro Amalgam Corrosion Studies. *J. Oral Rehabil.* 1978, 5, 41–49.
 - (41) Marek, M. The Corrosion of Dental Materials. In *Treatise on Materials Science and Technology*. Elsevier, 1983, 23, 331–394.
 - (42) Gal, J. Y.; Fovet, Y.; Adib-Yadzi, M. About a Synthetic Saliva for in Vitro Studies. *Talanta.* 2001, 53, 1103–1115.
 - (43) Fusayama, T.; Katayori, T.; Nomoto, S. Corrosion of Gold and Amalgam Placed in Contact with Each Other. *J. Dent. Res.* 1963, 42, 1183–1197.
 - (44) Sourdout, A. La corrosion du titane en milieu buccal, Thèse, Université Henri Poincaré - Nancy 1, Faculté D'odontologie, France, 2007.
 - (45) Paster, B. J.; Olsen, I.; Aas, J. A.; Dewhirst, F. E. The Breadth of Bacterial Diversity in the Human Periodontal Pocket and Other Oral Sites. *Periodontol.* 2006, 42, 80–87.
 - (46) Aas, J. A.; Paster, B. J.; Stokes, L. N.; Olsen, I.; Dewhirst, F. E. Defining the Normal Bacterial Flora of the Oral Cavity. *J. Clin. Microbiol.* 2005, 43, 5721–5732.
 - (47) Souza, J. C. M.; Ponthiaux, P.; Henriques, M.; Oliveira, R.; Teughels, W.; Celis, J.-P.; Rocha, L. A. Corrosion Behaviour of Titanium in the Presence of *Streptococcus mutans*. *J. Dent.* 2013, 41, 528–534.
 - (48) Laurent, F.; Grosogeat, B.; Reclaru, L.; Dalard, F.; Lissac, M. Comparison of Corrosion Behaviour in Presence of Oral Bacteria. *Biomaterials.* 2001, 22, 2273–2282.
 - (49) Chang, J.-C.; Oshida, Y.; Gregory, R. L.; Andres, C. J.; Barco, T. M.; Brown, D. T. Electrochemical Study on Microbiology-Related Corrosion of Metallic Dental Materials. *Bio-Med. Mater. Eng.* 2003, 13, 281–295.
 - (50) Morris, H. F.; Manz, M.; Stoffer, W.; Weir, D. Casting Alloys: The Materials and “the Clinical Effects.” *Adv. Dent. Res.* 1992, 6, 28–31.
 - (51) Pourbaix, M. Electrochemical Corrosion of Metallic Biomaterials. *Biomaterials.* 1984, 5, 122–134.
 - (52) Brune, D. Metal Release from Dental Biomaterials. *Biomaterials.* 1986, 7, 163–175.
 - (53) Sarkar, N. K.; Greener, E. H. In Vitro Corrosion Resistance of New Dental Alloys. *Biomater. Med. Devices Artif. Organs.* 1973, 1, 121–129.
 - (54) Mezger, P. R. Corrosion Behaviour of Dental Casting Alloys: Some Palladium-Containing Alloy Developments. Thesis, Catholic University of Nijmegen, 1989.
 - (55) Yfantis, C.; Yfantis, D.; Anastassopoulou, J.; Theophanides, T. Analytical and Electrochemical Evaluation of the in Vitro Corrosion Behavior of Nickel-Chrome and Cobalt-Chrome Casting Alloys for Metal-Ceramic Restorations. *Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent.* 2007, 15, 33–40.
 - (56) Geis-Gerstorfer, J.; Weber, H. In Vitro Corrosion Behavior of Four Ni-Cr Dental Alloys in Lactic Acid and Sodium Chloride Solutions. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* 1987, 3, 289–295.

- (57) Geis-Gerstorfer, J.; Pässler, K. Studies on the Influence of BE Content on the Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Ni-25Cr-10Mo Alloys. *Dent. Mater.* 1993, 9, 177–181.
- (58) Gil, F. J.; Sánchez, L. A.; Espías, A.; Planell, J. A. In Vitro Corrosion Behaviour and Metallic Ion Release of Different Prosthodontic Alloys. *Int. Dent. J.* 1999, 49, 361–367.
- (59) Wylie, C. M.; Shelton, R. M.; Fleming, G. J. P.; Davenport, A. J. Corrosion of Nickel-Based Dental Casting Alloys. *Dent. Mater.* 2007, 23, 714–723.
- (60) Liu, Y.; Chen, B. In Vivo Corrosion of CoCrMo Alloy and Biological Responses: A Review. *Mater. Technol.* 2018, 33, 127–134.
- (61) Fennane, M.; Ibn Tattou, M. *Flore Pratique Du Maroc : Manuel de Détermination Des Plantes Vasculaires*; Institut scientifique. Rabat, Vol. 2, 1999.
- (62) Stewart, J. L.; Brandis, D. *The Forest Flora of North-West and Central India a Handbook of the Indigenous Trees and Shrubs of Those Countries*. W.H. Allen & Co. London, 1874.
- (63) Janot, C. *Intérêt clinique de l'usage des bâtonnets frotte-dents : analyse physique et chimique de bois en provenance du Burkina Faso*. Thèse, Université de Lorraine, 2013.
- (64) Chaurasia, A.; Patil, R.; Nagar, A. Miswak in Oral Cavity. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* 2013, 3, 98–101.
- (65) Almas, K. The Effect of *Salvadora Persica* Extract (Miswak) and Chlorhexidine Gluconate on Human Dentin: A SEM Study. *J. Contemp. Dent. Pract.* 2002, 3, 27–35.
- (66) Almas, K.; Skaug, N.; Ahmad, I. An in vitro antimicrobial comparison of miswak extract with commercially available non-alcohol mouthrinses. *Int J Dent Hyg.* 2005, 3, 18-24.
- (67) Dymock, W.; Warden, C. J. H.; Hooper, D. *Pharmacographia Indica :A History of the Principal Drugs of Vegetable Origin, Met with in British India*. 3 vols, London and Bombay, 1893.
- (68) Almas, K.; Al-Lafi, T. R. The Natural Toothbrush. *World Health Forum.* 1995, 16, 206–210.
- (69) Al-Bagieh, N. H.; Idowu, A.; Salako, N. O. Effect of Aqueous Extract of Miswak on the in Vitro Growth of *Candida Albicans*. *Microbios.* 1994, 80, 107–113.
- (70) Sadhan, R. I. A.; Almas, K. Miswak (Chewing Stick): A Cultural And Scientific Heritage. *Saudi Dent J.* 1999, 11, 80-88.
- (71) Dutta, S.; Shaikh, A. The Active Chemical Constituent And Biological Activity of *Salvadora Persica* (Miswak). *Int. J. Curr. Pharm. Rev. Res.* 2012, 3, 1-14, .
- (72) Sasidharan, S.; Chen, Y.; Saravanan, D.; Sundram, K. M.; Yoga Latha, L. Extraction, Isolation and Characterization of Bioactive Compounds from Plants' Extracts. *Afr. J. Tradit. Complement. Altern. Med.* 2010, 8, 1–10.
- (73) Akhtar, J.; Siddique, K. M.; Bi, S.; Mujeeb, M. A Review on Phytochemical and Pharmacological Investigations of Miswak (*Salvadora Persica* Linn). *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2011, 3, 113–117.
- (74) Al-Bayati, F. A.; Sulaiman, K. D. In Vitro Antimicrobial Activity of *Salvadora Persica* L. Extracts Against Some Isolated Oral Pathogens in Iraq. *Turk J Biol.* 2008, 32, 57–62.
- (75) Sofrata, A. H.; Claesson, R. L. K.; Lingström, P. K.; Gustafsson, A. K. Strong

- Antibacterial Effect of Miswak Against Oral Microorganisms Associated With Periodontitis and Caries. *J. Periodontol.* 2008, 79, 1474–1479.
- (76) Gallais, A.; Bannerot, H. Amélioration des espèces végétales cultivées, objectifs et critères de sélection, INRA.; Paris, 1992.
- (77) Maire, R. A. Flore de l'Afrique Du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara. P. Lechevalier. 16 vols, Paris, 1952.
- (78) Manchester, S. The Fossil History of the Juglandaceae. *Monogr. Syst. Bot. Mo. Bot. Gard.* 1987, 21, 1–137.
- (79) Gawlik-Dziki, U.; Durak, A.; Pecio, Ł.; Kowalska, I. Nutraceutical Potential of Tinctures from Fruits, Green Husks, and Leaves of *Juglans Regia* L. *Scientific World Journal.* 2014, 2014, 10.
- (80) Fukuda, T.; Ito, H.; Yoshida, T. Antioxidative Polyphenols from Walnuts (*Juglans Regia* L.). *Phytochemistry.* 2003, 63, 795–801.
- (81) Chisholm, A.; Mc Auley, K.; Mann, J.; Williams, S.; Skeaff, M. Cholesterol Lowering Effects of Nuts Compared with a Canola Oil Enriched Cereal of Similar Fat Composition. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* 2005, 15, 284–292.
- (82) Ahmad, H.; Khan, I.; Wahid, A. Antiglycation and Antioxidation Properties of *Juglans Regia* and *Calendula Officinalis*: Possible Role in Reducing Diabetic Complications and Slowing down Ageing. *J. Tradit. Chin. Med.* 2012, 32, 411–414.
- (83) Lamendin, H.; Tramini, P. Plantes médicinales bucco-dentaires du Languedoc-Roussillon. Rapport, Faculté de Pharmacie de Montpellier, 2010.
- (84) Alkhawajah, A. M. Studies on the Antimicrobial Activity of *Juglans Regia*. *Am. J. Chin. Med.* 1997, 25, 175–180.
- (85) Martínez, M. L.; Labuckas, D. O.; Lamarque, A. L.; Maestri, D. M. Walnut (*Juglans Regia* L.): Genetic Resources, Chemistry, by-Products. *J. Sci. Food Agric.* 2010, 90, 1959–1967.
- (86) Fournier, P. Dictionnaire Des Plantes Médicinales et Vénéneuses de France. Omnibus: Paris, 2010.
- (87) Wichtl, M.; Anton, R.; Bernard, M. Plantes thérapeutiques: tradition, pratique officinale, science et thérapeutique; Tec & Doc: Paris, 2003.
- (88) Botineau, M.; Pelt, J. M. Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs. Lavoisier: Paris, 2010.
- (89) Guignard, J. L. Botanique : Les Familles de Plantes. Elsevier Masson. Issy-les-Moulineaux, 2012.
- (90) Lhervois, T. Thomas Lhervois - La Réglisse : Plante Antique et Plante d'avenir ?. Thèse, Université de Poitiers, UFR Médecine et Pharmacie, 2016.
- (91) Chandrasekaran, C. V.; Deepak, H. B.; Thiyagarajan, P.; Kathiresan, S.; Sangli, G. K.; Deepak, M.; Agarwal, A. Dual Inhibitory Effect of *Glycyrrhiza Glabra* (GutGard™) on COX and LOX Products. *Phytomedicine Int. J. Phytother. Phytopharm.* 2011, 18, 278–284.
- (92) Dhingra, D.; Sharma, A. Antidepressant-like Activity of *Glycyrrhiza Glabra* L. in Mouse Models of Immobility Tests. *Prog. Neuropsychopharmacol. Biol. Psychiatry.* 2006, 30, 449–454.
- (93) Haraguchi, H.; Ishikawa, H.; Mizutani, K.; Tamura, Y.; Kinoshita, T. Antioxidative and

- Superoxide Scavenging Activities of Retrochalcones in *Glycyrrhiza Inflata*. *Bioorg. Med. Chem.* 1998, 6, 339–347.
- (94) Ajagannanavar, S. L.; Battur, H.; Shamarao, S.; Sivakumar, V.; Patil, P. U.; Shanavas, P. Effect of Aqueous and Alcoholic Licorice (*Glycyrrhiza Glabra*) Root Extract against *Streptococcus Mutans* and *Lactobacillus Acidophilus* in Comparison to Chlorhexidine: An in Vitro Study. *J. Int. Oral Health.* 2014, 6, 29–34.
 - (95) Caël, D. Contribution a l'étude de la réglisse (*glycyrrhiza glabra* l.): ses utilisations therapeutiques et alimentaires, Thèse, Université de Lorraine, Faculte De Pharmacie, Nancy, 2009.
 - (96) Bouayyadi, L.; El Hafian, M.; Zidane, L. Étude floristique et ethnobotanique de la flore médicinale dans la région du Gharb, Maroc. *J. Appl. Biosci.* 2015, 9, 8770.
 - (97) Delaveau, P. Histoire et Renouveau Des Plantes Médicinales; Sciences d'aujourd'hui. Albin Michel: Paris, 1982.
 - (98) Renita, D.; Rajendran, S.; Chattree, A. Influence of Artificial Saliva on the Corrosion Behavior of Dental Alloys: A Review. *Indian J. Adv. Chem. Sci.* 2016, 4, 478-483.
 - (99) Mehanna, M. Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*., Thèse, Université De Toulouse, L'institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
 - (100) Constantin, F. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse, Université de Pitesti, INSA de Lyon, 2011.
 - (101) Bommersbach, P. Evolution Des Propriétés d'un Film Inhibiteur de Corrosion Sous l'influence de La Température et Des Conditions Hydrodynamiques : Caractérisation Par Techniques Electrochimiques. Thèse, Université de Pitesti, INSA de Lyon, 2005.
 - (102) Gastaud, S. influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le disque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse, Université de Pitesti, INSA de Lyon, 2002.
 - (103) Bounoughaz, M. Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroaffinage, Thèse, Université de Laval, 1993.
 - (104) Ichchou, I. Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse, Université Abou-Bekr Belkaid, 2011.
 - (105) Papavinasam, S.; Revie, R. W.; Bartos, M. Testing Methods and Standards for Oilfield Corrosion Inhibitors. OnePetro, 2004.
 - (106) Mareci, D.; Sutiman, D.; Cailean, A.; Bolat, G. Electrochemical Determination of the Corrosion Resistance of NiCr Dental Casting Alloys. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011, 47, 108–116.
 - (107) Ningshen, S.; Mudali, U. K. Hydrogen Effects on Pitting Corrosion and Semiconducting Properties of Nitrogen-Containing Type 316L Stainless Steel. *Electrochimica Acta.* 2009, 54, 6374–6382.
 - (108) Mareci, D.; Chelariu, R.; Gordin, D. M.; Ungureanu, G.; Gloriant, T. Comparative Corrosion Study of Ti-Ta Alloys for Dental Applications. *Acta Biomater.* 2009, 5, 3625–3639.

- (109) El Mouaden, K. Effet de la pollution bactérienne du milieu marin du grand agadir sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion des matériaux métalliques, Thèse, Université Ibn Zohr, Agadir, 2018.
- (110) Castro, S. M.; Ponces, M. J.; Lopes, J. D.; Vasconcelos, M.; Pollmann, M. C. F. Orthodontic Wires and Its Corrosion—The Specific Case of Stainless Steel and Beta-Titanium. *J. Dent. Sci.* 2015, 10, 1–7.
- (111) Milošev, I.; Strehblow, H.-H. The Composition of the Surface Passive Film Formed on CoCrMo Alloy in Simulated Physiological Solution. *Electrochimica Acta.* 2003, 48, 2767–2774.
- (112) Bettini, E.; Leygraf, C.; Pan, J. Nature of Current Increase for a CoCrMo Alloy: “Transpassive”. *Int J Electrochem Sci.* 2013, 8, 11791–11804.
- (113) Contu, F.; Elsener, B.; Böhm, H. Electrochemical Behavior of CoCrMo Alloy in the Active State in Acidic and Alkaline Buffered Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, B419–B424.
- (114) Rodriguez, A. A.; Tylczak, J. H.; Gao, M. C.; Jablonski, P. D.; Detrois, M.; Ziomek-Moroz, M.; Hawk, J. A. Effect of Molybdenum on the Corrosion Behavior of High-Entropy Alloys CoCrFeNi₂ and CoCrFeNi₂ Mo_{0.25} under Sodium Chloride Aqueous Conditions. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018, 2018, 1–11.
- (115) Garcia-Falcon, C. M.; Gil-Lopez, T.; Verdu-Vazquez, A.; Mirza-Rosca, J. C. Electrochemical Characterization of Some Cobalt Base Alloys in Ringer Solution. *Mater. Chem. Phys.* 2021, 260, 124–164.
- (116) Valero Vidal, C.; Igual Muñoz, A. Study of the Adsorption Process of Bovine Serum Albumin on Passivated Surfaces of CoCrMo Biomedical Alloy. *Electrochimica Acta* 2010, 55, 8445–8452.
- (117) Banu, A.; Marcu, M.; Juganaru, C.; Osiceanu, P.; Anastasescu, M.; Capra, L. Corrosion Behavior of CoCrMoW Cast Alloy in Lactic Acid Environment for Surgical Applications. *Arab. J. Chem.* 2019, 12, 2007–2016.
- (118) Maranhão, S. L. A.; Guedes, I. C.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E.; Aoki, I. V. Electrochemical and Corrosion Studies of Poly(Nickel-Tetraaminophthalocyanine) on Carbon Steel. *Electrochimica Acta.* 2006, 52, 519–526.
- (119) Guenbour, A.; Faucheu, J.; Bachir, A. B. On the Mechanism for Improved Passivation by Addition of Molybdenum to Austenitic Stainless Steels in O-Phosphoric Acid. *Corrosion.* 1988, 44, 214–221.
- (120) Guenbour, A.; Faucheu, J.; Bachir, A. B.; Dabosi, F.; Bui, N. Electrochemical Study of Corrosion-Abrasion of Stainless Steels in Phosphoric Acids. *Br. Corros. J.* 1988, 23, 234–238.
- (121) Hayes, J. R.; Gray, J. J.; Szmodis, A. W.; Orme, C. A. Influence of Chromium and Molybdenum on the Corrosion of Nickel-Based Alloys. *Corrosion* 2006, 62, 491–500.
- (122) Rosentritt, M.; Hahnel, S.; Gröger, G.; Mühlfriedel, B.; Bürgers, R.; Handel, G. Adhesion of Streptococcus Mutans to Various Dental Materials in a Laminar Flow Chamber System. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2008, 86B, 36–44.
- (123) Cai, J.-N.; Jung, J.-E.; Lee, M.-H.; Choi, H.-M.; Jeon, J.-G. Sucrose Challenges to Streptococcus Mutans Biofilms and the Curve Fitting for the Biofilm Changes. *FEMS Microbiol. Ecol.* 2018, 94.
- (124) Rahmouni, K.; Hajjaji, N.; Keddami, M.; Srhiri, A.; Takenouti, H. The Inhibiting Effect

- of 3-Methyl 1,2,4-Triazole 5-Thione on Corrosion of Copper in 3% NaCl in Presence of Sulphide. *Electrochimica Acta*. 2007, 52, 7519–7528.
- (125) Lu, C.; Zheng, Y.; Zhong, Q. Corrosion of Dental Alloys in Artificial Saliva with *Streptococcus Mutans*. *PLOS ONE*. 2017, 12, e0174440.
 - (126) Melo, L., Bott, T. R., Fletcher, M., Capdeville, B. *Biofilms - Science and Technology*. Nato Science Series, Springer Netherlands, 1992.
 - (127) Rasperini, G.; Maglione, M.; Cocconcilli, P.; Simion, M. In Vivo Early Plaque Formation on Pure Titanium and Ceramic Abutments: A Comparative Microbiological and SEM Analysis. *Clin. Oral Implants Res.* 1998, 9, 357–364.
 - (128) Marsh, P. D.; Bradshaw, D. J. Dental Plaque as a Biofilm. *J. Ind. Microbiol.* 1995, 15 (3), 169–175.
 - (129) Scheie, A. Aa. Mechanisms of Dental Plaque Formation. *Advances in dental research*. 1994, 8, 246–253.
 - (130) Bahije, L.; Benyahia, H.; El Hamzaoui, S.; Ebn Touhami, M.; Bengueddour, R.; Rerhrhaye, W.; Abdallaoui, F.; Zaoui, F. Behavior of NiTi in the Presence of Oral Bacteria: Corrosion by *Streptococcus Mutans*. *Int. Orthod.* 2011, 9, 110–119.
 - (131) Liu, Y.; Chen, B. In Vivo Corrosion of CoCrMo Alloy and Biological Responses: A Review. *Mater. Technol.* 2018, 33, 127–134.
 - (132) Kurz, S.; Hodgson, A. W. E.; Virtanen, S.; Fervel, V.; Mischler, S. Corrosion characterisation of passive films on coCrMo with electrochemical techniques in saline and simulated biological solutions. 2002, 3, 26–27.
 - (133) Fukushima, A.; Mayanagi, G.; Nakajo, K.; Sasaki, K.; Takahashi, N. Microbiologically Induced Corrosive Properties of the Titanium Surface. *J. Dent. Res.* 2014, 93, 525–529.
 - (134) Qiu, J.; Yu, W.-Q.; Zhang, F.-Q.; Smales, R. J.; Zhang, Y.-L.; Lu, C.-H. Corrosion Behaviour and Surface Analysis of a Co-Cr and Two Ni-Cr Dental Alloys before and after Simulated Porcelain Firing: Corrosion Behaviour of Base-Metal Alloys. *Eur. J. Oral Sci.* 2011, 119, 93–101.
 - (135) Wq, Y.; J, Q.; Fq, Z. In Vitro Corrosion Study of Different TiO₂ Nanotube Layers on Titanium in Solution with Serum Proteins. *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 2011, 84, 400–405.
 - (136) Valcarce, M. B.; de Sánchez, S. R.; Vázquez, M. Brass Dezincification in a Tap Water Bacterial Suspension. *Electrochimica Acta*. 2006, 51, 3736–3742.
 - (137) Assouli, B.; Srhiri, A.; Idrissi, H. Characterization and Control of Selective Corrosion of α ,B'-Brass by Acoustic Emission. *NDT. E. Int.* 2003, 36, 117–126.
 - (138) Marín-Cruz, J.; Cabrera-Sierra, R.; Pech-Canul, M. A.; González, I. EIS Study on Corrosion and Scale Processes and Their Inhibition in Cooling System Media. *Electrochimica Acta*. 2006, 51, 1847–1854.
 - (139) Kameda, T.; Oda, H.; Ohkuma, K.; Sano, N.; Batbayar, N.; Terashima, Y.; Sato, S.; Terada, K. Microbiologically Influenced Corrosion of Orthodontic Metallic Appliances. *Dent. Mater. J.* 2014, 33, 187–195.
 - (140) Proença, L.; Barroso, H.; Figueiredo, N.; Lino, A. R.; Capelo, S.; Fonseca, I. T. E. The Corrosion Resistance of Wiron 88 in the Presence of *S. Mutans* and *S. Sobrinus* Bacteria. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2015, 26, 29.
 - (141) McGinley, E. L.; Dowling, A. H.; Moran, G. P.; Fleming, G. J. P. Influence of *S. Mutans*

- on Base-Metal Dental Casting Alloy Toxicity. *J. Dent. Res.* 2013, 92, 92–97.
- (142) Capelo, S.; Proença, L.; Fernandes, J.; Fonseca, I. Galvanic Corrosion of Two Non Noble Dental Alloys. *Int J Electrochem Sci.* 2014, 9, 593–609.
 - (143) Galo, R.; Ribeiro, R. F.; Rodrigues, R. C. S.; Rocha, L. A.; Mattos, M. da G. C. de. Effects of Chemical Composition on the Corrosion of Dental Alloys. *Braz. Dent. J.* 2012, 23, 141–148.
 - (144) Türkan, U.; Öztürk, O.; Eroğlu, A. E. Metal Ion Release from TiN Coated CoCrMo Orthopedic Implant Material. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 200, 5020–5027.
 - (145) Wang, J.; Qiao, G. The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical corrosion properties and metal ions release of nickel-chromium dental alloys. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue Shanghai J. Stomatol.* 2013, 22, 137–141.
 - (146) Mihajlović, M. B. P.; Radovanović, M. B.; Tasić, Ž. Z.; Antonijević, M. M. Imidazole Based Compounds as Copper Corrosion Inhibitors in Seawater. *J. Mol. Liq.* 2017, 225, 127–136.
 - (147) Petrovic Mihajlovic, M.; Radovanovic, M.; Simonović, A.; Milić, S.; Antonijevic, M. The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, 9043–9057.
 - (148) Saifi, H.; Bernard, M. C.; Joiret, S.; Rahmouni, K.; Takenouti, H.; Talhi, B. Corrosion Inhibitive Action of Cysteine on Cu–30Ni Alloy in Aerated 0.5M H₂SO₄. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 120, 661–669.
 - (149) Nihorimbere, M. Etude d’inhibition de la corrosion du laiton dans les systemes d’alimentation en eau potable, mise au point et essais des nouveaux inhibiteurs ecologiques, Thèse, Université Mohammed V, Rabat, 2016.
 - (150) Solmaz, R. Investigation of the Inhibition Effect of 5-((E)-4-Phenylbuta-1,3-Dienylideneamino)-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol Schiff Base on Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *Corros sci.* 2010, 52, 3321–3330.
 - (151) Solmaz, R.; Kardaş, G.; Culha, M.; Yazici, B.; Erbil, M. Investigation of Adsorption and Inhibitive Effect of 2-Mercaptothiazoline on Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Media. *Electrochimica Acta.* 2008, 53, 5941–5952.
 - (152) Singh, P.; Chauhan, D. S.; Srivastava, K.; Srivastava, V.; Quraishi, M. A. Expired Atorvastatin Drug as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Ind. Chem.* 2017, 8, 363–372.
 - (153) Vidal, C. V.; Muñoz, A. I. Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy. *Electrochimica Acta.* 2009, 54, 1798–1809.
 - (154) Maynard, J.; Mast, D.; Kwan, P. Kinetics of lead release from brass faucets and water meters. *Water quality technology conference and exposition.* 2008.
 - (155) Yohai del Cerro, L.; Vazquez, M.; Valcarce, M. Brass corrosion in tap water distribution systems inhibited by phosphate ions. *Corros. Sci.* 2011, 53, 1130–1136.
 - (156) Qiao, G.; Su, J.; He, M. Effect of (–)-Epigallocatechin Gallate on Electrochemical Behavior and Surface Film Composition of Co-Cr Alloy Used in Dental Restorations. *Dent. Mater. J.* 2012, 31, 564–574.
 - (157) Pask, J. A.; Tomsia, A. P. Oxidation and Ceramic Coatings on 80Ni20Cr Alloys. *J. Dent. Res.* 1988, 67, 1164–1171.

- (158) Abhary, M.; Al-Hazmi, A.-A. Antibacterial Activity of Miswak (*Salvadora Persica* L.) Extracts on Oral Hygiene. *J. Taibah Univ. Sci.* 2016, 10, 513–520.
- (159) Karima, S. B. Etude Phytochimique et Biologique Des Extraits Aqueux d'une Plante Médicinale *Juglans Regia* Examineur Regia". Thesis, Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, 2015.
- (160) Amin, M. A.; Abd El-Rehim, S. S.; El-Sherbini, E. E. F.; Bayoumi, R. S. The Inhibition of Low Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions by Succinic Acid. *Electrochimica Acta.* 2007, 52, 3588–3600.
- (161) Muthukrishnan, P.; Prakash, P.; Jeyaprabha, B.; Shankar, K. Stigmasterol Extracted from *Ficus Hispida* Leaves as a Green Inhibitor for the Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Solution. *Arab. J. Chem.* 2019, 12, 3345–3356.
- (162) Singh, A.; Lin, Y.; Ebenso, E. E.; Liu, W.; Huang, B. Determination of Corrosion Inhibition Efficiency Using HPHT Autoclave by *Ginkgo Biloba* on Carbon Steels in 3.5% NaCl Solution Saturated with CO₂. *Int J Electrochem Sci.* 2014, 9, 5993–6005.
- (163) Amin, M. A.; Khaled, K. F. Copper Corrosion Inhibition in O₂-Saturated H₂SO₄ Solutions. *Corros. Sci.* 2010, 52, 1194–1204.
- (164) Gunasekaran, G.; Chauhan, L. R. Eco Friendly Inhibitor for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Phosphoric Acid Medium. *Electrochimica Acta.* 2004, 49, 4387–4395.
- (165) Sharma, D. K.; Shah, K. R.; Dave, R. S. A Review on the Pharmacognostic Evaluation of Meswak, *Salvadora Persica*. *Biosci. Biotechnol. Res. Commun.* 2018, 11, 734–742.
- (166) D'Angeli, F.; Malfa, G. A.; Garozzo, A.; Li Volti, G.; Genovese, C.; Stivala, A.; Nicolosi, D.; Attanasio, F.; Bellia, F.; Ronsisvalle, S.; Acquaviva, R. Antimicrobial, Antioxidant, and Cytotoxic Activities of *Juglans Regia* L. Pellicle Extract. *Antibiotics.* 2021, 10, 159.
- (167) Hosseinzadeh, H.; Nassiri-Asl, M. Pharmacological Effects of *Glycyrrhiza* Spp. and Its Bioactive Constituents: Update and Review: Pharmacological Effects of *Glycyrrhiza* Spp. *Phytother. Res.* 2015, 29, 1868–1886.
- (168) Ramde, T.; Rossi, S.; Zanella, C. Inhibition of the Cu65/Zn35 Brass Corrosion by Natural Extract of *Camellia Sinensis*. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 307, 209–216.

Liste des figures

Figure I. 1. Types des prothèses conjointes, a) couronne unitaire, b) bridge et c) dent à tenon..5	5
Figure I. 2. Prothèses Adjointes (a) Partielle et (b) complète.....5	5
Figure I. 3. Prothèses (a) fixes sur implants et (b) amovible stabilisée sur implants.....6	6
Figure I. 4. Diagrammes de Pourbaix du système (a) cobalt-eau, (b) nickel-eau, (c) chrome-eau et (d) molybdène-eau, à 25°C 10	10
Figure I. 5. Schéma de la corrosion microbiologique..... 12	12
Figure I. 6. Photographies des tiges et fruits de <i>Salvadora persica</i> 18	18
Figure I. 7. Arbre, tiges et fruits de <i>Juglans regia</i> 20	20
Figure I. 8. Ecorces séchées de <i>Juglans regia</i> (Souak)..... 21	21
Figure I. 9. Tiges et racines de <i>Glycyrrhiza glabra</i> 22	22
Figure II. 1. Echantillon d'alliage dentaire sous forme cylindrique 27	27
Figure II. 2. Souche lyophilisée de <i>S. mutans</i> 29	29
Figure II. 3. Extracteur de soxhlet..... 30	30
Figure II. 4. Courbes d'impédance électrochimique, (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode 32	32
Figure II. 5. Montage électrochimique expérimentale..... 33	33
Figure II. 6. Microscope optique Leica CTR 6000 34	34
Figure II. 7. Appareillage du microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT 100 35	35
Figure II. 8. Appareillage du diffractomètre des rayons X..... 36	36
Figure II. 9. Appareillage de spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) 37	37
Figure III. 1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps des alliages dentaire NiCrMo et CoCrMo immergés dans la SA 39	39
Figure III. 2. Courbes de Polarisation potentiodynamique des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo immergés dans la SA 40	40
Figure III. 3. Diagrammes de Nyquist des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la SA..... 42	42
Figure III. 4. Diagrammes de Bode des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la SA..... 42	42
Figure III. 5. Circuit électrique équivalent des alliages NiCrMo et CoCrMo dans la SA 43	43
Figure III. 6. Micrographies au MEB d'alliage (a) NiCrMo et (b) CoCrMo après immersion de 24 h dans le milieu SA à 37±2 °C..... 45	45
Figure IV. 1. Variation de potentiel de corrosion du CoCrMo en fonction du temps dans la SA enrichi par le BTS sans et avec la présence de <i>S. mutans</i> (après 24 h de croissance à 37±2 °C) 50	50
Figure IV. 2. Courbes de polarisation potentiodynamique du CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de <i>S. mutans</i> (après 24 h de croissance à 37±2 °C)..... 51	51
Figure IV. 3. Diagrammes de Nyquist pour l'alliage dentaire CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de <i>S. mutans</i> (après 24 h de croissance à 37±2 °C)..... 53	53
Figure IV. 4. Circuit électrique équivalent de l'alliage CoCrMo sans et avec l'ajout de la bactérie 54	54
Figure IV. 5. Images par la microscopie optique de la surface du CoCrMo polis (a) et sous conditions d'immersion dans la SA enrichie par le BTS en absence (b) et en présence de <i>S. mutans</i> (c, d)..... 55	55
Figure IV. 6. Images MEB de la surface de l'alliage CoCrMo après 216 h de son exposition à la SA enrichie par le BTS, (a) en absence et (b) en présence de <i>S. mutans</i> 56	56
Figure IV. 7. Représentation schématique de la corrosion influencée par <i>S. mutans</i> 59	59
Figure V. 1. Evolutions du potentiel de corrosion de l'alliage NiCrMo dans la SA en absence et présence d'extrait de (a) Miswak (b) Réglisse et (c) Souak à 37±2 °C..... 63	63
Figure V. 2. Courbes de polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA en absence et présence d'extrait de (a) Miswak, (b) Réglisse et (c) Souak à 37±2 °C 65	65
Figure V. 3. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de Miswak 67	67
Figure V. 4. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de la Réglisse 68	68

Figure V. 5. Variation de i_{corr} et R_p en fonction de la concentration d'extrait de Souak	69
Figure V. 6. Variation de i_{corr} en fonction de la concentration optimale de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)	69
Figure V. 7. Courbes de la SIE (représentation de Nyquist) de l'alliage NiCrMo avant et après l'ajout des extraits de (a) Miswak, (b) Réglisse et (c) Souak	70
Figure V. 8. Circuit électrique équivalent obtenu de l'alliage NiCrMo en absence et en présence des extraits étudiés	71
Figure V. 9. Variation de R_p obtenue pour les concentrations optimales de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)	74
Figure V. 10. Variation de l'efficacité protectrice EP et ESIE des concentrations optimales de chaque extrait (Miswak, Réglisse et Souak)	75
Figure V. 11. Images MEB de la surface de l'alliage NiCrMo, (a) avant et (b) après ajout de 1000 ppm d'extrait de Miswak (c) après ajout de 30 ppm d'extrait de la Réglisse et (d) après ajout de 1500 ppm d'extrait de Souak dans la SA	76
Figure V. 12. Diffractogrammes de l'alliage NiCrMo immergé dans la SA sans et avec l'addition des trois extraits testés	77
Figure V. 13. Mesure des ions libérés par l'alliage NiCrMo dans la SA sans et avec ajout de la concentration optimale de chaque extrait	80
 Figure VI. 1. Courbes potentiométriques de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37 ± 2 °C	85
Figure VI. 2. Courbes de Polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37 ± 2 °C	86
Figure VI. 3. Représentation de Nyquist de l'alliage NiCrMo dans la SA et les macérâts de Réglisse, Souak et Miswak à 37 ± 2 °C	88
Figure VI. 4. Variation de i_{corr} et R_p de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérâts étudiés	90
Figure VI. 5. Micrographies de la surface de l'alliage NiCrMo par microscope optique (Grossissement x200), après polarisation potentiodynamique dans (a) la SA (Référence) et les macérâts de (b) Miswak, (c) Réglisse et (d) Souak	90

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Propriétés physiques et mécaniques des alliages non précieux	9
Tableau I. 2. Compositions (en mmol/L) de la salive naturelle	14
Tableau I. 3. Compositions (en mmol/L) de la salive artificielle Fusayama modifiée par Meyer	15
Tableau II. 1. Compositions chimiques des alliages dentaires testés	28
Tableau II. 2. Composition de la salive artificielle (Fusayama-Meyer)	28
Tableau III. 1. Paramètres de polarisation des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo	41
Tableau III. 2. Paramètres d'impédance des alliages dentaires NiCrMo et CoCrMo dans la solution de la SA	44
Tableau IV. 1. Paramètres électrochimiques du CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de S. mutans	52
Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage CoCrMo dans la SA enrichie par le BTS en absence et en présence de S. mutans	54
Tableau IV. 3. EDX data de l'alliage CoCrMo après 216 h de son exposition à la SA enrichie par le BTS sans et avec la présence de S. mutans	56
Tableau IV. 4. Concentration des métaux de transitions Co, Cr et Mo après 216 h d'immersion de l'alliage CoCrMo aux milieux sans et avec présence de S. mutans	57
Tableau V. 1. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo en absence et en présence de l'extrait de Miswak	66
Tableau V. 2. Paramètres de Polarisation de NiCrMo en absence et présence de l'extrait de Réglisse	67
Tableau V. 3. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo en absence et présence de différentes concentrations d'extrait de Souak	68
Tableau V. 4. Paramètres électrochimiques de la SIE de NiCrMo en présence et absence d'extrait de miswak	72
Tableau V. 5. Paramètres d'impédance de l'alliage NiCrMo en absence et présence de l'extrait de Réglisse	72
Tableau V. 6. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage NiCrMo en présence et en absence d'extrait de Souak	73
Tableau V. 7. Analyses EDX de la surface du NiCrMo sans et avec l'ajout de 1000 ppm de Miswak	76
Tableau V. 8. Analyses par SEA-PCI des ions métalliques relargués par l'alliage NiCrMo dans la SA sans et avec ajout de 1000 ppm de Miswak	79
Tableau V. 9. Molécules actives abondantes des extraits de Miswak, Réglisse et Souak	81
Tableau VI. 1. Paramètres de polarisation de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérât étudiés à 37±2 °C	87
Tableau VI. 2. Paramètres électrochimiques d'impédance de l'alliage NiCrMo dans la SA et les trois macérâts à 37±2 °C	89

Liste des abréviations

ADA	: Association Dentaire Américaine
AFNOR	: Association Française de Normalisation
BTS	: Bouillon trypticase de soja
CEE	: Circuit électrique équivalent
CET	: Coefficient d'expansion thermique
ChiSqrt	: Coefficient de corrélation
CIM	: Corrosion influencée par les microorganismes
CNRST	: Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique de Rabat
CoCr	: Alliages cobalt-chrome
CoCrMo	: Cobalt-chrome-molybdène
CoCrW	: Alliages cobalt-chrome-tungstène
CPE	: Élément à phase constante
DIN	: Institut allemand de normalisation
DRX	: Diffraction des rayons X
Ecorr	: Potentiel de corrosion (V)
ENH	: Électrode normale à hydrogène
ESM	: Électrode au Sulfate Mercureux
ICDD	: Centre International de Données de Diffraction
i_{corr}	: Densité de courant de corrosion
i_p	: Densité de courant de passivité
ISO	: Organisation internationale de normalisation
MEB/ EDX	: Microscopie électronique à balayage couplée à la dispersion d'énergie par rayons X
MO	: Microscope optique
n	: Paramètre de déviation équivalent
NiCr	: Alliages nickel-chrome
NiCrMo	: Nickel-chrome-molybdène
OMS	: Organisation mondiale de la santé
ppb	: Parti par milliard ($\mu\text{g/kg}$)
ppm	: Parti par million (mg/L)
PTACPC	: Plateforme technique d'analyse et de caractérisation physico-chimique
Q	: Coefficient de la CPE
R_p	: Résistance de polarisation
R_s	: Résistance de la solution
R_{tc}	: Résistance de transfert de charge
SA	: Salive artificielle Fusayama
SAA	: Spectrophotométrie d'absorption atomique
SEA-PCI	: Spectrométrie d'émission atomique à Plasma à couplage inductif
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
$ Z $	: angle de phase