

Résistance à la corrosion du NiTi en milieu fluoré et acidifié

Corrosion resistance of niti in fluoride and acid environments

Hicham Benyahia^{1,2}, Mohamed EbnTouhami², Issam Forsal², Fatima Zaoui¹,
Elhoussine Aalloula¹

Résumé

L'intérêt de notre étude est d'évaluer le comportement électrochimique de l'alliage nickel-titane (NiTi) au laboratoire, en simulant des conditions buccales agressives (notamment fluor et acidité) afin de juger de sa biocompatibilité.

L'influence du fluor et du pH acide sur la résistance à la corrosion du NiTi orthodontique a été étudiée en utilisant des méthodes de mesure électrochimiques classiques, comprenant le suivi en fonction du temps du potentiel de corrosion, les mesures de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance. En outre, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser l'état de surface de l'alliage avant et après immersion dans les différents médias. Les résultats ont objectivé une résistance à la corrosion de l'alliage NiTi particulièrement faible en présence de fluorures. En milieu acidifié, l'alliage résiste mieux grâce au phénomène de passivation. L'action synergique fluor et pH acide sur la corrosion de l'alliage NiTi n'est pas tout à fait évidente.

Mots-clés

- NiTi orthodontique.
- Fluorure.
- Corrosion électrochimique.
- Biocompatibilité.

Summary

The aim of our study was to assess in the laboratory the electrochemical behavior of nickel-titanium alloy (NiTi) by simulating the aggressive conditions found in the mouth (notably fluoride and acidity) in order to determine its biocompatibility.

The impact of fluoride and pH acid on the corrosion resistance of orthodontic NiTi was studied using classic electrochemical measurement techniques including follow-up over time of the corrosion potential, polarization measurements and impedance spectroscopy. In addition, scanning electron microscopy was used to evaluate the status of the alloy surface before and after immersion in the different media. The results demonstrated the particularly low corrosion resistance of NiTi alloy in the presence of fluorides. In an acidic environment, the alloy showed greater resistance thanks to the passivation phenomenon. The synergistic action of fluoride and pH Acid on NiTi corrosion was not clearly demonstrated.

Key-words

- Orthodontic NiTi.
- Fluoride.
- Electrochemical corrosion.
- Biocompatibility.

¹ Service d'orthodontie, Faculté de médecine dentaire, Université Mohamed-V Souissi.

² Laboratoire d'électrochimie de corrosion et environnement, Faculté des Sciences, Université IbnTofail, Kénitra, Maroc.

Correspondance et tirés à part/Correspondence and reprints :

H. Benyahia, Docteur en médecine dentaire, SQODF, DESA en Biomatériaux, BP 6212, Rabat-Instituts, Madinat Al Irfane, Rabat, Maroc.
benyahia_hicham@yahoo.fr

Introduction

Ces dernières décennies, les alliages nickel titane (NiTi) ont été considérés comme d'excellents biomatériaux pour leur utilisation dans le domaine biomédical, du fait de leurs propriétés spécifiques telles que l'effet de mémoire de forme, la super-élasticité et la très bonne biocompatibilité [1, 2, 3].

Ils sont aujourd'hui largement utilisés, et avec succès, pour la réalisation des stents auto-expandeurs en urologie et dans les pathologies cardiovasculaires, ainsi que les plaques d'ostéosynthèse en traumatologie. En orthodontie, ces alliages ont amené une véritable révolution grâce à leurs propriétés mécaniques incomparables permettant au fil orthodontique de retrouver la totalité de sa forme. La résistance à la corrosion du NiTi va influencer sa biocompatibilité et même sa biofonctionnalité. En effet la libération du Ni après corrosion de l'alliage peut causer des allergies, ainsi que produire des effets toxiques et carcinogénétiques [2, 4, 5]. Par ailleurs, la corrosion de cet alliage, au contact des fluides biologiques a été incriminée dans l'échec d'ostéo-intégration d'implants ou dans la rupture des fils orthodontiques [6, 7].

Plusieurs éléments ont été reconnus agressifs pour le Ti et ses alliages :

- les halogènes dont le chlore et, particulièrement, le fluor ;
- l'acide lactique (diminution du pH) ;
- le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 produit par les bactéries dans la bouche [3, 8].

Le fluor (F-) est très recommandé en hygiène bucco-dentaire pour réduire le risque carieux.

Dans les produits commerciaux, le contenu en F (dentifrices fluorés, bains de bouche ou gels fluorés) est compris entre 0,1 % (1 000 ppm) à 1 % (10 000 ppm), et peut même aller jusqu'à 20 000 ppm pour des applications professionnelles [8, 9].

On distingue généralement deux types de fluorures : les fluorures minéraux (notamment le fluorure de sodium) et le monofluorophosphate de sodium (largement employés dans le monde). Le fluorure d'étain possède en outre un effet anti-bactérien grâce à l'étain.

Les fluorures organiques (principalement les fluorures d'amines) disposent de propriétés de tension superficielle avec une forte affinité pour la surface de l'émail dentaire.

Une ingestion additionnelle de fluor peut être occasionnée par la consommation de thé ou certains suppléments alimentaires fluorés [8].

Le pH salivaire dont la valeur, proche de la neutralité et régie par le pouvoir tampon, peut subir des variations durant la journée avec l'alimentation ou si le patient prend certains médicaments. Le pH peut chuter dans certaines régions de la cavité buccale en dessous de la valeur de 2,5 notamment selon la sécrétion bactérienne d'acide lactique [10, 11].

L'objectif de ce travail est d'étudier par des méthodes de mesures électrochimiques classiques la résistance à la corrosion du NiTi super élastique, dans des solutions de salive artificielle acidifiée, fluorée, et combinée (solution fluorée acidifiée). Des observations au microscope électronique à balayage permettront de caractériser

Introduction

Over the past few decades; nickel-titanium alloys (NiTi) have built a reputation as excellent biomaterials for use in the bio-medical field on account of their specific properties such as shape memory, super-elasticity and very good bio-compatibility [1, 2, 3].

They are now used extensively and successfully for the manufacture of self-expanding stents in urology and in cardiovascular pathologies as well as in traumatology for osteosynthetic plates.

In orthodontics, these alloys have given rise to a profound revolution thanks to their unrivalled mechanical properties allowing a bent orthodontic archwire to completely recover its shape.

The corrosion resistance of NiTi will impact its bio-compatibility and even its bio-functionality. It is a fact that the release of Ni after corrosion of the alloy can give rise to allergies, thus triggering toxic and carcinogenic activity [2, 4, 5].

Moreover, corrosion of this alloy, following contact with biological fluids, has been incriminated in the failure of implant osteointegration and in the cracking of orthodontic wires [6, 7].

Several compounds have been recognized to attack Ti and its alloys:

- halogens including chlorine and, particularly, fluoride;
- lactic acid (reduction of pH);
- hydrogen peroxide H_2O_2 produced by bacteria in the mouth [3, 8].

Fluoride (F-) is widely recommended in oral hygiene to reduce the risk of caries.

In commercially available products, the F content (fluoride tooth paste, mouthwashes and fluoride gels) ranges between 0.1% (1000 ppm) and 1% (10000 ppm) and can even reach 20000 in professional applications [8, 9].

A distinction is generally made between two types of fluoride. On the hand, there are the mineral fluorides (notably sodium fluoride) and sodium monofluorophosphate (which is widely used throughout the world). In addition, tin fluoride has antibacterial activity on account of the tin. On the other hand, there are the organic fluorides (notably amine fluorides) characterized by surface tension properties creating a strong affinity with the surface of the tooth enamel.

Additional ingestion of fluorides can occur following the consumption of tea or of certain fluorinated food supplements [8].

Saliva pH, which is neutral in value and is governed by the buffer capacity, can be subject to variations throughout the day depending on the patient's food intake and whether he/she is taking certain types of medication. The pH can fall in some areas of the oral cavity below a value of 2.5, particular in relation with bacterial secretion of lactic acid [10, 11].

The aim of this study using classic electrochemical techniques was to measure the resistance to corrosion of super-elastic NiTi in solutions of acidified, fluorinated and combined (acidified fluorinated solution) of artificial saliva. Scanning electron microscope observations enabled us to determine the status and nature of the

ser l'état de surface et la nature de l'attaque de notre substrat après une durée d'immersion dans les différentes solutions de l'étude.

Matériel et méthodes

Matériau utilisé

L'échantillon utilisé est un fil NiTi du commerce (G&H® Wire Co.) de section ronde d'un diamètre de 0.020 inch (0,5 mm) équi-atomique : constitué de 55 % de Ni et de 45 % de Ti.

Pour la réalisation de l'étude électrochimique, une série de fils NiTi ont été enrobés dans une résine époxy inerte et non conductrice, en prenant comme précaution de laisser l'extrémité du fil dégagée pour la raccorder au potentiostat. Une longueur de 10 mm du fil de NiTi est prévue pour être immergée dans la solution.

Les fils sont préformés en arc idéal, présentent un état de surface parfaitement lisse et brillant, et n'ont subi aucun traitement de surface.

Solutions testées

L'électrolyte de référence utilisé est la salive artificielle Fusayama Meyer [11], dont la composition en électrolytes ressemble à la salive naturelle (*tableau I*). Le pH de cette solution est de 5,3 (pHmètre Basic Denver Instruments).

La deuxième solution étudiée correspond à la solution de référence à laquelle nous avons ajouté de l'acide lactique pour atteindre un pH acide de 2,5.

Cet acide a été choisi pour simuler les conditions réelles en milieu buccal. En effet, celui-ci est libéré naturellement par les bactéries. Le pH buccal pouvant atteindre, par endroits, des valeurs plus basses après un repas [10].

Peu de travaux ont étudié l'influence des fluorures organiques ou les amino-fluorures. Leur potentiel de corrosion peut être plus agressif contre le NiTi par rapport aux fluorures minéraux [11-13].

Tableau I

Composition de la salive artificielle Fusayama-Meyer

| Composants/Components | Concentration (g/l) |
|--|---------------------|
| KCl | 0,4 |
| NaCl | 0,4 |
| CaCl ₂ . 2H ₂ O | 0,906 |
| Na ₂ HPO ₄ . 2H ₂ O | 0,69 |
| Na ₂ S . 9H ₂ O | 0,005 |
| Urea | 1 |

attack on our substrate after a given period of immersion in the different solutions used in the study.

Material and methods

Material used

The sample used was a commercially available NiTi archwire (G&H® Wire Co.). The wire was round, 0.020 inch (0.5 mm) in diameter, equiatomic and composed of 55% Ni and 45% Ti.

To perform the electrochemical study, a series of NiTi wires were coated with an inert and non-conductive epoxy resin. Care was taken to leave the tip of the wire free in order to connect it to the potentiostat. A 10 mm length of NiTi wire was left for immersion in the solution.

The wires were preformed into an ideal arch, displayed a perfectly smooth and shiny surface and had undergone no surface treatment.

Solutions tested

The reference electrolyte used was Fusayama Meyer artificial saliva [11] which has an electrolyte composition similar to natural saliva (*table I*) and a pH of 5.3 (pHmeter Basic Denver Instruments).

The second solution investigated matched the reference solution to which we added lactic acid to give an acid pH of 2.5.

This acid was chosen as it simulates real conditions in the oral environment as it is released naturally by bacteria. In places, the oral pH can even drop to lower values after a meal [10].

Few studies have looked into the impact of organic fluorides or amino-fluorides. Their corrosion potential can be more aggressive against NiTi as compared with mineral fluorides [11-13].

Table I

Composition of Fusayama-Meyer artificial saliva

Pour notre étude, nous avons utilisé un bain de bouche fluoré, fréquemment prescrit pour la prévention anti-cariéuse (Fluosept®), contenant un fluorure organique, le bifluorure d'ammonium (H_5F_2N) à une concentration de 1,97 g/100 ml (20 000 ppm env.).

La solution fluorée testée correspond à la concentration de 5000 ppm de bifluorure. Cette concentration est obtenue par dilution du bain de bouche selon la recommandation du laboratoire pharmaceutique. Le pH tend vers la valeur de 5,3 qui correspond au pH de la solution de référence.

La quatrième et dernière solution étudiée est une solution de salive artificielle fluorée et acidifiée contenant 5 000 ppm de F- et présentant un pH de 2,5 par adjonction d'acide lactique. Ce qui permet de simuler des conditions extrêmes et de rechercher une éventuelle synergie entre fluor et acidité.

Set-up électrochimique

Le système standard des trois électrodes a été adopté. L'électrode de travail étant le fil NiTi avec 0,5 mm de diamètre et 10 mm de longueur exposée à la solution. La contre-électrode est une grille rectangulaire en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (SCE).

Nous avons utilisé une cellule électrochimique en pyrex (Basic cell BEC/EDI Radiometer Analytical SAS Villeurbanne, France), avec un thermostat réglé à $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le couvercle de la cellule est perforé d'ouvertures pour faciliter l'insertion des trois électrodes.

L'ensemble est lié à un potentiostat type PGZ PAR 100 piloté à l'aide d'un ordinateur par le logiciel Volta Master 4.

Avant chaque expérience, l'électrode de travail a été nettoyée pendant 5 min dans de l'éthanol, avant d'être rincée à l'eau distillée, puis séchée à l'air.

Techniques électrochimiques

Le potentiel d'abandon de l'électrode (sans imposer de potentiel) est mesuré sur une période de 15 h d'immersion dans la solution étudiée. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se développant à l'interface métal/électrolyte : corrosion (diminution du potentiel avec le temps d'immersion), passivation (anoblissement du potentiel avec le temps) [14].

La polarisation potentiodynamique est réalisée après 15 h d'immersion. Elle consiste à imposer un potentiel variable entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (fréquence de balayage de 1 mV/s intervalle $-1\ 500$ à $2\ 000$ mV/SCE). La variation du courant électrique généré est enregistrée directement au niveau de la contre-électrode.

Le potentiel augmente jusqu'à la rupture de la couche de passivation. La vitesse de corrosion (i_{corr}) est alors déterminée en utilisant la méthode de Tafel [14, 15].

La spectroscopie d'impédance est réalisée afin de confirmer les résultats obtenus avec les tests de polarisation. Les diagrammes d'impédance de Nyquist ont la forme d'un hémicercle plus ou moins parfait.

In our study, we used a fluoridated mouthwash (Fluosept®) which is frequently prescribed to prevent caries and contains an organic fluoride, ammonium bifluoride (H_5F_2N) at a concentration of 1.97 gm/100 ml (20000 ppm approx.).

The fluoridated solution matched the 5000 ppm concentration of bifluoride. This concentration was obtained by diluting the mouthwash as recommended by the pharmaceutical laboratory. The pH was around 5.3 corresponding to the pH of the reference solution. The fourth and last solution investigated was a solution of fluoridated and acidified artificial saliva containing 5000 pp of F- and displaying a pH of 2.5 following addition of lactic acid. This enabled us to simulate extreme conditions and to search for possible synergy between fluoride and acidity.

Electrochemical set-up

The standard three-electrode system was adopted. The working electrode was the NiTi wire measuring 0.5 mm in diameter with a 10mm length exposed to the solution. The counter-electrode was a rectangular platinum grid and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE).

A pyrex electrochemical cell was used (Basic cell BEC/EDI Radiometer Analytical SAS Villeurbanne, France) with a thermostat set at $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. The cell lid was perforated with openings to allow insertion of the three electrodes.

The apparatus was then connected to a PGZ PAR 100-type potentiostat driven by a computer using Volta Master 4 software.

Prior to each experiment, the working electrode was cleaned for 5 minutes in ethanol before being rinsed in distilled water, then air-dried.

Electrochemical techniques

The electrode's abandonment potential (without imposing a potential) was measured over a 15 hour period of immersion in the study solution. This simple technique provided preliminary information regarding the nature of the processes developing at the metal/electrolyte interface: corrosion (reduction of the potential over immersion period), and passivation (ennobling of the potential over time) [14].

Potentiodynamic polarization was performed after 15 hours of immersion. This consisted of imposing a variable potential between the working electrode and the reference electrode (scanning frequency: 1 mV/s interval -1500 to 2000 mV/SCE). Variation in the electric current was recorded directly at the counter-electrode.

The potential increased until fracture of the passivation layer. The speed of corrosion (i_{corr}) was then calculated using the Tafel method [14, 15].

Impedance spectroscopy was performed in order to confirm the results obtained using the polarization tests. The Nyquist impedance diagrams took the shape of a more or less perfect semicircle.

Plus le diamètre est grand, plus la résistance de polarisation (R_p) est grande, et plus la résistance à la corrosion est importante. Ces diagrammes enregistrés régulièrement au cours du temps d'immersion du NiTi dans les différents médias permettent d'examiner l'évolution de sa résistance à l'attaque corrosive [14]. Toutes les expériences ont été réalisées trois fois pour chaque solution d'essai, afin de juger de la reproductibilité des résultats. Une erreur maximale de 10 % a été mesurée.

Tests d'immersion

Quatre échantillons correspondant à un demi arc ont été immergés pendant 15 jours chacun dans une des solutions étudiées. L'immersion a été réalisée dans des flacons fermés de 60 ml, et gardés à 37 °C. Ces échantillons sont analysés au MEB pour caractériser leur état de surface par rapport au témoin.

Résultats et discussion

Mesure du potentiel d'abandon du NiTi dans les différents médias

La *figure 1* illustre la variation du potentiel de corrosion en fonction du temps passé par le NiTi dans les quatre solutions étudiées.

On note que le potentiel de corrosion (abandon) (E_{corr}) du NiTi après 15 h d'immersion dans la salive artificielle (SA pH = 5,3), s'anoblit en fonction du temps pour se stabiliser à une valeur égale à -40mV/SCE (*fig. 1*).

Cette valeur est similaire à celle obtenue par Schiff *et al.* (2002) [11] qui a obtenu une valeur de -100 mV/SCE dans les mêmes conditions expérimentales.

The larger the diameter, the greater the polarization resistance (R_p) and the greater the corrosion resistance. The diagrams were recorded regularly throughout the period of NiTi immersion in the different media, thus enabling us to examine changes in its resistance to corrosive attack [14].

All the experiments were performed three times for each trial solution in order to assess the reproducibility of the results. A maximum 10% error margin was recorded.

Immersion tests

Four samples equivalent to a semi-arch were each immersed for 15 days in one of the study solutions. Immersion was done in closed 60ml bottles which were kept at 37 °C. The samples were analysed by SEB to determine their surface status relative to the control.

Results and discussion

Measuring the abandonment potential of NiTi in the different media

Figure 1 illustrates variations in the corrosion potential as a function of the time during which the NiTi was immersed in the four solutions.

We observed that the corrosion potential (abandonment) (E_{corr}) of NiTi after 15 hours immersion in artificial saliva (SA pH=5,3) was ennobled as a function of time before stabilizing at a value equal to -40mV/SCE (*fig. 1*).

This value is similar to that obtained by Schiff *et al.* (2002) [11] who found a value of -100 mV/SCE in the same experimental conditions.

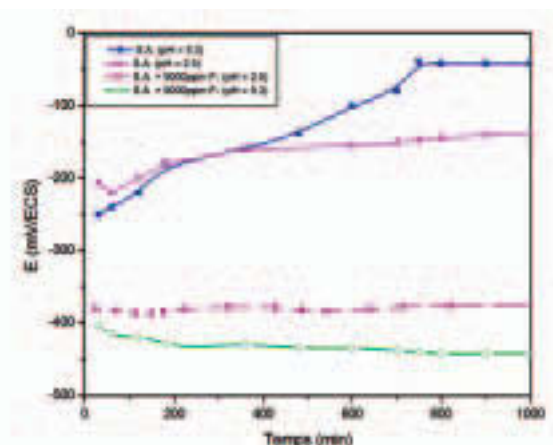


Fig. 1 : Évolution du potentiel de corrosion du NiTi dans le temps et dans des milieux différents.

Fig. 1: Corrosion potential evolution over time for NiTi in different media.

L'augmentation continue du potentiel de corrosion indique une passivation de l'alliage dans ce milieu, par la formation d'une couche de passivation en surface correspondant au dioxyde de titane (TiO₂) [16, 17].

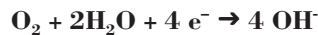
En milieu acidifié (SA pH = 2,5), le NiTi est attaqué, avec un potentiel de corrosion vers -150 mV/SCE, suggérant une augmentation du taux de corrosion du substrat dans cette solution. En milieu fluoré (SA 5 000 ppm F-), le potentiel de corrosion du NiTi chute de façon importante à une valeur d'environ -430 mV/SCE après 15 h d'immersion, suggérant la disparition complète de la couche passive de protection et une réduction conséquente de la résistance à la corrosion du NiTi.

Le potentiel de corrosion du NiTi dans la solution fluorée et acidifiée (SA, pH = 2,5, 5 000 ppm) objective moins de variations en fonction du temps d'immersion et se stabilise approximativement à une valeur de -375 mV/SCE (fig. 1). Cela suggère que les caractéristiques du film de passivation changent dans ce milieu acidifié, permettant une meilleure résistance à la corrosion.

Cette dernière constatation est différente de celle de Schiff *et al.* (2002) [11], qui ont découvert un potentiel de corrosion plus négatif (-500 mV/SCE) du NiTi dans la salive fluorée-acidifiée que dans la salive fluorée uniquement.

Les courbes de polarisation

La *figure 2* représente l'ensemble des courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au NiTi dans les différentes solutions étudiées. Les branches cathodiques des courbes de polarisation (valeurs négatives du potentiel) objectivent des pseudo-paliers correspondant au processus de réduction de l'oxygène, selon la formule :



The continuous increase in the corrosion potential points to passivation of the alloy in this medium due to formation of a surface passivation layer composed of titanium dioxide (TiO₂) [16, 17].

In the acidified medium (SA pH=2,5), the NiTi was attacked with a corrosion potential of roughly 150 mV/SCE, suggesting an increased corrosion rate of the substrate in this solution. In the fluoridated medium (SA 5000 ppm F-), the corrosion potential of NiTi fell significantly to a value of approximately -430 mV/SCE after fifteen hours of immersion, suggesting that the protective passive layer had completely disappeared with a consequent reduction in NiTi corrosion resistance.

The corrosion resistance of NiTi in the fluoridated and acidified solution (SA, pH=2,5, 5000 ppm) displayed fewer variations as a function of immersion time and stabilized at approximately -375 mV/SCE (fig. 1). This result seems to indicate that the characteristics of the passivation film change in this acidified medium and permit better corrosion resistance.

This last observation differs from that made by Schiff *et al.* (2002) [11], who found a more negative corrosion potential for NiTi (-500 mV/SCE) in the combined fluoridated-acidified saliva than in fluoridated saliva alone.

Polarization curves

Figure 2 shows all the potentiodynamic polarization curves relative to NiTi in the different solutions studied. The cathodic branches of the polarization curves (negative values of the potential) are marked by pseudo-plateaus reflecting the oxygen reduction process, according to the formula:

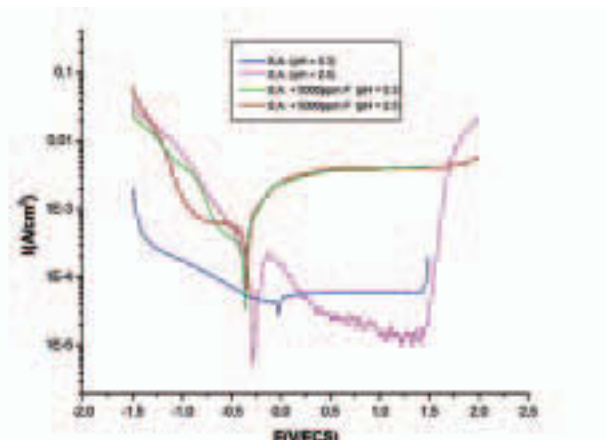
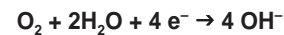


Fig. 2 : Courbes de polarisation du NiTi après 15 h d'immersion dans les différents medias étudiés.

Fig. 2: NiTi polarization curves after 15 hours of immersion in the different study solutions.

La couche des produits de corrosion, composée essentiellement de TiO₂, n'affecte pas la réaction cathodique : l'électrode est toujours offerte à la réduction de l'oxygène.

Les courbes de polarisation anodiques (valeurs positives du potentiel), objectivent, dans l'ensemble, une allure similaire : on note une augmentation monotone de la densité du courant indiquant la dissolution de l'alliage, suivie d'un palier avec relativement peu de fluctuations du courant malgré des valeurs importantes du potentiel imposé. Ce palier serait en relation avec le développement sur la surface de l'alliage des produits de corrosion qui le protègent et augmentent sa résistance à la corrosion. La présence d'un palier ne signifie pas systématiquement une bonne capacité de protection du film de passivation du NiTi en surface. La valeur de la densité du courant correspondant au palier (I_p) est plus importante que la valeur du courant de corrosion (I_{corr}) encore appelé vitesse de corrosion, mesurée avec la méthode Tafel sur la partie ascendante de la courbe [14]. En milieu acidifié (SA pH = 2,5), une passivation est observée avec une diminution de la densité de courant sur un large intervalle du potentiel. La couche de passivation formée dans ce milieu serait plus compacte et résistante à la dissolution de l'alliage. Ce comportement n'a jamais été observé dans des études similaires [3, 11, 12].

Cette couche protectrice subit une rupture au-delà de 1 500 mV, avec une augmentation très rapide du courant traduisant une réactivation de la corrosion.

Les courbes de polarisation anodiques du NiTi dans la solution fluorée ainsi que dans la solution fluorée-acidifiée sont presque superposées, objectivant ainsi l'absence d'un effet synergique tel que celui décrit par Schiff *et al.* (2002) [11].

La valeur correspondant à la densité du courant au palier (I_p) semble plus judicieuse pour caractériser la vitesse de corrosion de l'alliage NiTi dans les solutions étudiées [3].

Les valeurs des différents paramètres mesurés dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans la littérature [3, 11] (*tableau II*).

The layer of corrosion products, containing mainly TiO₂, does not affect the cathodic reaction: the electrode is still exposed for oxygen breakdown.

The anodic polarization curves (positive values of the potential) are characterized, overall, by a similar appearance. One notes a monotonic increase in the density of the current indicating dissolution of the alloy, followed by a plateau with relatively few current fluctuations despite the high values of the imposed potential. This plateau appears to be related with the production of corrosion products on the surface of the alloy which protect it and increase its corrosion resistance.

The presence of a plateau does not systematically signify that the passivation film will provide good protection at the NiTi surface. The value of the current density corresponding to the plateau (I_p) is more important than the value of the corrosion current (I_{corr}), also termed corrosion rate, measured by the Tafel method on the ascending segment of the curve [14]. In an acidified medium (AS pH=2.5), passivation is observed with a reduction in the current density over a long period of potential. The passivation layer formed in this medium is thought to be more compact and resistant to alloy dissolution. This behavior has never been observed in similar studies [3, 11, 12].

This protective layer undergoes fracture beyond 1500 mv with a very sharp increase in the current corresponding to reactivation of the corrosion.

The anodic polarization curves of the NiTi immersed in fluoridated solution as well as in the fluoridated/acidified solution were virtually superimposable, thus demonstrating the absence of any synergistic activity such as that described by Schiff *et al.* [11].

The value corresponding to the current density at the plateau (I_p) appears to be a more accurate expression of the corrosion rate of NiTi alloy in the solutions in the study [3].

The values of the different parameters measured in this study are of a similar order of magnitude to those found in the literature [3, 11] (*table II*).

Tableau II

Paramètres associés aux courbes I(E) de la *figure 2*.

| Paramètres électrochimiques/ Electrochemical parameters | E _{corr} (mV/ECS) | I _{corr} (µA/cm ²) | I palier (µA/cm ²)/ I plateau (µA/cm ²) | E _a (mV/ECS) |
|--|----------------------------|---|--|----------------------------|
| Salive artificielle (pH = 5,3)/ Artificial saliva (pH =5.3) | - 30 | 41,79 | 58,88 | 1400 |
| Salive artificielle (pH = 2,5)/ Artificial saliva (pH =2.5) | - 275 | 103 | - | 1410 |
| SA + 5000ppm F-/ AS +5000 ppm F- | - 368 | 400 | 3.8 10³ | - |
| SA + (pH = 2,5) 5 000 ppm F-/ AS +(pH =2.5) 5000 ppm F- | - 335 | 440 | 4 10³ | - |

Table II

Parameters associated with I(E) curves in *figure 2*.

La spectroscopie d'Impédance

La salive artificielle acidifiée (SA pH = 2,5)

La *figure 3* illustre les diagrammes d'impédance relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive artificielle acidifiée à pH = 2,5.

Les diagrammes de Nyquist confirment le processus de passivation du NiTi en fonction du temps. Les boucles d'impédance tendent vers des valeurs importantes de résistance de polarisation (R_p) (*fig. 3*).

La salive artificielle fluorée (SA 5 000 ppm F-)

La *figure 4* illustre les diagrammes d'impédance relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive artificielle fluorée.

La résistance de l'alliage diminue clairement avec le temps d'immersion objectivant une forte dissolution de l'alliage. Ces observations confirment les constatations faites au niveau des courbes de polarisation.

La salive artificielle fluorée et acidifiée (SA, 5 000 ppm F-, pH = 2,5)

La *figure 5* illustre les diagrammes d'impédance relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive artificielle fluorée et acidifiée.

Avec le temps nous avons une passivation probablement due à l'existence de l'acide qui favoriserait la création d'une couche d'oxyde, mais rapidement la résistance diminue avec le temps de retour à sa valeur initiale. Probablement à cause de la rupture de cette couche TiO_2 sous l'action des ions F^- .

Impedance spectroscopy

Acidified artificial saliva (SA pH=2.5)

Figure 3 shows the impedance diagrams of the behavior of NiTi alloy as a function of immersion time in artificial saliva acidified at pH=2.5.

The Nyquist diagrams confirm the passivation process of NiTi as a function of time. The impedance loops show a trend towards high polarization resistance (R_p) values (*fig. 3*).

Fluoridated artificial saliva (SA 5000 ppm F-)

Figure 4 shows the impedance diagrams relative to NiTi alloy behavior as a function of time when immersed in fluoridated artificial saliva.

The alloy's resistance clearly decreased with immersion time, demonstrating significant dissolution of the alloy. These observations confirm the results obtained for polarization curves.

Fluoridated and acidified artificial saliva (SA, 5000 ppm F-, pH=2.5)

Figure 5 shows the impedance diagrams relative to the behavior of NiTi alloy as a function of immersion time in fluoridated and acidified artificial saliva.

With time, we observed passivation which was probably caused by the presence of acid creating an oxide layer. However, the resistance decreased with time to return to its initial value probably on account of the fracture of the TiO_2 layer when attacked by F^- ions.

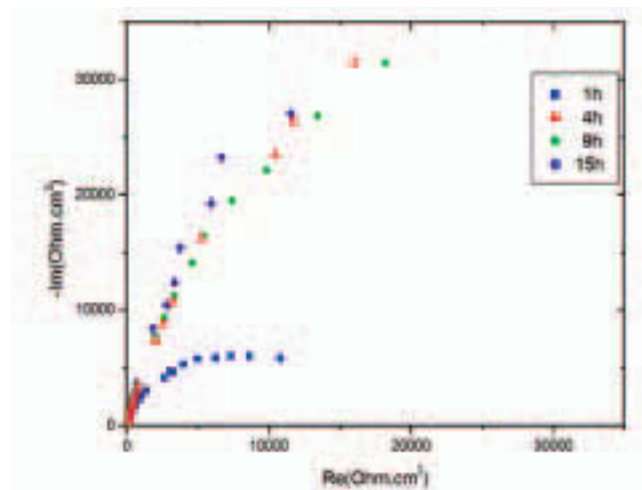


Fig. 3 : Diagrammes d'impédance type Nyquist relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive acidifiée à pH = 2,5.

Fig. 3: Nyquist-type impedance diagrams relative to the behavior of NiTi alloy as a function of time of immersion in acidified saliva at pH =2.5.

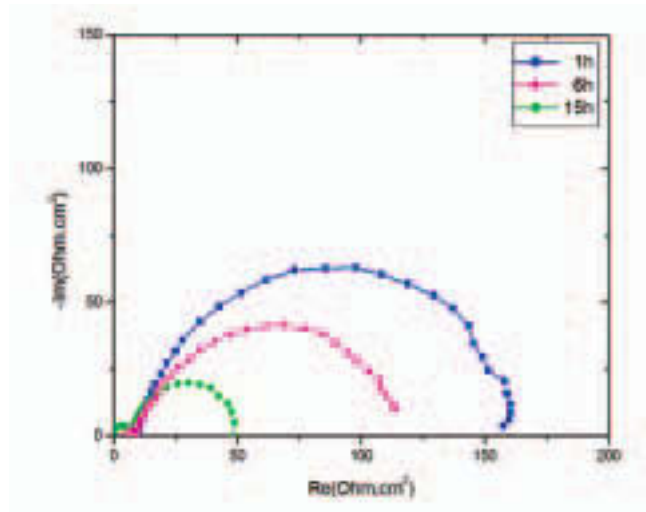


Fig. 4 : Diagrammes d'impédance type Nyquist relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive fluorée à 5 000 ppm F⁻.

Fig. 4: Nyquist-type impedance diagrams relative to the behavior of NiTi alloy as a function of time of immersion in fluoridated saliva at 5000 ppm F⁻.

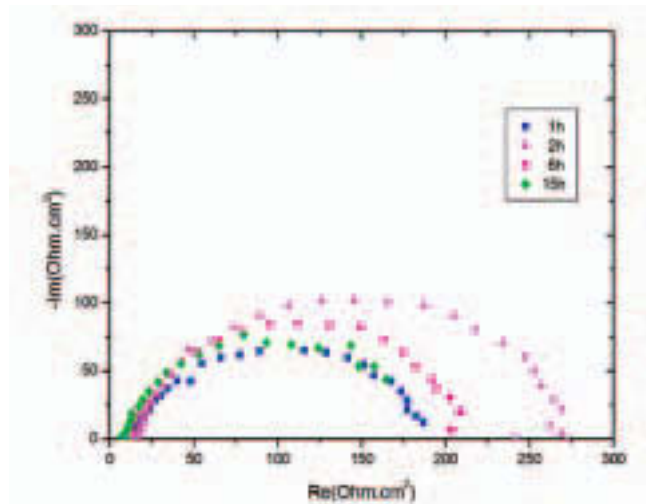


Fig. 5 : Diagrammes d'impédance type Nyquist relatifs au comportement de l'alliage NiTi en fonction du temps d'immersion dans la salive fluorée à 5 000 ppm F⁻ et acidifiée à pH = 2,5.

Fig. 5: Nyquist-type impedance relative to the behavior of NiTi alloy as a function of time of immersion in saliva fluoridated at 5000 ppm F⁻ and acidified at pH=2.5.

L'analyse de l'état de surface au MEB

La micrographie représente la surface du fil NiTi avant immersion (*fig. 6*) :

Nous notons une surface amorphe avec des rainures irrégulières et des défauts de surface liés à l'usinage du NiTi, aspect caractéristique de l'alliage et responsable par ailleurs de son indice de friction élevé en mécanique de glissement orthodontique.

Le spectre EDX de l'analyse chimique élémentaire de surface couplé au MEB, permet d'objectiver la composition de la surface du NiTi témoin (*tableau III*).

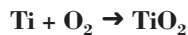
Le spectre de l'alliage montre que l'élément majoritaire, est le nickel. Le titane n'est présent qu'à 41 %, au lieu des 45 % cités par le fabricant. Cette diminution est probablement due à l'existence d'impuretés constituées par des éléments dérivés du carbone.

Les carbures en surface peuvent être présents en raison du processus de fusion dans des creusets de graphite, et peuvent localement déstabiliser le film de passivation [18].

La micrographie de la *figure 7a* (SA pH = 5,3) montre différentes régions :

- une corrosion généralisée uniforme (surface plus rugueuse que le témoin) ;
- une couche noirâtre correspondant à l'oxyde de titane (TiO₂) ;
- quelques croissances de sels, notamment le NaCl.

Le spectre objective une légère dissolution du Ti et du Ni. L'incorporation de l'oxygène plaide en faveur de la formation du film d'oxyde protecteur essentiellement constitué de TiO₂ (*tableau III*). Cette couche d'oxyde passivante se forme spontanément en milieu aqueux et dans l'air ambiant, selon l'équation :



La micrographie de la *figure 7b* (SA 5 000 ppm F-) objective :

- des rainures plus profondes et plus étendues en surface ;
- une attaque massive du Ti et du Ni (*tableau III*) avec la formation probable de fluoroxydes de titane (TiOF₂) en surface ;
- l'existence d'oxyde de Ti (TiO₂).

SEM analysis of the state of the surface

Microscopy revealed the surface of the NiTi before immersion (*fig. 6*).

We observed an amorphous surface with irregular grooves and surface defects due to NiTi milling. This appearance is characteristic of the alloy and accounts for its high friction index in orthodontic sliding mechanics.

The EDX spectrum of the elementary chemical surface analysis combined with the SEM displayed the surface composition of the control NiTi (*table III*).

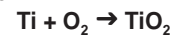
The spectrum of the alloy showed that the main element was nickel. Titanium presented only 41% as opposed to the 45% claimed by the manufacturer. This reduction was probably caused by impurities made up of carbon derivatives.

Carbides can be present following the fusion process in the pockets of graphite and can cause local destabilization of the passivation film [18].

The micrograph in *fig. 7a* (SA pH =5.3) displays different areas:

- uniform general corrosion (rougher surface than the control);
- a blackish layer formed by the titanium oxide (TiO₂);
- a number of salt growths, notably NaCl.

The spectrum shows slight dissolution of the Ti and Ni. Oxygen incorporation points to the formation of a protective film of oxide composed essentially of TiO₂ (*table III*). This passivating oxide forms spontaneously in an aqueous medium and ambient air, according to the equation:



The micrograph in *fig. 7b* (SA 5000 ppm F-) reveals:

- deeper and more more widespread surface grooves;
- a massive attack on the Ti and Ni (*table III*) with the probable surface formation of titanium fluoroxides (TiOF₂);
- the presence of titanium oxide (TiO₂).

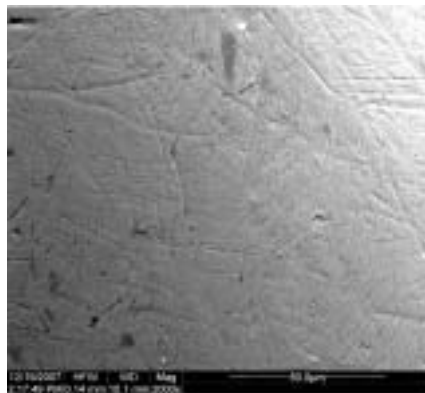


Fig. 6 : Micrographie MEB du NiTi témoin.

Fig. 6: SEM micrography of the control NiTi.

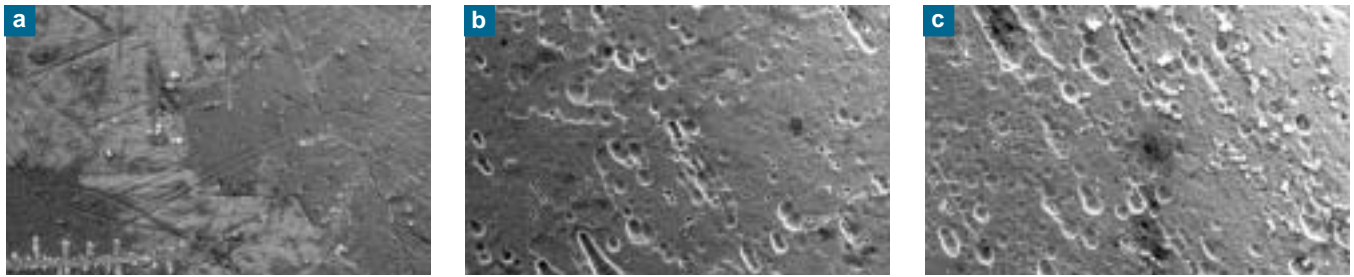


Fig. 7 a-c : Micrographies MEB du NiTi après 15 jours d’immersion : **a** : dans SA à pH = 5,3 ; **b** : dans SA fluorée à 5 000 ppm F- ; **c** : dans SA fluorée à 5 000 ppm F + pH = 2,5.

Fig. 7 a-c: SEB micrography of NiTi after 15 days immersion in: **a**: AS at pH =5.3; **b**: Fluoridated AS at 5000 ppm F-; **c**: Fluoridated AS at 5000 ppm F + pH =2.5.

Tableau III

Composition de la surface de l’alliage NiTi témoin et après immersion dans les solutions étudiées

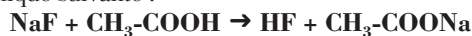
| Ions métalliques/ Metallic ions | Témoin/ Control | Immersion dans la salive pH = 5,3/ Immersion in saliva pH =5.3 | Immersion dans la salive (5 000 ppm F)/ Immersion in saliva (5000 ppm F) | Immersion dans la salive (5 000 ppm F) + pH = 2,5/ Immersion in saliva (5000 ppm F) +pH =2.5 |
|------------------------------------|--------------------|---|---|---|
| Ni (%) | 52,98 | 46,29 | 13,88 | 46,98 |
| Ti (%) | 41,64 | 34,74 | 10,34 | 36,15 |
| C (%) | 5,37 | 8,15 | 4,67 | 5,20 |
| O (%) | **** | 6,98 | 1,45 | 4,37 |
| Ca (%) | **** | 0,35 | **** | **** |
| P (%) | **** | 0,23 | *** | 0,09 |
| Na (%) | **** | 1,52 | 7,19 | 1,69 |
| Cl (%) | **** | 0,58 | **** | **** |
| F (%) | **** | *** | 34,68 | 3,95 |
| K (%) | **** | *** | 18,43 | 0,33 |

Table III

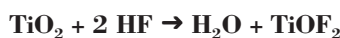
Composition of the surface of the control NiTi alloy and after immersion in the study solutions

Dans un milieu fluoré, le titane est facilement dégradé. Ce phénomène est interprété comme étant le résultat de l’intégration des ions F dans la couche d’oxyde dont les propriétés de protection se trouvent alors considérablement réduites.

Une faible quantité de fluor, en présence d’acide, induit la réaction chimique suivante :

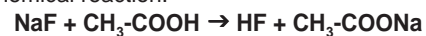


L’acide fluorhydrique peut réagir avec la couche d’oxyde de titane :

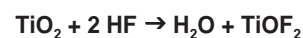


In a fluoridated medium, titanium breaks down readily. This is interpreted as resulting from the integration of F ions into the fluoridated medium in the oxide layer the protective properties of which are then severely reduced.

In the presence of acid, a small amount of fluoride triggers the following chemical reaction:



The fluorhydric acid can react with the titanium oxide layer:



Il existe alors des oxyfluorures de titane à l'état solide, avec de nombreux défauts structuraux dans la couche d'oxyde dont la protection est considérablement réduite [17].

La micrographie de la Fig.7c (SA 5 000 ppm F, pH = 5,3) objective une corrosion moins importante en profondeur. Le spectre EDX montre quelques dépôts de fluorures et de sels de Na et de K.

L'incorporation de l'oxygène plaide en faveur de la formation du film d'oxyde protecteur essentiellement constitué de TiO_2 (tableau III).

Le NiTi ne semble pas particulièrement attaqué par l'association fluor et pH. Schiff *et al.* (2002) [11] ont constaté que cet alliage semble moins touché par la salive fluorée acidifiée que ne le sont le titane pur ou l'alliage $TiAl_6V_4$ utilisé pour la réalisation d'implants ostéo-intégrés. L'association du nickel au titane permet sans doute au titane de mieux résister à l'attaque acide.

Le Ti libéré après dégradation électrochimique du NiTi n'est pas cytotoxique. Toutefois, une augmentation de la libération des ions Ti indiquerait la détérioration du film de passivation et l'augmentation concomitante de la libération des ions Ni qui sont des éléments cytotoxiques [16].

L'étude de Huang *et al.* (2005) [16] a révélé que le taux le plus haut de Ni libéré dans une solution acide à pH 2,5 serait équivalent à 131,6 μg (arc supérieur et inférieur) mesuré au premier jour d'immersion. Cette valeur reste bien en deçà de la concentration critique (600-2 500 μg) nécessaire pour provoquer une allergie [19] et bien sous le niveau de l'apport alimentaire quotidien (300 à 500 μg) [16, 20].

Au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente (28 jours), le taux de Ni libéré diminue considérablement. Il est estimé aux alentours de 14,4 à 57,9 μg par jour à pH = 2,5.

Il se trouve à moins de 10 μg par jour si le pH est supérieur ou égal à 3,5 [16].

Toujours est-il qu'il vaut mieux prévenir que guérir et surtout identifier les patients à prédispositions génétiques et/ou biologiques afin d'éviter l'apparition de toutes sortes de toxicités.

Conclusion

Le pH acide provoque une corrosion rapide du NiTi sujette à une passivation avec le temps.

Le NiTi semble très sensible à l'attaque du fluor qui réduit nettement sa résistance à la corrosion.

L'acide fluorhydrique (HF) est reconnu pour être responsable de la dissolution du film de passivation formée par le TiO_2 .

L'association fluorure et pH acide ne semble pas parvenir à une synergie d'action contre la résistance à la corrosion du NiTi.

De ce fait, bien que le fluor soit un atout indéniable dans la prévention de la carie dentaire, il faut reconnaître qu'il pourrait interférer avec les propriétés électrochimiques des fils orthodontiques, entraînant des répercussions cliniques possibles. La libération de substances toxiques, notamment le Ni, pourrait être à l'origine d'allergies ou même de carcinogènes sur des terrains prédisposés.

Solid state titanium oxyfluorides are then present with numerous structural defects in the oxide layer, the protective ability of which is considerably reduced [17].

The micrograph in *fig. 7c* (SA 5000 ppm F, pH =5.3) reveals less severe in-depth corrosion. The EDX spectrum shows a number of fluoride deposits and Na and K salts.

Oxygen incorporation points to the formation of a protective film of oxide composed essentially of TiO_2 (table III).

NiTi does not seem to be particularly affected by the fluoride pH combination. Schiff *et al.* (2002) [11] observed that this alloy appears to be less impacted by fluoridated acidified saliva than are pure titanium or the $TiAl_6V_4$ alloy used in the manufacture of osseointegrated implants. The association of nickel and titanium no doubt enables titanium to better resist acid attack.

The Ti released after electrochemical degradation of NiTi is not cytotoxic. Nonetheless, increased numbers of released Ti ions would indicate deterioration of the passivation film and a concomitant increase in the release of Ni ions which are cytotoxic [16].

The study by Huang *et al.* (2005) [16] revealed that the highest rate of Ni released in an acid solution at pH 2.5 amounts to 131.6 μg (upper and lower archwire) measured on the first day of immersion. This value is still well below the critical concentration (600-2500 μg) required to trigger allergies [19] and well under the level in daily food intake (300 à 500 μg) [16, 20].

As the immersion time increases (28 days), the concentration of Ni released drops considerably and is estimated to stand around 14.4 to 57.9 μg per day at pH= 2.5.

It is less than 10 μg per day if the pH is higher than or equal to 3.5 [16].

Nonetheless, prevention is better than cure and it is wisest, above all, to single out those patients with genetic and/or biological predispositions in order to avoid the advent of all kinds of toxicities.

Conclusion

Acid pH triggers rapid corrosion of NiTi which undergoes passivation over time.

NiTi appears to be susceptible to fluoride attack which considerably reduces its corrosion resistance.

Hydrofluoric acid (HF) is recognized to be responsible for dissolving the passivation film formed by TiO_2 .

The combination of fluoride and acid pH does not appear to achieve synergistic activity against NiTi corrosion resistance.

Consequently, although fluoride is undeniably beneficial in the prevention of dental caries, it must be acknowledged that it could interfere with the electrochemical properties of orthodontic wires, thus giving rise to possible clinical repercussions. The release of toxic substances, notably Ni, could be responsible for allergies and even carcinogenesis in predisposed subjects.

Les rainures de corrosion en surface du NiTi peuvent augmenter l'indice de friction, retarder l'alignement dentaire dans les phases de nivellement, exceptionnellement être à l'origine d'une fracture du NiTi (s'il existe un défaut structurel associé d'origine industrielle).

The NiTi surface corrosion grooves can increase the friction index, retard dental alignment during the levelling phase, and, exceptionally, give rise to fracture of the NiTi in the presence of an associated structural defect of industrial origin.

Références/References

1. Shabalovskaya SA. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. *Biomed Mater Eng* 1996 ;6(4):267-289.
2. Wever DJ, Veldhuizen AG, Sanders MM, Schakenraad JM, van Horn JR. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel– titanium alloy. *Biomaterials* 1997 ;18(16):1115-1120.
3. Li X, Wang J, Han E-H, Ke W. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires. *Acta Biomaterialia* 2007 ;3:807-815.
4. Genelhu MCLS, Marigo M, Alves-Oliveira LF, Malaquias LCC, Gomez RS. Characterization of nickel-induced allergic contact stomatitis associated with fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2005 ;128:378-381.
5. Staerkjaer L, Mennle T. Nickel allergy and orthodontic treatment. *Euro J Orthod* 1990 ;12:284-289.
6. Wang J, Li N, Rao G, Han E-H, Ke W. Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva. *Dent Mater* 2007 ;23:133-137.
7. Yokoyama K, Kanekob K, Ogawac T, Moriyama K, Asaoka K, Sakaic J. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni–Ti alloy in fluoride solutions. *Biomaterials* 2005 ;26:101-108.
8. Mabillean G, Bourdon S, Joly-Guillou ML, Filmon R, Baslé MF, Chappard D. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Acta Biomaterialia* 2006 ;2:121-112.
9. Desfontaines J. La prévention de la carie : le fluor. *Rev Orthop Dento Faciale* 2002 ;36:335-350.
10. Leung VW, Darvell BW. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J Dent* 1997 ;25:475-484.
11. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* 2002 ;23:1995-2002.
12. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontic wires. *Biomaterials* 2004 ;25:4535-4542.
13. Schiff N, Dalard F, Lissac M, Morgon L, Grosogeat B. Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes. *Eur J Orthod* 2005 ;27:541-549.
14. Normand B, Pébère N, Balland B, Wery M, Richard C. Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. PPUR presses polytechniques, Paris, 2004:775 p.
15. Bentahar Z, Bourzgui F, Zertoubi M, El Adioui-Joundy S. Dégradation électrochimique des matériaux métalliques utilisés en orthodontie. *Int Orthod* 2005;3(1):5-17.
16. Huang HH, Chiu HY, Lee TH, *et al.* Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003 ;24:3585-3592.
17. Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dent* 1996 ;24(1-2):109-115.
18. Rondelli G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* 1996 ;17(20):2003-2008.
19. Kaaber K, Veien NK, Tjell JC. Low nickel diet in the treatment of patients with chronic nickel dermatitis. *Br J Dermatol* 1978 ;98:197-201.
20. Staffolani N, Damiani F, Lilli C, Guerra M, Staffolani NJ, Belcastro S, Locci P. Ion release from orthodontic appliances. *J Dent* 1999 ;27:449-454.