



(11) **EP 1 386 985 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
20.08.2008 Bulletin 2008/34

(51) Int Cl.:
C25F 3/16 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02015895.2**

(22) Date de dépôt: **17.07.2002**

(54) **Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane**

Verfahren zum elektrolytischen Polieren von zahnärztlichen Instrumenten aus Nickel-Titan Legierungen

Process for electrolytic polishing of dental instruments made of nickel-titanium alloys

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(43) Date de publication de la demande:
04.02.2004 Bulletin 2004/06

(73) Titulaire: **Maillefer Instruments Holding S.A.R.L.**
1338 Ballaigues (CH)

(72) Inventeurs:
• **Kempf, Bertrand**
1338 Ballaigues (FR)
• **Aeby, François**
1442 Montagny-Pres-Yverdon (CH)

(74) Mandataire: **Micheli & Cie SA**
122, rue de Genève
CP 61
1226 Thonex-Genève (CH)

(56) Documents cités:
WO-A-01/06954 DE-A- 10 037 337
US-B1- 6 375 826

• **PIOTROWSKI O ET AL: "ELECTROPOLISHING
OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS IN
PERCHLORATE- FREE ELECTROLYTES"
PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN
ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST
ORANGE, US, vol. 85, no. 5, 1 mai 1998
(1998-05-01), pages 115-119, XP000765211 ISSN:
0360-3164**

EP 1 386 985 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte comportant de l'acide sulfurique et du méthanol.

[0002] Les instruments dentaires utilisés dans le cadre d'un traitement de racine sont fabriqués en général en acier inoxydable, mais également en alliage de nickel-titane. Ces alliages offrent des performances intéressantes en termes de flexibilité et de respect du trajet canalaire. Toutefois, les instruments produits avec ces derniers alliages présentent des états de surface assez rugueux suite à un usinage par meulage. Ces états de surface réunissent certaines conditions suffisantes pour la création de fissures microscopiques qui peuvent, sous l'action d'un mouvement cyclique répété lors d'un travail dans un canal courbe, provoquer une propagation de fissures jusqu'à la rupture de l'instrument. Ce risque présente un inconvénient majeur de ces instruments dentaires pour le travail du dentiste ainsi que pour le fabricant des instruments. Un traitement de la surface par un aplanissement de ces irrégularités permet de prolonger la durée de vie de l'instrument dentaire en réduisant la vitesse de propagation des fissures. Les instruments pour le traitement de canaux radiculaires dentaires ont souvent une géométrie complexe, comprenant par exemple une tige effilée présentant sur au moins une partie de sa longueur, constituant sa partie active, une arête hélicoïdale de coupe. Le choix entre les différentes possibilités de traitements de surface est ainsi limité par l'applicabilité à une telle géométrie.

[0003] Le polissage électrochimique est une solution adaptée et est connu depuis longtemps comme moyen efficace afin de réaliser un tel traitement de surface, entre autres, pour les aciers, les titanes et leurs alliages. L'approche afin de déterminer, vis-à-vis des résultats désirés, par exemple la composition du bain, le système d'alimentation électrique ou d'autres composants importants de manière optimale est cependant relativement empirique. La recherche des paramètres optimale pour un nouveau matériau à traiter ou un nouveau procédé à cet effet fait ainsi souvent l'objet d'une série d'expériences, car ces paramètres ne sont pas bien déterminables lors des calculs sur la base des procédés connus.

[0004] L'électrolyse conventionnelle pour le traitement des titanes utilisait encore jusqu'au passé récent une composition du bain à la base de l'acide perchlorique ou de perchlorate, ce qui pose des problèmes à cause du caractère explosif de ces substances. Des nouveaux électrolytes excluant l'utilisation traditionnelle de l'acide perchlorique ou de perchlorate ont été mis en oeuvre afin de rendre mieux applicable industriellement le polissage électrolytique de titane et de ses alliages, comme exposé par exemple dans l'article « Electropolishing of titanium and titanium alloys in perchlorate-free electrolytes » (Plating and Surface Finishing - mai 1998) des MM. D. Landolt, C. Madore et O. Piotrowski. Les bains actuellement

en fonction travaillent avec des électrolytes de méthanol et d'acide sulfurique. Un exemple d'un procédé correspondant est exposé dans le document WO98/03702 qui décrit le traitement de surface des couches en TiC, TiN ou Ti(C,N) en plongeant les pièces à traiter, entre autres, dans un mélange d'acide sulfurique et de méthanol et en appliquant un potentiel électrique entre une cathode et les pièces à traiter.

[0005] Une composition du bain se distinguant dans les proportions exactes, mais similaire à celle proposée dans ce document, est bien adaptée pour le traitement des alliages de nickel-titane par le fait que cet alliage présente en surface une couche de TiO_2 , similaire au titane pur. Toutefois, un tel procédé présente un inconvénient majeur, dans le sens que les pièces à traiter par l'électrolyse doivent être préparées par un émeri ou par un sablage de leur surface. Cette étape de préparation implique des coûts supplémentaires qui rendent le procédé inintéressant d'un point de vue économique; à côté du prix de revient élevé, le délai de fabrication est augmenté et cet étape supplémentaire implique le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger.

[0006] Le but de la présente invention est de réaliser un procédé d'électrolyse pour les instruments dentaire en alliage de titane-nickel tendant à obvier aux inconvénients précités des procédés actuels et permettant la réalisation d'un tel procédé à un coût de revient intéressant, sans l'étape de préparation des pièces à traiter, augmentant ainsi la vitesse du procédé tout en diminuant ses risques éventuels inhérents.

[0007] Le procédé selon la présente invention est caractérisé à cet effet par le fait que l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.

[0008] D'autres avantages ressortent des caractéristiques exprimées dans les revendications dépendantes et de la description exposant ci-après l'invention plus en détail.

[0009] En inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé selon la présente invention, c'est-à-dire que la tension est variable et la densité du courant appliqué est maintenue constante contrairement au cas habituel, on obtient notamment, de manière surprenante, le résultat qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

[0010] Par ces mesures, l'étape de préparation obligatoire dans le cadre du procédé habituel n'est donc plus nécessaire pour le nouveau procédé et les coûts supplémentaires sont supprimés, permettant un prix de revient beaucoup plus intéressant qu'auparavant. De manière avantageuse, le délai de fabrication est également raccourci et le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger est diminué.

[0011] De plus, l'application d'un courant à densité constante permet une baisse significative de la vitesse d'agitation des pièces dans le bain de l'électrolyte. Au

lieu d'une vitesse d'agitation de 200 mm/s comme auparavant, celle-ci se situe pour le nouveau procédé à environ 1 mm/s à 10 mm/s, facilitant le maniement des pièces à traiter et épargnant l'usure de l'automate utilisé pour effectuer l'électrolyse.

[0012] D'autre part, on observe en appliquant le nouveau procédé avec une alimentation électrique par courant à densité constante que les résultats du traitement de la surface obtenus avec cette méthode démontrent une indépendance marquée par rapport à la température du bain. Le nouveau procédé facilite et améliore ainsi le traitement de surface des alliages en nickel-titane, du fait que cette indépendance n'est pas présente dans les procédés antérieurs.

[0013] Une telle configuration apporte donc des avantages considérables dans l'électrolyse des instruments dentaire en alliage de nickel-titane et contribue au progrès technique dans ce domaine.

[0014] L'invention va maintenant être décrite en détail en faisant référence, à titre d'exemple, à une forme d'exécution d'un procédé selon la présente invention.

[0015] Un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliages de nickel-titane selon la présente invention utilise comme électrolyte un mélange d'acide sulfurique et de méthanol. De préférence, l'électrolyte est un mélange de méthanol (CH_4O) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique. Le méthanol est du CH_4O pur, l'acide sulfurique utilisé à un degré de pureté de 96%. L'électrolyte est fabriqué par addition d'acide sulfurique dans du méthanol, la concentration d'acide sulfurique étant dans les marges indiquées ci-dessus. Une bonne homogénéité chimique de la solution électrolytique peut être obtenue par un repos du mélange d'environ trois jours.

[0016] L'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant aux électrodes. La densité du courant est régulée de manière à ce qu'elle reste constante. La cathode est formée par au moins une électrode, par exemple en platine, et l'anode est formée par les pièces à traiter, l'électrolyse travaillant alors sur le principe cathodique. Un système de régulation du courant permet de le contrôler et de maintenir constante la densité du courant. Ceci est, entre autres, possible en plaçant une électrode de référence dans l'électrolyte, cette électrode de référence étant connectée à un ampèremètre destiné à mesurer en continu le courant à travers l'électrolyte. Le système de régulation du courant peut ensuite utiliser ces données afin de maintenir la densité du courant à une valeur prédéterminée, par exemple à l'aide d'un ordinateur coopérant avec ledit ampèremètre et assurant l'application d'un courant adapté par le composant fournissant l'alimentation électrique. Cette valeur est, de préférence, comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm². Du fait que la densité du courant est maintenue constante et la résistance électrique de l'électrolyte varie pendant l'électrolyse car ni la composition du bain ni celle des pièces à traiter est stationnaire, le potentiel entre les électrodes

est donc variable. Pour des raisons de sécurité, la tension peut toutefois être contrôlée afin de ne pas dépasser une tension limite de 60 V, des valeurs plus élevées étant jugées dangereuses pour le personnel. Le fait que c'est la densité du courant et non pas le potentiel qui est maintenu constant constitue donc une différence importante du procédé de polissage électrolytique selon la présente invention par rapport aux procédés conventionnels.

[0017] A cause des raisons de sécurité, tout le procédé de polissage électrolytique est effectué dans des circonstances permettant de maintenir la température du bain en dessous de 20 °C. À l'aide d'un cryostat, par exemple, la température peut être maintenue à la température désirée, de préférence 5 °C.

[0018] Une fois le bain préparé et l'alimentation électrique fournie de façon décrite ci-dessus, les pièces à traiter sont prêtes pour le polissage électrolytique. Notamment, les pièces, c'est-à-dire les instruments dentaires en alliages de nickel-titane ou certaines de leurs parties, ne subissent aucun traitement spécifique lors d'une étape de préparation ou d'un prétraitement avant le polissage électrolytique, à part un éventuel dégraissage habituel en bain mort. Les pièces à traiter sont alors immergées dans l'électrolyte. La durée de cette immersion se situe entre 10 s et 120 s. Dans l'électrolyte, les pièces sont agitées à la vitesse d'agitation choisie, le mouvement se faisant de préférence parallèlement entre les cathodes. La vitesse d'agitation des pièces peut être basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s, due à l'utilisation d'une densité de courant constante. Après cette étape de polissage par électrolyse dans le bain électrolytique, il suit un rinçage et un séchage des pièces, ces étapes correspondant à un procédé habituel. Normalement, les pièces à traiter des instruments dentaires en question sont réalisées en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane, permettant ainsi l'application d'un procédé selon la présente invention.

[0019] Ainsi, en inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé de polissage électrolytique des alliages en nickel-titane, c'est-à-dire en maintenant constante la densité du courant appliqué et en laissant la tension variable contrairement au cas habituel, on obtient l'effet surprenant qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

Revendications

1. Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte comportant de l'acide sulfurique et du méthanol, **caractérisé par le fait que** l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.
2. Procédé selon la revendication précédente, **carac-**

térisé par le fait que la densité du courant est maintenue constante à une valeur étant comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm².

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** l'électrolyte est un mélange de méthanol et d'acide sulfurique comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique. 5
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la cathode est formée par au moins une électrode en platine et que l'anode est formée par les pièces à traiter. 10
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la vitesse d'agitation des pièces est basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s. 15
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** les pièces à traiter sont réalisés en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane. 20

Claims 25

1. A method of electropolishing nickel-titanium alloy dental instruments using an electrolyte comprising sulfuric acid and methanol, the method being **characterized in that** electricity is supplied by applying a current at a density that is regulated so that it remains constant. 30
2. A method according to the preceding claim, **characterized in that** the current density is kept constant to a value in the range 10 A/dm² to 30 A/dm². 35
3. A method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolyte is a mixture of methanol and sulfuric acid including sulfuric acid in the range 0.1 mole to 10 moles. 40
4. A method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the cathode is formed by at least one platinum electrode, and **in that** the anode is formed by the parts to be treated. 45
5. A method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the stirring speed of the parts is low, about 1 mm/s to 10 mm/s. 50
6. A method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the parts to be treated are produced from a titanium alloy having at least 40% by weight of titanium. 55

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Polieren für zahnärztliche Instrumente aus Nickel-Titan-Legierung unter Benutzung eines Schwefelsäure und Methanol enthaltenden Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische Versorgung **dadurch** realisiert wird, dass ein Strom angelegt wird, wobei die Dichte dieses Stromes so geregelt wird, dass sie konstant bleibt.
2. Verfahren nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromdichte konstant auf einem Wert zwischen 10 A/dm² und 30 A/dm² gehalten wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt ein Gemisch aus Methanol und Schwefelsäure ist, das zwischen 0,1 und 10 Mol Schwefelsäure enthält.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kathode aus zumindest einer Platinelektrode gebildet wird, während die Anode aus den zu behandelnden Stücken gebildet wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bewegungsgeschwindigkeit der Stücke niedrig ist und etwa 1 mm/s bis 10 mm/s beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu behandelnden Stücke aus einer Titanlegierung hergestellt werden, die mindestens 40 Massenprozent an Titan aufweist.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 9803702 A [0004]