



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 386 985 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

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

(51) Int Cl.7: **C25F 3/16**

(21) Numéro de dépôt: **02015895.2**

(22) Date de dépôt: **17.07.2002**

(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**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

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

(71) Demandeur: **Maillefer Instruments Holding  
S.A.R.L.**  
**1338 Ballaigues (CH)**

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

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

(57) 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. L'ali-

mentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.

**EP 1 386 985 A1**

## 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 canalair. 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 Fi-

nishing - 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<sub>4</sub>O) et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique. Le méthanol est du CH<sub>4</sub>O 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/dm<sup>2</sup> et 30 A/dm<sup>2</sup>. Du fait que la densité du courant est maintenue constante et la résistance électrique de l'électrolyte va-

rie 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. A 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, **caractérisé par le fait que** la densité du courant est maintenue constante à une valeur étant comprise entre 10 A/dm<sup>2</sup> et 30 A/dm<sup>2</sup>. 5
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. 10
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. 15
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. 20
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. 25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 01 5895

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	US 6 375 826 B1 (WANG JINGLI ET AL) 23 avril 2002 (2002-04-23) * colonne 5, ligne 49 - colonne 6, ligne 21 *	1-6	C25F3/16
A	WO 01 06954 A (ADVANCED CARDIOVASCULAR SYSTEM) 1 février 2001 (2001-02-01) * page 11, ligne 16 - page 12, ligne 19 *	1-6	
A	DE 100 37 337 A (NMI NATURWISSENSCHAFTLICHES UN) 20 septembre 2001 (2001-09-20) * revendications 1,6 *	1	
D,A	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		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C25F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
MUNICH	26 février 2003	Hammerstein, G	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 01 5895

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-02-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6375826	B1	23-04-2002	AU	4146201 A	27-08-2001
			EP	1255880 A1	13-11-2002
			WO	0161080 A1	23-08-2001
-----					
WO 0106954	A	01-02-2001	AU	7132900 A	13-02-2001
			WO	0106954 A1	01-02-2001
			US	2001010013 A1	26-07-2001
-----					
DE 10037337	A	20-09-2001	DE	10037337 A1	20-09-2001
-----					

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82