



Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35® et des fils acier inoxydable multibrins D-Rect® en milieu acide

Nicolas Redon

► To cite this version:

Nicolas Redon. Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35® et des fils acier inoxydable multibrins D-Rect® en milieu acide. Médecine humaine et pathologie. 2012. hal-02095442

HAL Id: hal-02095442

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02095442>

Submitted on 10 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**UNIVERSITE DE LORRAINE
FACULTE D'ODONTOLOGIE**

➤ **ANNEE 2012**

MEMOIRE

pour le Certificat d'Etudes Cliniques Spéciales Mention Orthodontie

Nicolas REDON

**RESISTANCE A LA CORROSION DES
FILS COPPER NI-TI 35[®] ET DES FILS
ACIER INOXYDABLE MULTIBRINS
D-RECT[®] EN MILIEU ACIDE**

Présenté et soutenu le 10 décembre 2012

Pr. M.P. FILLEUL
Pr. O. SOREL
DR. BARTHELEMI
Dr. CROCQUET
Dr. R. MATHIS

Professeur des Universités-Praticien hospitalier
Professeur des Universités-Praticien hospitalier
Maître de conférence des Universités-Praticien hospitalier
Maître de conférence des Universités-Praticien hospitalier
Maître de conférence des Universités-Praticien hospitalier

Directeur
Juge
Juge
Juge
Juge

Mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui nous auront aidé à l'élaboration de ce mémoire.

Remerciements à l'équipe enseignante du service d'Orthopédie Dento-faciale de la faculté de Nancy:

- Au Professeur M.P. FILLEUL, directeur de mémoire, qui nous a guidé dans nos recherches et tout au long de la rédaction de ce mémoire.

- Au Docteur Olivier GEORGE, pour son aide précieuse durant toutes ses années.

Remerciements au Pr. RAPIN et à son équipe de l'IJL (Institut Jean Lamour, équipe 206, laboratoire Chimie et Physique des solides et surfaces CP2S) de la Faculté de Lorraine pour nous avoir donné accès à leur laboratoire et pour tous leurs conseils avisés.

Remerciements à l'équipe du SCMEM (Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X) de l'université Henri Poincaré de Nancy qui nous a mis à disposition ses instruments.

Remerciements à ma famille et à mon épouse pour leur soutien et leurs encouragements.

Sommaire

1	INTRODUCTION	1
2	RAPPELS SUR LES FILS	2
2.1	LES FILS NICKEL TITANE	2
2.1.1	HISTORIQUE	2
2.1.2	LES 3 EFFETS DE CES FILS.....	3
2.1.3	ETUDES REALISEES A CE JOUR.....	7
2.2	LES FILS MULTIBRINS	9
2.2.1	LES FILS TORSADES RONDS.....	9
2.2.2	LES FILS TORSADES AVEC UN FIL COAXIAL	10
2.2.3	LES FILS TRESSES FAÇONNES RECTANGULAIRES	10
2.2.4	LES FILS TORSADES RECTANGULAIRES	11
2.2.5	AVANTAGES DES FILS MULTIBRINS RECTANGULAIRES	11
2.2.6	INCONVENIENTS	11
2.2.7	INDICATIONS ET CONTRE-INDICATIONS.....	12
3	RAPPELS DE CORROSION	13
3.1	DEFINITIONS	14
3.1.1	OXYDANT.....	14
3.1.2	REDUCTEUR	14
3.1.3	REACTION D'OXYDOREDUCTION.....	14
3.1.4	REACTIONS DE CORROSION.....	15
3.1.5	LE PHENOMENE DE PASSIVATION	15
3.1.6	POTENTIEL DE CORROSION (ECORR)	16
3.1.7	COURANT DE CORROSION (ICORR)	16
3.2	PRINCIPES GENERAUX	16
3.3	LES DIFFERENTES FORMES DE CORROSION DES ALLIAGES ORTHODONTIQUES	19
3.3.1	LA CORROSION GENERALISEE.....	19
3.3.2	LA CORROSION LOCALISEE	20
3.4	FACTEURS INTERVENANTS DANS LE PROCESSUS DE CORROSION	23
3.5	ETAT DE SURFACE	23
3.6	PH MOYEN DE LA SALIVE	24
3.7	PH MOYEN DES SODAS	25

4	RAPPELS SUR LA BIOCOMPATIBILITE	27
4.1	INFLUENCE DE LA CORROSION DES ARCS ORTHODONTIQUES SUR LA BIOCOMPATIBILITE	28
4.2	INFLUENCE DE LA CORROSION DES ARCS ORTHODONTIQUES SUR LA BIOMECHANIQUE	29
5	RAPPELS SUR LES PHENOMENES ALLERGIQUES	30
5.1	PREVALENCE	30
5.2	MECANISMES	31
5.3	SIGNES CLINIQUES	33
5.4	ETUDES REALISEES A CE JOUR	34
6	PROTOCOLE	35
6.1	MATERIEL ET METHODE	35
6.1.1	ANALYSE DE LA COMPOSITION DES FILS.....	36
6.1.2	COMPOSITION DE LA SALIVE ACIDIFIEE	40
6.1.3	TEST DE CORROSION (POTENTIEL DE CORROSION, COURANT DE CORROSION, ET RESISTANCE DE POLARISATION)	42
6.2	RESULTATS	45
6.2.1	COMPOSITION DES ECHANTILLONS DE FILS	45
6.2.2	ETUDE DE LA CORROSION : PRESERIE SUR 24H.....	48
6.2.3	ETUDE DE LA CORROSION SUR 1 HEURE EN MILIEU ACIDIFIE A PH=2,52	54
6.3	ANALYSE STATISTIQUE	60
7	DISCUSSION	61
7.1	COMPOSITION DES ECHANTILLONS DE FILS	61
7.2	SALIVE UTILISEE	62
7.3	PRESERIE SUR 24 HEURES	62
7.4	ETUDE SUR 1 HEURE EN MILIEU ACIDE	63
8	CONCLUSIONS	66
9	ANNEXES	68
10	TABLE DES TABLEAUX	70
11	TABLE DES FIGURES	71
12	BIBLIOGRAPHIE	73

1 INTRODUCTION

Les habitudes alimentaires de nos patients, surtout adolescents, changent. JAIN (43) rapporte que la consommation moyenne des américains en lait et boissons sucrées a évolué dernièrement. En 1966, les américains consommaient environ 76 litres de boissons sucrées et 125 litres de lait par an. En 2003, le ratio s'était inversé avec environ 174 litres de boissons sucrées et 83 litres de lait.

En 2009, la consommation de sodas a encore augmenté. YIP (73) rapporte ainsi qu'au Royaume Uni, sur les 2 à 3 litres d'eau nécessaires par jour pour un Homme, la moitié de ce volume est composée de sodas.

Un soda se définit comme « une boisson gazeuse faite d'eau chargée de gaz carbonique, additionnée de sirop de fruit » (Le Petit Larousse). Des acides sont rencontrés dans les sodas. Les plus rencontrés sont l'acide carbonique (H_2CO_3), l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'acide citrique E330 ($C_6H_8O_7$).

Par ailleurs, l'orthodontie nécessite la mise en place de dispositifs, souvent métalliques, sur les dents afin de le déplacer. Le comportement des différents matériaux utilisés dans la cavité buccale peut être analysé sous deux angles différents : les effets du matériau sur le milieu, ainsi que les effets du milieu sur le matériau. Dès l'insertion d'une attache ou d'un arc dans le milieu buccal, une cascade de réactions chimiques se met en place. La consommation de boisson acide pourrait donc avoir un impact sur ces dispositifs, en particulier en ce qui concerne la résistance à la corrosion.

La corrosion d'un matériau s'accompagne d'une perte de matière pouvant avoir des conséquences sur l'organisme et générer des réactions d'hypersensibilité.

Ainsi, le but de ce travail est d'étudier et de comparer le comportement électrochimique d'alliages utilisés en orthodontie en milieu acidifié. Le choix des alliages s'est porté sur deux types utilisés dans les premiers stades d'un traitement d'orthodontie : les alliages cuivre-nickel-titane et les alliages acier inoxydable multibrins.

2 RAPPELS SUR LES FILS

2.1 LES FILS NICKEL TITANE

2.1.1 HISTORIQUE

Les premiers alliages orthodontiques en nickel-titane ont d'abord été présentés par ANDREASEN en 1971 : ils sont connus sous le nom de Nitinol et sont issus des recherches de BUEHLER en 1963 (16).

On peut classer historiquement les différents alliages nickel-titane ainsi :

- 1972 : le *Nitinol conventionnel*. Nitinol est l'acronyme de **N**ickel-**T**itanium **N**aval **O**rdnance **L**aboratory. On attribuait la possibilité de la mémoire de forme à ces alliages. En fait, le premier arc mis sur le marché, appelé Nitinol®, était composé de 50% de nickel et de 50% de titane. Il ne présentait pas d'effet « mémoire de forme », à cause du travail à froid réalisé sur cet arc lors de sa fabrication.
Cet alliage présente cependant les avantages suivants selon KUSY (48): rigidité basse, force continue et faible, haut « springback » (= effet de détente, effet de ressort selon LOREILLE (50)). Mais on lui reproche de ne travailler que dans le domaine élastique et non dans le domaine pseudo-élastique.
- 1985 : *NiTi chinois* TIEN HUA CHENG de l'institut de recherche générale des métaux non ferreux de Pékin. Il possède une température de transition plus basse que le Nitinol, et une élasticité plus importante. Il présente une rigidité basse et une élasticité élevée. Le rapport charge/déformation est considérablement plus élevé pour de faibles activations que pour de grandes activations (16).

- 1986 : *NiTi japonais* développé par MIURA et MOGGI avec le soutien de la Furukawa Electric Corporation. Il est commercialisé actuellement sous le nom de Bioforce®, Sentalloy® ou Neosentalloy®. Ce fil possède un excellent effet détente et il y a peu de déformation plastique du matériau
- 1994 : Apparition du Copper Ni-Ti® présenté par SACHDEVA. Au début, ces alliages étaient très difficiles à contrôler car pour une variation très faible de la composition, la température de transformation de l'alliage variait de 1°C. Le principe de la thermo-élasticité repose sur le fait que l'alliage est activé par la chaleur de la cavité buccale et retourne à sa forme initiale par ce moyen. Pour KUSY (48), cet arc semble être le meilleur.

Il délivre par rapport au nickel-titane classique une force constante sur une plus grande étendue d'activation. Il présente aussi un meilleur effet détente ainsi qu'une résistance à la déformation permanente plus marquée.

2.1.2 LES 3 EFFETS DE CES FILS

Selon IJIMA (41), les fils orthodontiques en alliage nickel-titane possèdent certaines caractéristiques comme la super-élasticité et la mémoire de forme. Les alliages nickel-titane super-élastiques sont donc utilisés en orthodontie dans les premières phases de traitement, que sont le nivellement et l'alignement des dents, grâce aux forces constantes délivrées par ces alliages.

L'effet caoutchoutique est également rapporté comme une propriété de ces alliages.

Le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite en martensite. Elle s'effectue sans diffusion des espèces atomiques entre des températures dites basse (température « martensitique ») et haute (température « austénitique ») selon JORDAN (44).

Généralement, la charge d'un fil orthodontique s'effectue entre 22°C (température ambiante) et 35°C alors que la décharge se réalise à 35°C. Ainsi, un alliage, pour être performant dans le milieu buccal, doit être austénitique à température ambiante (=

température de mise sous contrainte de l'arc). Il faut également que la température Martensite start (M_s) ne soit pas trop basse par rapport à la température ambiante afin que les contraintes imposées lors de l'insertion de l'arc dans les attaches orthodontiques provoquent la transformation martensitique.

Il faut également que la température Austenite finish (A_f) soit inférieure à 37°C (44).

L'effet superélastique

L'application d'une contrainte induit des variantes de martensite orientées qui provoquent une déformation importante dans le même sens que cette contrainte. Cette déformation est réversible : lors de la suppression de la contrainte, il se produit la réaction inverse en austénite. Ce comportement est appelé effet superélastique (53).

La super-élasticité se manifeste par la récupération complète de la forme de l'échantillon lorsque la contrainte cesse.

Lors de l'application d'une contrainte, on observe tout d'abord la déformation élastique de l'austénite. Puis il y a formation de martensite (correspond au premier plateau sur la courbe de charge/décharge).

Lorsque la contrainte cesse, il y a retour de la martensite en phase austénitique par transformation inverse, via un second plateau. La déformation élastique initiale de l'austénite est aussi récupérée à la fin de ce second plateau (44).

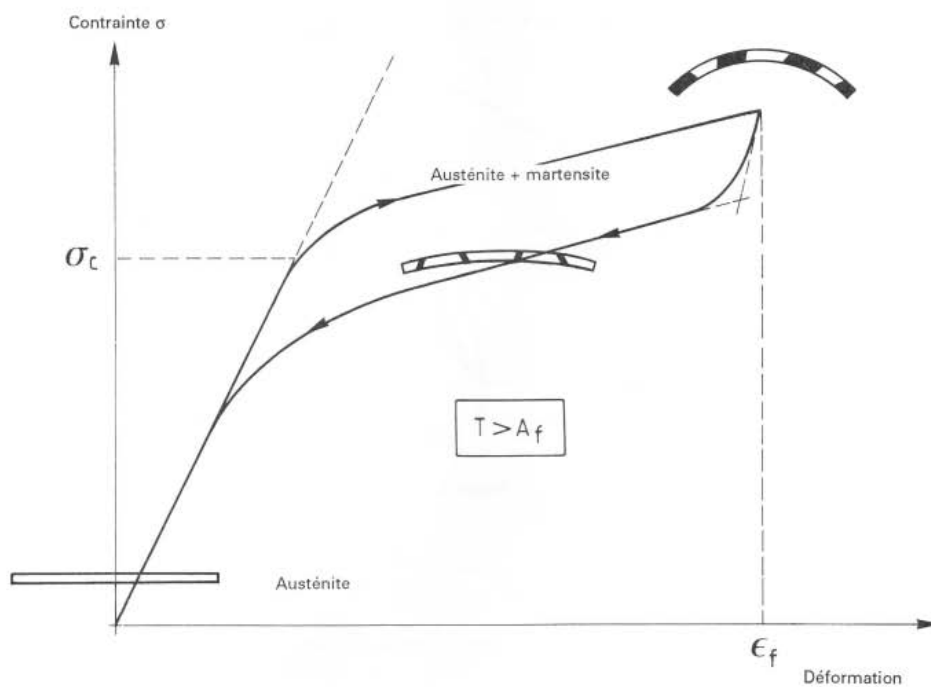


Figure 1 – L'effet superélastique (53)

Selon GUENIN (31), la super-élasticité se manifeste à des températures supérieures à Austenite Finish A_f par l'apparition sous contrainte d'une déformation réversible anormalement importante, du même ordre que celle que l'on peut obtenir en mémoire de forme.

La contrainte nécessaire à l'apparition de la super-élasticité varie avec la température et est d'autant plus faible que l'on se rapproche de la température M_s .

L'effet mémoire de forme

Un alliage métallique possède une mémoire de forme si, après déformation permanente à basse température, il retrouve sa forme initiale par simple chauffage (53).

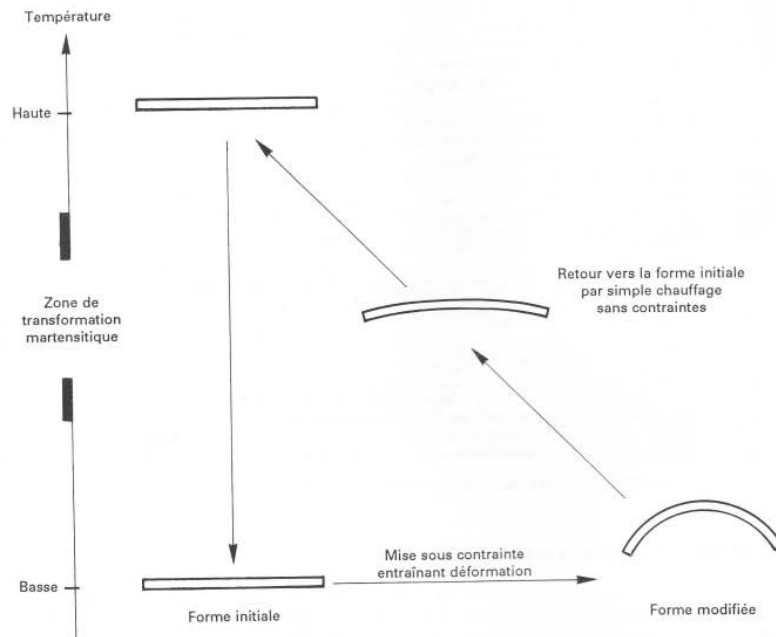


Figure 2 – L'effet mémoire de forme (53)

Lors de l'application d'une contrainte à une température inférieure à M_f , il y a déformation élastique de la martensite, puis réorientation des plaquettes de martensite. Cet état se maintient lorsque la contrainte cesse.

En réchauffant le matériau à une température supérieure à A_f , la transformation inverse se produit et l'échantillon retrouve sa forme initiale (44).

Selon GUENIN (1988), l'effet mémoire de forme est lié « à une transformation structurale réversible de type martensitique thermo-élastique qui se produit entre la température T_0 à laquelle on a déformé l'échantillon et la température T_1 atteinte pour qu'il retrouve sa forme ».

L'effet caoutchoutique

A une température inférieure à M_f , la déformation de la martensite due à la réorientation des variantes est partiellement réversible : passage de l'état 2 à l'état 3 sur la *figure 3*. A partir de l'état pré-déformé ainsi obtenu, l'effet caoutchoutique correspond au passage réversible entre les états 3 et 2, ou 3 et 4.

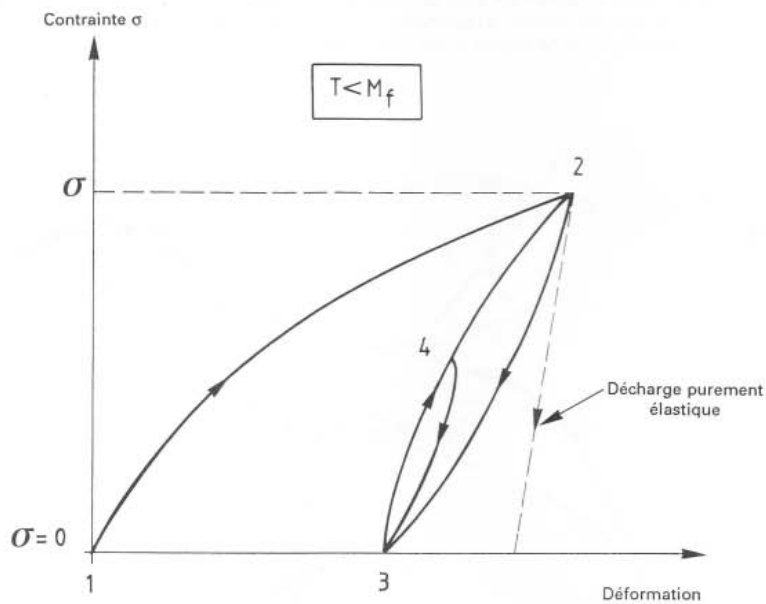


Figure 3 – L'effet caoutchoutique (53)

Selon GUENIN (31), si on supprime une contrainte à basse température, il se produit un léger retour en arrière des interfaces des phases martensitiques, ce qui provoque une déformation inverse supérieure à celle que l'on a par simple retour élastique habituel : c'est l'effet caoutchoutique.

2.1.3 ETUDES REALISEES A CE JOUR

Plusieurs auteurs ont testé la résistance à la corrosion des alliages en nickel-titane, dans différentes conditions.

Selon IJIMA (41), la résistance à la corrosion des alliages nickel-titane dans une solution physiologique saline est plus importante que celle des aciers ou des alliages cobalt-chrome.

Selon GROSGOGAT (30), le potentiel et le courant de corrosion d'un alliage nickel-titane-cuivre est très proche de ceux d'un alliage nickel-titane classique.

La résistance à la corrosion des alliages nickel-titane est inférieure à celle du titane pur.

Pour SEGAL (65), l'application d'une contrainte sur un fil orthodontique ne semble pas avoir d'influence sur le phénomène de corrosion localisée.

D'après HUANG (37,39), la composition et la fabrication du fil nickel-titane, le pH et le temps d'immersion ont une influence sur le taux de corrosion, mais pas l'état de surface. Il note ainsi que plus le pH est faible, plus le taux de corrosion est important. De plus, proportionnellement, le relargage d'ions nickel est important dès le premier jour d'immersion. Ensuite, il continue mais dans des proportions moindres. Ceci confirme les travaux de BARRETT (5) montrant que les ions nickel relargués des appareils orthodontiques augmentaient pendant la première semaine puis diminuaient par la suite.

ELIADES, en 2000 (23), montre qu'il n'y a pas de différence de corrosion entre les zones antérieures et postérieures d'un arc, entre les différents fabricants, et entre les différentes sections rondes, carrées ou rectangulaires. RONDELLI (61) confirme la non-influence de la géométrie du fil. Cependant, WIDU (72) rapporte dans son étude des différences significatives de corrosion entre des fils en alliage nickel-titane provenant de différents fournisseurs.

De plus, ELIADES (23) met en évidence la formation de précipité de NaCl, KCl ou CaP sur les arcs. Ceux-ci sont d'autant plus importants que l'arc est resté longtemps en bouche. Ces précipités pourraient avoir un rôle dans la protection des fils nickel-titane contre la corrosion à des pH faibles. Mais la rugosité de surface serait augmentée, et par conséquent la friction.

GRIMSDOTTIR (29) montre que la proportion nickel/titane s'inverse dans les puits de corrosion. La quantité de titane augmente (ratio de 58/42).

ELIADES (25) a quantifié les concentrations de métaux contenues dans la salive de patients orthodontiques. Il ne montre pas de différences significatives entre un patient porteur d'un arc en acier ou un arc en nickel-titane.

2.2 LES FILS MULTIBRINS

JOHNSON, dès 1934, signale qu'il est possible d'obtenir un arc plus flexible en utilisant deux fils fins au lieu d'un fil épais.

L'addition de brins de petit diamètre et de faible rigidité permet d'obtenir des fils multibrins en acier qui, à section équivalente, sont moins rigides et possèdent un rapport limite élastique/module d'élasticité beaucoup plus élevé.

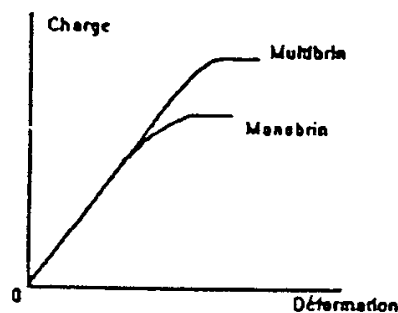


Figure 4 – Courbe charge/flexion d'un arc monobrin à contour rond et d'un arc multibrins à contour de même section (67)

Pour STEPHENS (67) "le fait d'utiliser plusieurs brins permet d'augmenter la limite d'élasticité sans modifier le rapport charge/flexion de l'arc pour les fils ronds torsadés".

Les fils multibrins sont disponibles avec une section ronde ou une section rectangulaire.

Les fils multibrins ronds, sont soit torsadés, soit tressés, soit encore coaxiaux (brins torsadés autour d'un brin axial).

Les fils multibrins rectangulaires sont soit torsadés, soit tressés.

2.2.1 LES FILS TORSADES RONDS

Il existe différentes marques :

Ex : WALLABY® (Ormco)

TRI-FLEX® (RMO) 3 brins

TRIPLE FLEX® (Ormco) 3 brins

DENTAFLEX® (Dentaurum) 3 brins...

Ils sont peu malléables et s'effilochent.

2.2.2 LES FILS TORSADES AVEC UN FIL COAXIAL

Ex : RESPOND® (Ormco) 6 brins

SUPRA-FLEX® (RMO)

DENTAFLEX® (Dentaurum) 6 brins...

Ces fils, au rapport charge/flexion faible, sont essentiellement utilisés dans les phases d'alignement.

BURSTONE (16) compare le fil NiTi chinois au Respond®. Bien que les pentes moyennes de décharge décroissent de façon identique, le système de force délivré est différent, les moments produits par le fil tressé étant beaucoup plus faibles.

2.2.3 LES FILS TRESSES FAÇONNES RECTANGULAIRES

Ex : FORCE 9® (Ormco) 9 brins

D-RECT® (Ormco) 8 brins

DENTAFLEX® (Dentaurum) 8 brins...

Ils sont vendus en arcs préformés.

2.2.4 LES FILS TORSADES RECTANGULAIRES

Ex : QUAD-CAT® (GAC)

Ils sont moins sensibles à l'écrouissage. Ils sont distribués en arcs préformés.

2.2.5 AVANTAGES DES FILS MULTIBRINS RECTANGULAIRES

Ils allient la possibilité d'engendrer

- des moments pour contrôler le torque des dents
- une flexibilité plus élevée que les fils monobrins
- une limite élastique élevée.

Selon BURSTONE (15), pour des fils rectangulaires tressés le fait d'utiliser plusieurs brins ne permet pas d'augmenter la limite d'élasticité sans modifier le rapport charge/déformation de l'arc (rigidité).

Exemple : le "FORCE 9®" (9 brins) a une rigidité supérieure au "D-RECT®" (8 brins) (BURSTONE, 1981).

2.2.6 INCONVENIENTS

Les arcs torsadés tendent à se détorsader à leurs extrémités, ce qui peut irriter les muqueuses. De plus, leur état de surface peut poser des problèmes de rétention de plaque bactérienne.

2.2.7 INDICATIONS ET CONTRE-INDICATIONS

Indications

En raison de leur faible coefficient de rigidité, ils sont essentiellement indiqués pour les phases de nivellement et d'alignement (27).

Grâce à sa flexibilité, il peut être utilisé comme arc d'intercuspidation. Il permet l'alignement naturel et fonctionnel des arcades durant la phase finale du traitement.

Contre-indications :

Ces fils ne peuvent pas être utilisés comme armature de stabilisation (27).

De plus, leur surface rugueuse accentue les forces de frottement arc-attaches entraînant un mauvais glissement.

3 RAPPELS DE CORROSION

Parfois, la corrosion d'un matériau a un effet bénéfique par la formation d'un produit de protection à sa surface, mais, la plupart du temps la corrosion est néfaste pour le matériau en entraînant une dégradation de celui-ci.

La corrosion d'un matériau peut se définir par une destruction progressive, une lente désagrégation, un effritement d'une substance, ou d'une surface par effet chimique.

On peut aussi définir la corrosion comme un processus d'interaction entre un matériau solide et son environnement chimique, qui provoque une perte de substance du matériau, un changement de ses caractéristiques structurales ou une perte de son intégrité structurale (42).

Un arc orthodontique, comme tout autre biomatériau, lorsqu'il est mis en bouche, va subir une dégradation provoquée par le milieu buccal.

L'origine de cette dégradation peut être chimique, électrochimique ou d'ordre biologique (attaque microbienne)

La corrosion est visible sur les surfaces externes du biomatériau. Les couches atomiques superficielles sont les premières à réagir avec le milieu environnant car elles restent réactives d'un point de vue électronique.

Puis, progressivement, la corrosion peut entraîner des altérations en profondeur, dans le biomatériau.

TOMS (68) décrit comme conséquences de la corrosion des pertes de dimension, des forces appliquées aux dents modifiées, des risques de fractures augmentés et des relargages d'ions métalliques.

3.1 DEFINITIONS

3.1.1 OXYDANT

Les électrons cédés par un élément lors de son oxydation doivent être captés par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de fixer un ou plusieurs électrons est appelé « oxydant » (59).

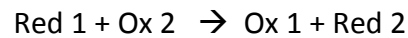
3.1.2 REDUCTEUR

Les électrons fixés par un élément lors de sa réduction doivent être fournis par un autre élément. Un élément (ou l'espèce qui le contient) capable de céder un ou plusieurs électrons, est appelé « réducteur » (59).

3.1.3 REACTION D'OXYDOREDUCTION

En solution aqueuse, c'est une réaction chimique dans laquelle les réactifs sont transformés en produits par transfert d'électrons entre les espèces mises en jeu. Un corps ne peut être réduit sans l'intervention d'un réducteur pour fournir les électrons et un corps ne peut être oxydé sans la présence d'un oxydant pour capter les électrons cédés. Ainsi, par exemple, une forme réduite Red1 ne peut être transformée en forme oxydée Ox1 sans la présence d'un oxydant Ox2 capable de capter les électrons cédés par Red1. Simultanément, Ox2 se transforme en sa forme réduite Red2. Il s'ensuit qu'une réaction d'oxydoréduction fait obligatoirement intervenir deux couples redox : Ox1/Red1 et Ox2/Red2. Son équation peut être obtenue en superposant les deux demi-équations électroniques des deux couples mis

en jeu et en tenant compte du fait qu'au cours d'une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'électrons captés doit être égal au nombre d'électrons cédés et vice-versa (59).



3.1.4 REACTIONS DE CORROSION

Ce sont des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnant. En milieu aqueux, toute corrosion qui provoque l'oxydation du métal est une réaction électrochimique avec transfert d'électrons cédés par le métal et captés par l'agent oxydant (59).

3.1.5 LE PHENOMENE DE PASSIVATION

La surface d'un métal est recouverte d'une couche de composé solide plus ou moins adhérent et donc plus ou moins protecteur (oxyde ou hydroxyde). Lorsque le film formé protège effectivement le métal d'une attaque ultérieure, on parle de « passivité du métal » (59).

Ainsi, les alliages à base de titane, comme les alliages nickel-titane, réputés pour leur très grande résistance à la corrosion doivent cette propriété à la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO_2).

Les oxydes de titane se formant peuvent exister sous 3 formes différentes : TiO_2 , la plus courante et la plus stable, TiO et Ti_2O_5 (22).

Pour WANG (69), le film passif d'un fil orthodontique de nickel-titane est plus stable à un pH neutre qu'à un pH acide ou basique.

RONDELLI (61) remarque que la présence d'un film de carbures sur la couche de TiO_2 serait un facteur aggravant la corrosion.

3.1.6 POTENTIEL DE CORROSION (ECORR)

C'est le potentiel pris par un métal immergé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif.

Un métal se corrode d'autant plus facilement que son potentiel de corrosion est faible (59).

3.1.7 COURANT DE CORROSION (ICORR)

Unité de mesure de la vitesse d'une réaction de corrosion, exprimée en Ampères/m² (59).

3.2 PRINCIPES GENERAUX

Il existe différents types de corrosion. Mais, pour les biomatériaux métalliques, la forme la plus commune est la corrosion aqueuse.

Il se produit 2 réactions :

- une réaction anodique avec oxydation du métal : ainsi le métal se solubilise



- une réaction cathodique ou un élément gagne un ou plusieurs électrons



Les vitesses des deux réactions doivent être égales.

Le risque de survenue de la réaction de corrosion est déterminé thermodynamiquement et est exprimé par la valeur de l'énergie libre de Gibbs ΔG de la réaction.

La stabilité du métal dépendra :

- du pH
- du potentiel électrique de la pièce en métal par rapport à la solution, qui détermine la capacité des électrons à quitter le métal.

La série galvanique, ou échelle standard des potentiels d'oxydo-réduction, est une liste croissante des potentiels standards des différents métaux et alliages dans l'eau sous conditions normales de température (25°C) et de pression (pression atmosphérique), à pH = 0 (59).

On distingue 3 types de métaux :

- inertes,
- actifs,
- passifs

<i>Oxydant</i>	<i>E° (V)</i>	<i>Réducteur</i>
F ₂	+2,87	F ⁻
S ₂ O ₈ ²⁻	+2,01	SO ₄ ²⁻
Au ⁺	+1,69	Au
Ag ⁺	+0,80	Ag
Fe ³⁺	+0,77	Fe ²⁺
Cu ²⁺	+0,34	Cu
CH ₃ CHO	+0,19	CH ₃ CH ₂ OH
SO ₄ ²⁻	+0,17	SO ₂
Sn ⁴⁺	+0,15	Sn ²⁺
S ₄ O ₆ ²⁻	+0,08	S ₂ O ₃ ²⁻
H ⁺	0,00	H ₂
CH ₃ CO ₂ H	-0,12	CH ₃ CHO
Pb ²⁺	-0,13	Pb
Sn ²⁺	-0,13	Sn
Ni ²⁺	-0,25	Ni
Co ²⁺	-0,28	Co
Cd ²⁺	-0,40	Cd
Fe ²⁺	-0,44	Fe
Cr ³⁺	-0,74	Cr
Zn ²⁺	-0,76	Zn
Ti ²⁺	-1,63	Ti

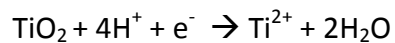
Tableau 1 : exemples de potentiels standards (les principaux éléments retrouvés dans le Copper NiTi 35 et le D-rect sont surlignés en jaune)

Le pouvoir oxydant d'un corps Ox est d'autant plus fort que Ox appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° élevé.

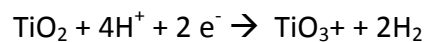
Le pouvoir réducteur d'un corps Red est d'autant plus fort que Red appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° faible.

Lorsque deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 sont mis en présence, l'oxydant du couple de haut potentiel réagit spontanément sur le réducteur du couple de plus bas potentiel (59).

Pour exemple, la réaction de réduction de l'oxyde de Titane TiO_2 est la suivante en milieu aqueux (22) :



ou



Pour augmenter la résistance à la corrosion, plusieurs procédés industriels ont été mis en place. Ainsi, dans les alliages d'acier inoxydable, on rajoute du chrome et du nickel.

On peut aussi réaliser une couche de résine époxy sur le fil pour le protéger (36).

Enfin, le polissage réalisé lors de la fabrication pourra aussi avoir un rôle en diminuant les défauts de surface (36).

3.3 LES DIFFERENTES FORMES DE CORROSION DES ALLIAGES ORTHODONTIQUES

3.3.1 LA CORROSION GENERALISEE

3.3.1.1 LA CORROSION UNIFORME

Elle se caractérise par une perte régulière, uniforme de métal depuis sa surface. C'est la forme de corrosion la plus courante.

Le processus est initié par une interaction avec l'environnement, conduisant à des formations d'hydroxydes métalliques et de composés organométalliques.

Elle ne fait intervenir qu'un métal. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction : il n'y a pas de distinction entre les zones anodiques et les zones cathodiques (59). D'après ELIADES (24), il faut que cette corrosion soit très avancée avant qu'elle ne devienne visible : elle paraît donc difficile à détecter.

3.3.1.2 LA CORROSION GALVANIQUE

Lorsque deux ou plusieurs métaux ou alliages différents (voir le même alliage, sujet à des traitements différents) et proches en distance sont exposés aux fluides oraux, la différence entre leurs potentiels de corrosion provoque un courant électronique entre eux (notion de couplage).

En général, il y a oxydation, c'est-à-dire corrosion, de l'alliage le moins noble (qui devient l'anode), et réduction de l'alliage le plus noble (qui devient la cathode).

Il est à noter que la différence de potentiel indique le sens de la réaction, mais ne donne aucune indication quant à son importance.

Cependant, le rapport des surfaces a un rôle : plus l'anode aura une surface réduite, plus la réaction de corrosion et donc de dissolution, sera importante. BURSE (14) a mis en évidence l'importance de ce ratio pour des alliages d'or.

Dans le milieu buccal, le contact attache/arc peut être à l'origine d'une corrosion galvanique.

3.3.2 LA CORROSION LOCALISEE

3.3.2.1 LA CORROSION PAR PIQUES

Les piqûres se forment à la surface du métal. La corrosion par piqûres survient souvent sur les métaux de base qui sont protégés contre la corrosion généralisée par la formation d'un mince film d'oxyde.

En présence d'ions chlorures, le film se rompt, et le métal sous jacent subit une dissolution importante.

L'état de surface de l'arc joue un rôle. La présence de cavernes ou de pores favorise ce type de corrosion.

3.3.2.2 LA CORROSION CAVERNEUSE

Elle siège entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites où l'échange d'oxygène est impossible, avec des solutions stagnantes.

En premier lieu, il y a une diminution du pH. Puis, la couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère.

3.3.2.3 LA CORROSION MICROBIENNE

La large surface du fil fournit un environnement favorable à la croissance des bactéries. Celles-ci peuvent détruire la couche passive d'un métal par formation d'acides organiques lors de la glycolyse entraînant donc la baisse du pH.

La présence de *Streptococcus mutans* augmenterait le risque de corrosion des matériaux métalliques dentaires (4, 17).

Plus la zone sera conservée propre, moins il y aura de corrosion microbienne.

3.3.2.4 LA CORROSION INTERGRANULAIRE

Parfois les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante. Ceci est dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement ou à l'appauvrissement local de l'un des constituants.

3.3.2.5 LA CORROSION PAR FROTTEMENT (= TRIBOCORROSION)

Elle se manifeste là où deux constituants métalliques sont en contact et en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre. Ce mouvement peut être très faible, de l'ordre de quelques micromètres (24).

3.3.2.6 LA CORROSION SOUS CONTRAINTE MECANIQUE

Elle est due à la fatigue du métal associée à un environnement corrosif.

Ce sont les contraintes de traction qui sont dangereuses.

Les fils nickel-titane présentent une bonne résistance à la corrosion. Mais malgré cela, la rupture des fils nickel-titane a fréquemment été retrouvée dans des études. Ainsi WANG (69) rapporte des cas de fragilisation par corrosion sous contrainte en salive artificielle.

3.3.2.7 LA CORROSION PAR EROSION, ABRASION, CAVITATION

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous...ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...)

3.3.2.8 LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE

L'hydrogène peut réagir avec la surface d'un métal qui présente des liaisons insaturées disponibles sur ses couches atomiques périphériques.

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec une très grande diminution de ses propriétés mécaniques.

3.3.2.9 LA CORROSION PAR FATIGUE

Survient suite au fait que les contraintes appliquées ne sont pas statiques mais cycliques. Ceci survient principalement lors de l'alimentation.

Il est à noter que les fils de gros diamètre et de section carrée ou rectangulaire sont plus susceptibles que les fils de petits diamètres (13).

3.4 FACTEURS INTERVENANTS DANS LE PROCESSUS DE CORROSION

Le processus de corrosion dépendra :

- du métal
 - o composition chimique
 - o microstructure
- et du milieu buccal
 - o composition chimique
 - o pH
 - o température
 - o contraintes, chocs, frottements

3.5 ETAT DE SURFACE

IJJIMA (41) a étudié le rôle des défauts de surface sur le comportement des fils en nickel-titane face à la corrosion. Il ressort de son étude que le fait de polir un fil sorti de son sachet commercial n'améliore pas sa résistance à la corrosion. La couche de TiO_2 , améliorant la résistance à la corrosion, est influencée par le procédé industriel de fabrication. Cependant, IJJIMA note qu'en milieu acide (par adjonction d'acide lactique), cette couche est mise à mal et ne joue plus entièrement son rôle de protection.

Une étude de HUANG (38) a montré que la provenance de l'alliage, la valeur du pH et la durée d'immersion avaient une influence significative sur la quantité d'ions nickel et titane relargués par les fils dans de la salive artificielle.

HUANG (39) montre que l'état de surface d'un fil en nickel-titane est plus rugueux qu'un fil en acier classique. Cependant, une surface plus rugueuse ne correspond pas à une perte d'ions plus importante même si les défauts de surface seront des sites privilégiés pour l'initiation de la corrosion.

RONDELLI (60) montre que les fils en nickel-titane se comportent bien par rapport aux phénomènes de corrosion mais que dès que leur couche de protection est rompue, le phénomène s'accélère.

KIM (46) montre que les alliages en nickel-titane avec une couche de résine époxy esthétique présentent une meilleure résistance à la corrosion et seraient une bonne alternative pour les patients allergiques.

3.6 PH MOYEN DE LA SALIVE

La salive est une solution aqueuse, hypotonique, composée essentiellement :

- d'ions : Cl^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , phosphate inorganique, le système hydrogénocarbonate/acide carbonique
- de protéines : enzymes, immunoglobulines, glycoprotéines, albumine, polypeptides, oligopeptides
- de glucose et de composés nitrés

Pour FENOLL-PALOMARES (26), le pH moyen de la salive non stimulé chez un patient sain est de 6,8, avec des variations allant de 5,9 à 7,5.

Il existe diverses provenances des ions H^+ présents dans la salive, à savoir par sécrétion des glandes salivaires, par production des micro-organismes ou par ingestion alimentaire.

3.7 PH MOYEN DES SODAS

D'après JAIN (43), le pH des boissons gazeuses est plus bas que celui retrouvé dans les jus de fruits. Dans une étude réalisée en 2007, il a évalué le pH de 20 boissons rencontrées dans le commerce. Il est à noter que le pH le plus faible est celui du Cola[®] avec un pH d'environ 2,52 ou 2,38 pour le RC Cola[®].

Il faut aussi noter que les versions « light » ou « diet » ont des pH plus élevés, à cause en grande partie d'une diminution de la concentration en sucre.

<i>Boissons</i>	<i>pH</i>
Cola	
Coke	2.525
Diet Coke	3.289
Pepsi	2.530
Diet Pepsi	3.031
Dr. Pepper	2.899
Diet Dr. Pepper	3.169
Cherry Coke	2.522
RC Colas	2.387
Mr. Pibb	2.902
Non Cola	
Mountain Dew	3.229
Diet Mountain Dew	3.365
Squirt	2.898
Surge	3.004
Slice Orange	3.059
Sprite	3.298
7 Up	3.202
Diet 7 Up	3.706
Thé glacé	
Lemon Brisk	2.868
Lemon Nestea	2.969
Root Beer	
Mug Root Beer	4.038
Control	
Tap Water	7.67

Tableau 2 – Evaluation du pH de différentes boissons de type sodas (43)

NATTRASS (52) évalue le pH du Cola à 2,01

La salive a la capacité de juguler des baisses rapides de pH par son pouvoir tampon et son renouvellement, si bien que le pH salivaire retrouve sa valeur initiale dans un délai assez bref d'environ 20 minutes (34).

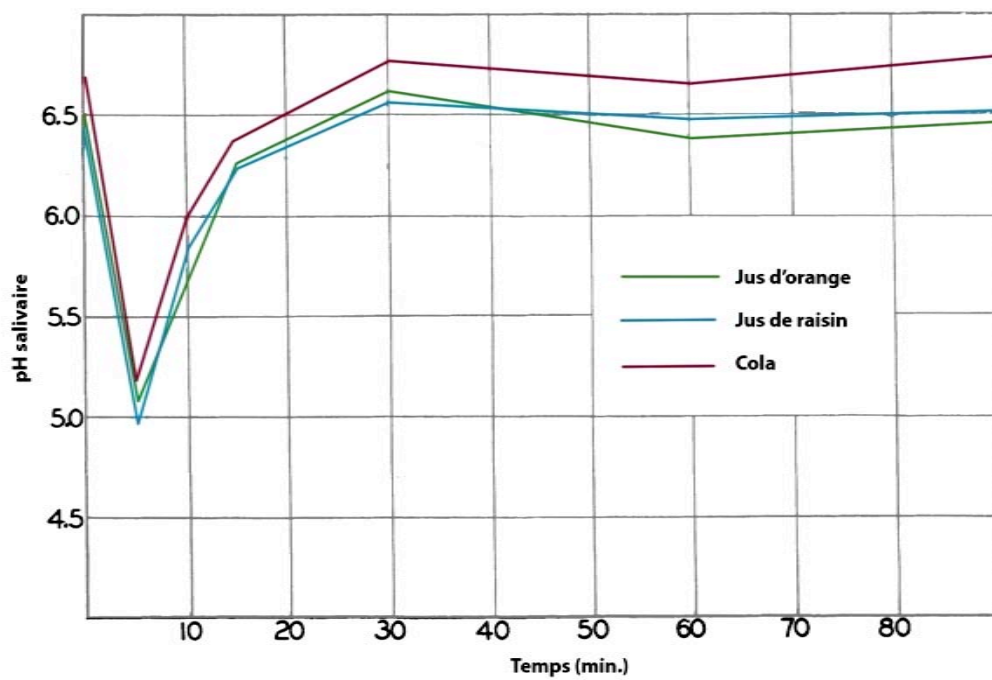


Figure 5 – Variations dans le temps du pH salivaire après ingestion d'une boisson acide, d'après HAGGARD (34)

D'après HOUSE (36), la couche protectrice d'oxyde de titane TiO_2 se dégrade dès que le pH devient inférieur à 3.

4 RAPPELS SUR LA BIOCOMPATIBILITE

La biocompatibilité est définie comme l'aptitude d'un biomatériau à remplir pleinement la fonction pour laquelle il a été conçu et développé (notion de biofonctionnalité), sans porter atteinte à la vitalité du milieu biologique dans lequel il est inséré (notion de biosécurité).

WIDU (72) définit un matériau comme biocompatible s'il n'a pas d'influence biologique négative sur son environnement, c'est-à-dire n'entraînant pas de réactions toxiques, allergiques, ou carcinogéniques. De plus, les propriétés physiques du matériau ne doivent pas être altérées une fois mis en condition in vivo.

La biodégradation correspond à la dégradation des caractéristiques d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve.

La biocompatibilité tient compte des conséquences biologiques locales et générales, immédiates et différées, réversibles et définitives, à court, moyen et long terme.

La résistance à la corrosion des fils nickel-titane est plus élevée que celle des aciers inoxydables. Ceci est dû à la couche protectrice de d'oxydes de titane se formant à sa surface (TiO_2 étant le plus stable) (8).

4.1 INFLUENCE DE LA CORROSION DES ARCS ORTHODONTIQUES SUR LA BIOCOMPATIBILITE

Il a été prouvé que de petits courants galvaniques associés à un environnement corrosif sont continuellement présents dans la cavité orale.

AMINI (3), en comparant des frères et sœurs, donc sensiblement avec le même régime alimentaire, l'un appareillé et l'autre servant de témoin, montre une augmentation du taux de nickel retrouvé dans la salive suite à la pose d'un appareillage orthodontique fixe. De même, BENTAHAR (9) a observé une augmentation de la concentration du nickel dans la salive et dans le sang dans 3 cas sur 5 lors de la dépose à 3 mois d'un arc en alliage nickel-titane.

PETOUMENOU (56), dans une étude réalisée en 2009, rapporte une augmentation significative de la concentration des ions Nickel dans la salive de patients suite à la mise en place d'un appareillage multi-attache avec un fil nickel-titane par rapport à la concentration retrouvée avant la mise en place de l'appareil. La concentration initiale était de l'ordre de 34 µg/L. Après la mise en place, la concentration en nickel est évaluée à 78 µg/L. Cet effet diminue ensuite pour, après 10 semaines, retrouver des quantités proches des valeurs initiales. En 1983, PARK (54) évaluait la quantité de relargage du nickel avec un appareil multi-attache haut et bas à environ 40 µg/j (expérimentation in vitro).

Pour PETOUMENOU (56), la source de prise de nickel la plus importante se fait par l'alimentation et l'inhalation. La quantité moyenne quotidienne absorbée serait de l'ordre de 74 µg. Ainsi, ces résultats, malgré une augmentation significative, montrent que la quantité d'ions relargués par nos arcs ne serait pas très importante.

AGAOGLU (1) évaluait l'apport quotidien de nickel dans notre organisme par l'alimentation à environ 200 à 300 µg.

HOUSE (36) a montré que l'on consommait environ 200 à 300 µg de nickel par jour par ingestion lors de l'alimentation, et seulement 4,2 µg seraient relâchés par les appareils orthodontiques.

Au contraire, BARRETT (5) et BISHARA (10) ont réalisé une étude pour définir la quantité d'absorption de nickel dans la salive et dans le sang : les taux ne sont pas plus élevés chez des patients porteurs d'un appareil orthodontique que chez des sujets témoins.

RYHANEN (63) abonde dans ce sens.

D'après CHUN (18), il existe un effet bactéricide du TiO_2 , oxyde rencontré le plus couramment dans les alliages nickel-titane, sur le *Streptococcus mutans* et sur *Porphyromonas Gingivalis*. Il y aurait une diminution de 5% de la masse bactérienne déposée sur le fil orthodontique.

4.2 INFLUENCE DE LA CORROSION DES ARCS ORTHODONTIQUES SUR LA BIOMECHANIQUE

La corrosion peut conduire à une rugosité de surface augmentée, à un affaiblissement des appareils et à la libération d'éléments depuis le métal ou l'alliage, avec risque de fracture.

De plus, la rugosité de surface augmentée entraîne des forces de frottements plus importantes à l'interface arc/attache.

ELIADES (23) rapporte la présence de dépôts microcristallins sur les fils nickel-titane ayant séjourné environ 6 mois dans la cavité buccale.

PERINETTI (55) montre une corrosion de surface des arcs nickel-titane soumis à des différentiels de pH, de température et de concentrations en Fluor, mais sans augmentation du risque de fracture. Cependant, les résultats diffèrent entre les groupes de nickel-titane testés, Thermalloy® et Neosentalloy®.

5 RAPPELS SUR LES PHENOMENES ALLERGIQUES

Le nickel est placé au troisième rang de la liste des cinq causes les plus fréquentes de dermatites de contact et au premier rang dans les pays les plus industrialisés.

La réponse allergique est indépendante de la quantité du métal.

La réponse biologique est déclenchée par les ions nickel relargués dans la cavité buccale. Ainsi, la résistance à la corrosion des alliages utilisés en bouche est un des facteurs déterminants de la prévalence des phénomènes allergiques en orthopédie dento-faciale.

Tous les individus allergiques au nickel ne réagiront pas au nickel intra-oral et dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons prévoir avec certitude comment les patients réagiront.

D'autre part, HOUSE (36) rapporte que les produits de corrosion pourraient augmenter la résistance de certaines bactéries aux antibiotiques.

5.1 PREVALENCE

Selon HILDEBRAND (35), la cytotoxicité du nickel a d'abord été démontrée sur le singe vert d'Afrique, puis sur l'Homme. D'après une revue de littérature basée sur 21 articles, le taux d'hypersensibilité au nickel dans la population européenne varierait chez l'homme de 1,5 à 3,1 %, et chez la femme, de 8,9 à 12,9 %.

BLANCO-DALMAU (11) a trouvé une prévalence à l'allergie au nickel de 20,7% chez les hommes et 31,9% chez les femmes.

Les femmes présentent une prédisposition à l'allergie au nickel. Ceci est peut-être dû à leur exposition au préalable à des bijoux, boucles d'oreilles ou autres entraînant la phase de sensibilisation.

BASS (6) trouve une prévalence de 10% dans la population. L'allergie viendrait du contact prolongé avec le nickel. BASS (6) relève que les femmes porteuses de bijoux contenant du nickel ont plus de risques de présenter une sensibilisation au nickel. Il s'interroge alors sur le rôle des arcs orthodontiques qui présentent un contact prolongé avec la muqueuse buccale. De même, dans une méta-analyse sur l'hypersensibilité au nickel des patients orthodontique, KOLOKITHA (47) montre que les traitements orthodontiques ne semblent pas associés avec une augmentation de la prévalence des allergies au nickel, à moins que le patient ait déjà eu des réactions suite au port de bijoux.

Les taux de Nickel sont élevés dans le chocolat, les graines de soja, noix, noisettes, et flocons d'avoine.

Le risque d'allergie au nickel serait augmenté chez les allergiques à l'or (62).

5.2 MECANISMES

Il semble que la concentration de nickel nécessaire pour induire une réaction au niveau buccal soit de 5 à 12 fois plus élevée que celle requise lors du contact cutané. De plus, BEAUDOUIN (7) constate une induction de tolérance vis-à-vis du nickel chez des patients porteurs d'appareils dentaires contenant du nickel. La fréquence d'allergie au nickel serait donc moindre chez les enfants ayant eu précocement un appareil dentaire, par rapport à des enfants porteurs de boucles d'oreilles.

Les régions non kératinisées, comme la muqueuse buccale, sont fragiles et se renouvellent plus rapidement. Elles absorbent ainsi plus d'allergènes. Vascularisation abondante et salive ont un rôle dans la dispersion et l'absorption des substances de contact (32).

La fréquence des allergies de contact dans la cavité buccale est moindre qu'au niveau cutané car les conditions de sensibilisation aux allergènes apparaissent peu favorables en bouche en raison de conditions physiologiques et immunologiques particulières. La salive permet l'élimination rapide des agents irritants et sensibilisants (7).

La toxicité du nickel se fait par le mécanisme suivant : le corps perçoit le complexe nickel/protéine comme étranger et crée alors une réaction immune envers celui-ci (71). Le nickel peut aussi se substituer à d'autres métaux dans des enzymes méta-dépendantes. Le nickel est également capable de traverser les membranes cellulaires grâce aux canaux calciques et d'entrer en compétition avec celui-ci pour des récepteurs spécifiques.

Le nickel induit une réaction d'hypersensibilité de type IV. ELIADES (24) rapporte que le nickel pourrait avoir des effets carcinogènes, mutagènes (modifications de l'ADN qui seront transmises aux générations cellulaires suivantes), cytotoxiques et allergènes.

En Californie, le Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act place le nickel comme produits chimiques pouvant être la cause de cancer, de fausses couches et autres troubles sexuels.

Le mécanisme de carcinogenèse du nickel est controversé car il semble varier selon la forme sous laquelle se présente le nickel. L'absorption par voie digestive est le mode d'administration le moins toxique.

Le nickel peut induire un silence génique par hyperméthylation de l'ADN et par inhibition de l'acétylation des histones (71).

Selon BISHARA (10), la concentration normale de nickel dans le sang est de 2,4 à 30 mg/ml. Il est éliminé principalement par les urines. Dans son étude, il met en évidence que l'absorption de nickel est faible et que les taux sanguins à 5 mois de port d'appareil orthodontique ne montrent pas d'augmentation significative du taux de nickel dans le sang.

5.3 SIGNES CLINIQUES

Un cas de réaction allergique chez un patient traité par des fils super-élastiques nickel-titane a été répertorié et décrit (19).

Les signes cliniques oraux d'une allergie au nickel peuvent être (32) :

- Une sensation de brûlure
- Hyperplasie gingivale
- Chéilite angulaire
- Gingivite/Parodontite
- Stomatite avec érythème moyen à sévère
- Glossite
- Agueusie ou goût métallique

Les signes cliniques extra-oraux semblent plus fréquents : urticaire généralisé, angio-œdème et œdème de Quincke, eczéma étendu, pustules, ulcères, flambée soudaine de dermatite allergique.

Le diagnostic différentiel se fera avec les candidoses, la stomatite herpétique, les ulcérations iatrogènes, et les allergies à d'autres matériaux comme les résine acryliques.

5.4 ETUDES REALISEES A CE JOUR

BARRETT (5) a montré que les ions nickel relargués des appareils orthodontiques augmentaient pendant la première semaine puis diminuaient avec le temps.

AGAOGLU (1) a mis en évidence lors d'une expérience in vivo un relargage de nickel et de chrome avec présence dans le sang et dans la salive.

Pour NATARAJAN (51), la quantité d'ions métalliques dérivant des appareils contenant du nickel ou du chrome augmente lors de la pose d'un appareil. Ceci entraîne des effets génotoxiques pour les cellules des muqueuses, effets qui disparaissent un mois après la dépose de l'appareillage. HAFEZ (33) retrouve les mêmes effets avec lésions de l'ADN des cellules muqueuses et diminution de la viabilité cellulaire mais avec des effets qui s'amoiendissent au bout de 6 mois de port de l'appareillage, peut être dus à une tolérance ou une réparation des cellules muqueuses.

6 PROTOCOLE

6.1 MATERIEL ET METHODE

12 fils de Copper Ni-Ti 35[®] (Ormco[®]) et 12 fils d'acier multibrins D-rect[®] (Ormco[®]) sont testés. La section choisie est identique (.017 x .025 inch)

En pré-série, un fil de chaque groupe est testé pendant 24h en milieu neutre pH = 7. Un autre est testé également sur 24h mais en milieu acidifié à pH = 2,52.

Puis, dix fils de chaque groupe sont testés sur des cycles d'une heure en milieu acide pH = 2,52 afin de comparer leur taux de corrosion respectif. Le choix du pH de 2,52 est basé sur l'étude de JAIN (43) sur l'acidité des boissons gazeuses. De plus, selon HAGGARD (34), le pouvoir tampon de la salive fait remonter le pH à un niveau habituel (pH ≈ 6,5) au delà de 20 minutes. Il a été choisi de faire des expérimentations sur 1 heure, car sur 20 minutes, il y aurait eu des risques d'artéfact.



Figure 6 – Arcs .017 x .025 inch D-rect[®]



Figure 7 – Arcs .017 x .025 inch Copper Ni-Ti 35[®]

6.1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION DES FILS

6.1.1.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Matériel utilisé pour la préparation des échantillons : résine à froid Araldite ESCIL[®], durcisseur ESCIL[®], mélangeur, moule, clip de fixation, agent de démoulage SIL-JET[®], gobelet.



Figure 8 – matériel utilisé pour la préparation des échantillons

L'agent de démoulage SIL-JET[®] est pulvérisé sur les faces internes du moule.

Les échantillons de fils sont coupés avec une pince coupante et mis dans un clip de fixation qui les maintient à la verticale dans le moule. Quatre à cinq échantillons de fils sont placés dans chaque clip de fixation, et chaque clip de fixation est placé dans un moule.

Le mélange contient 80% de résine à froid et 20% de durcisseur. Il faut préparer 10 grammes de résine par moule.

Après pesée, la résine à froid et le durcisseur sont mélangés puis passés pendant 5 minutes dans une étuve à 40°C afin de fluidifier le mélange.

La résine est alors versée dans le moule qui contient déjà les échantillons du fil testé.

Le moule est placé 3 minutes dans l'étuve afin de fluidifier encore la résine et d'éliminer les bulles pouvant persister. Le moule est ensuite laissé au repos à température ambiante pendant 24h pour obtenir une solidification complète.

Ces échantillons sont ensuite polis sous irrigation d'eau, à l'aide de disques dont la granulométrie va progressivement de P80 à P2400 sur une polisseuse Phoenix Alpha® (P80, P120, P240, P600, P1200, P2400).

Le polissage final est réalisé avec un disque diamant abrasif à fixation magnétique ESCIL® Magnet sans eau.



Figure 9 - Polissage des échantillons

Avant l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB), une couche de métallisation (carbone pulvérisé) est déposée sur l'échantillon afin de permettre aux électrons de se disperser, et donc de rendre la surface plus conductrice, afin de ne pas entraîner d'artefacts lors des mesures.

L'échantillon est prêt à être analysé au microscope électronique à balayage puis à la microsonde de Castaing.

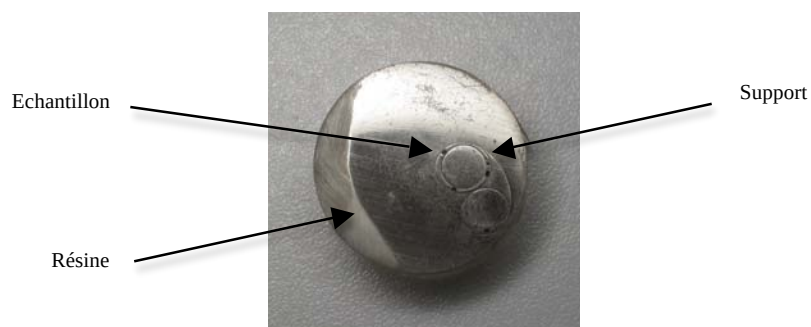


Figure 10 – Echantillon prêt à être analysé

6.1.1.2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les échantillons sont passés au microscope électronique à balayage au SCMEM (Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X) de l'université Henri Poincaré de Nancy. L'appareil utilisé est le Hitachi® FEG S-4800.

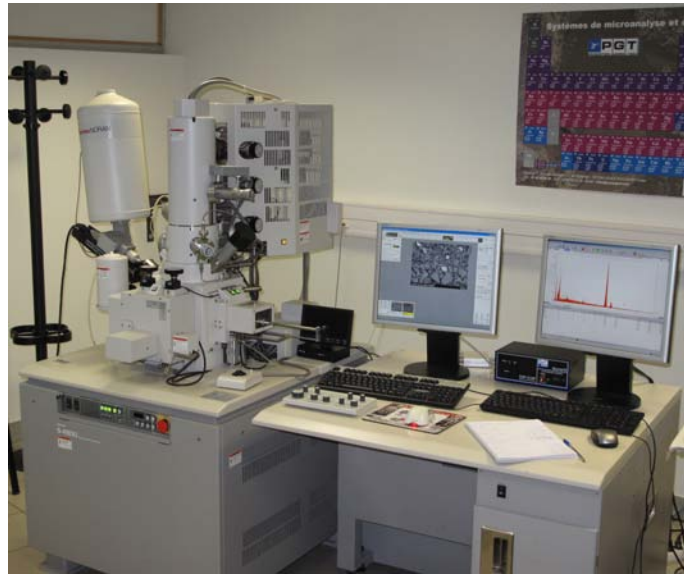


Figure 11 - Microscope électronique à balayage Hitachi® FEG S-4800

La tension d'accélération est de 15 keV et le grandissement est de 180.

Le microscope électronique à balayage permet une analyse qualitative (figures 12, 13 et 14) et une analyse semi-quantitative des échantillons.

Vue des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) :

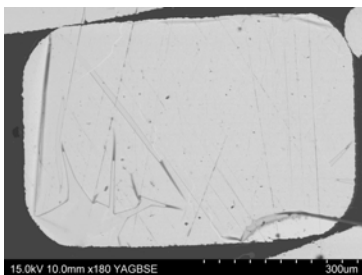


Figure 12 – Fil Copper Ni-Ti 35® X180

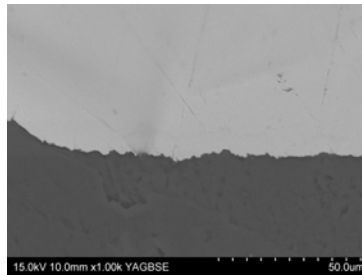


Figure 13 - Mise en évidence de la rugosité d'un fil Copper Ni-Ti® 35 X 1000

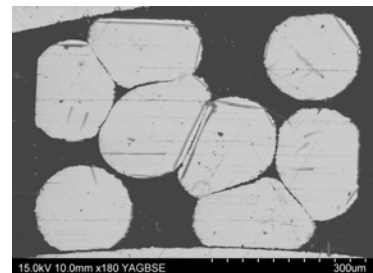


Figure 14 - Fil D-Rect® X 180

6.1.1.3 MICROSONDE DE CASTAING

Suite à l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB), les échantillons peuvent être analysés à la microsonde de Castaing, au SCMEM également.

La microsonde de Castaing a été mise au point en 1951 par Raymond Castaing. La méthode consiste à bombarder des électrons sur l'échantillon, puis à analyser les spectres de rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

L'appareil utilisé est le Cameca® SX 100.

Les spectromètres sont préalablement étalonnés selon les éléments détectés au microscope électronique à balayage, afin d'obtenir des résultats plus précis.



Figure 15 - Microsonde de Castaing Cameca® SX 100

Trois mesures sont prises en différents endroits pour chaque échantillon.

6.1.2 COMPOSITION DE LA SALIVE ACIDIFIEE

D'après LEUNG (49), la première salive artificielle a été mise au point par SOUDER et SWEENEY en 1931. Puis FUSAYAMA (1963), DARVELL (1978) ou SHELLIS (1978) (la seule salive artificielle contenant des protéines) parmi beaucoup d'autres apportèrent des modifications à la composition salivaire.

LEUNG (49) a testé 27 salives artificielles. Toutes étaient hyper-saturées en calcium et ne contenaient pas de protéines.

La salive artificielle SAGF (Salive Artificielle Gal-Fovet) apparait comme la salive la plus proche de la salive physiologique tout en étant stable dans le temps (20).

C'est celle-ci que nous avons retenue (tableau 3).

Réactifs de la salive artificielle de SAGF	
<i>Composant</i>	<i>Concentration (en mg/L)</i>
Chlorure de Sodium (NaCl)	125,6
Chlorure de Potassium (KCl)	963,9
Thiocyanate de potassium (KSCN)	189,2
Potassium dihydrogénophosphate (KH ₂ PO ₄)	654,5
Sulfate de sodium décahydraté (Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O)	763,2
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl)	178
Chlorure de calcium dihydraté (CaCl ₂ , 2H ₂ O)	227,8
Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO ₃)	630,8

Tableau 3 – Composition de la salive artificielle utilisée

Les différents éléments sont pesés individuellement grâce à une balance de précision, puis ajoutés à l'eau distillée dans un bécher de 2 litres contenant un agitateur.

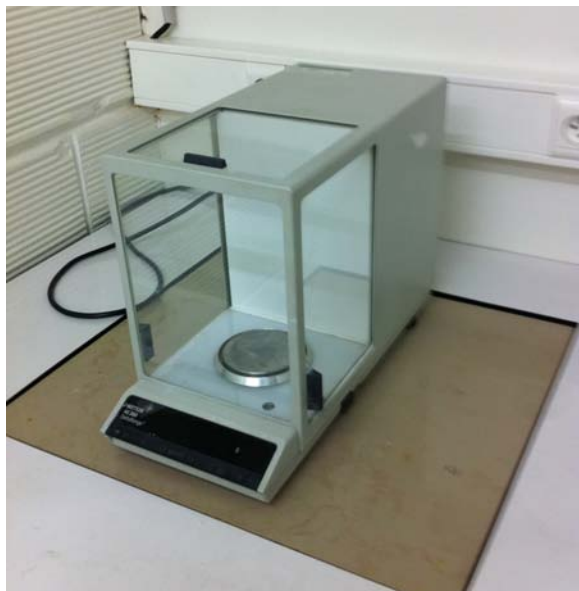


Figure 16 - balance de précision (Denver Instrument, modèle M-120, précision de 0,1 mg)

Cette salive, au départ de pH = 7, est acidifiée jusqu' à un pH de 2,52 par adjonction d'acide citrique E330 (concentration de 4,38 grammes/litre) pour obtenir un pH proche du pH le plus acide rencontré dans les sodas.

Lors de l'adjonction de l'acide citrique E330, un pH-mètre (PHM 210 de Meterlab™) avec une électrode de Chlorure de Potassium (KCl) saturée (Radiometer Analytical™) est utilisé afin de vérifier l'abaissement du pH.

6.1.3 TEST DE CORROSION (POTENTIEL DE CORROSION, COURANT DE CORROSION, ET RESISTANCE DE POLARISATION)

Un potentiostat (Model 263A de EG&G Instruments™) couplé à un amplificateur (Model 5210 de EG&G Instruments) avec une électrode de référence au calomel saturé (Radiometer Analytical™) et une contre-électrode de platine (Radiometer Analytical™) est utilisé pour tester la corrosion.

On réalise un enregistrement sur 24h des potentiels de corrosion (E_{corr}), des courants de corrosion (I_{corr}) et des résistances de polarisation (R_p) d'un échantillon de chacun des deux types de fils à pH = 7 et pH = 2,52. Les courants de corrosion (I_{corr}) et les résistances de polarisation (R_p) sont calculées toutes les heures.

Puis 10 échantillons de chaque type de fil sont testés pendant 1 heure à pH = 2,52. Les potentiels de corrosion (E_{corr}) sont mesurés pendant 1 heure, et à la fin de celle-ci, les courants de corrosion (I_{corr}) et les résistances de polarisation (R_p) sont quantifiés.

Le courant de corrosion I_{corr} est calculé à la fin de l'expérimentation par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel : deux tangentes à la courbe logarithmique sont tracées au niveau du potentiel de corrosion E_{corr} obtenu pour l'échantillon. L'intersection des deux tangentes donne le courant de corrosion I_{corr} correspondant.

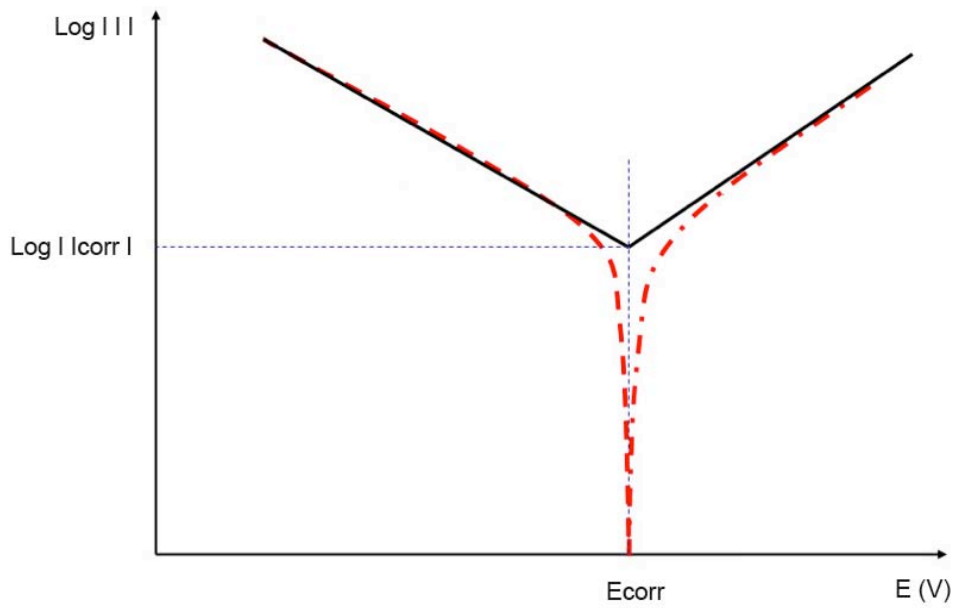


Figure 17 – Courbe théorique de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (57)

Les fils sont immergés sur 3 cm de longueur dans 200 ml de solution.

La surface immergée a été calculée pour évaluer la corrosion par unité de surface et représente 64 mm².

Calcul de la surface immergée :

Surface immergée = fil de .017 x .025 inch sur 3 cm

Conversion : 0,025 inch = 0,635 mm

0,017 inch = 0,4318 mm

Surface immergée = $2 \times (0,4318 \times 30) + 2 \times (0,635 \times 30) \approx 64,01 \text{ mm}^2$



Figure 18 – Montage expérimental pour l'étude potentiodynamique

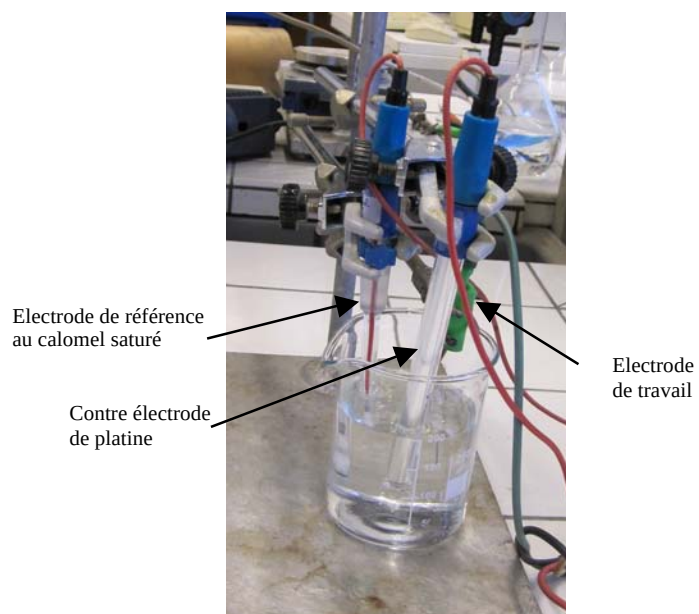


Figure 19 – Cellule d'étude de corrosion

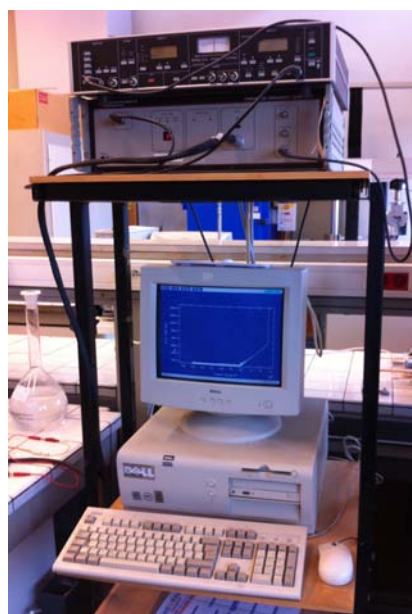


Figure 20 – Potentiostat relié à l'ordinateur

6.2 RESULTATS

6.2.1 COMPOSITION DES ECHANTILLONS DE FILS

6.2.1.1 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Le spectromètre à énergie dispersive couplé au microscope électronique à balayage analyse les éléments présents dans les échantillons.

Echantillon D-Rect® (Ormco®)

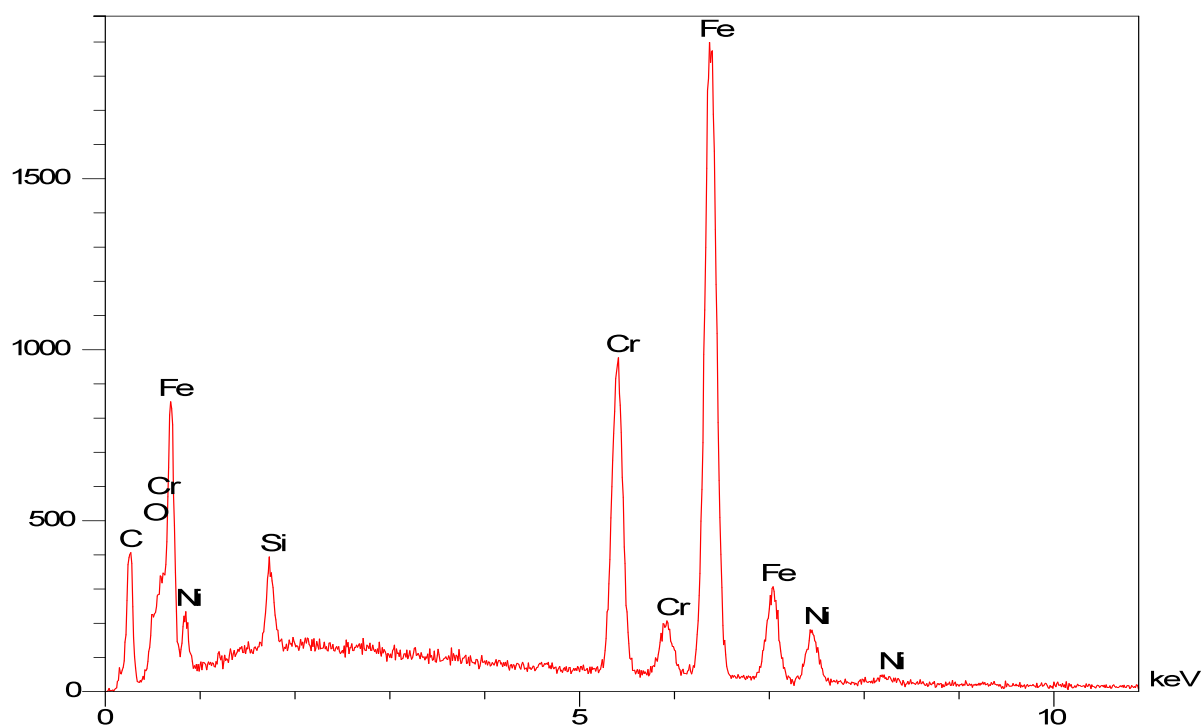


Figure 19 - Eléments détectés dans l'échantillon de D-rect®

D-Rect®	Eléments					
	O	Si	Cr	Fe	Ni	Total
Pourcentage massique	1,4	1,8	19,1	69,0	8,7	100,00
Pourcentage atomique	4,6	3,4	19,3	64,9	7,8	100,00

Tableau 4 - Analyse semi-quantitative de la composition du D-rect® au microscope électronique à balayage

Il est à noter que des traces de silice, d'oxygène et de carbone sont retrouvées. La silice et l'oxygène sont des résidus de l'étape de polissage, tandis que le carbone est un résidu de l'étape de métallisation.

Les fils multibrins acier sont donc composés principalement de fer (69% en masse), chrome (19,1%) et de nickel (8,7%)

Echantillon Copper Ni-Ti 35® (Ormco®)

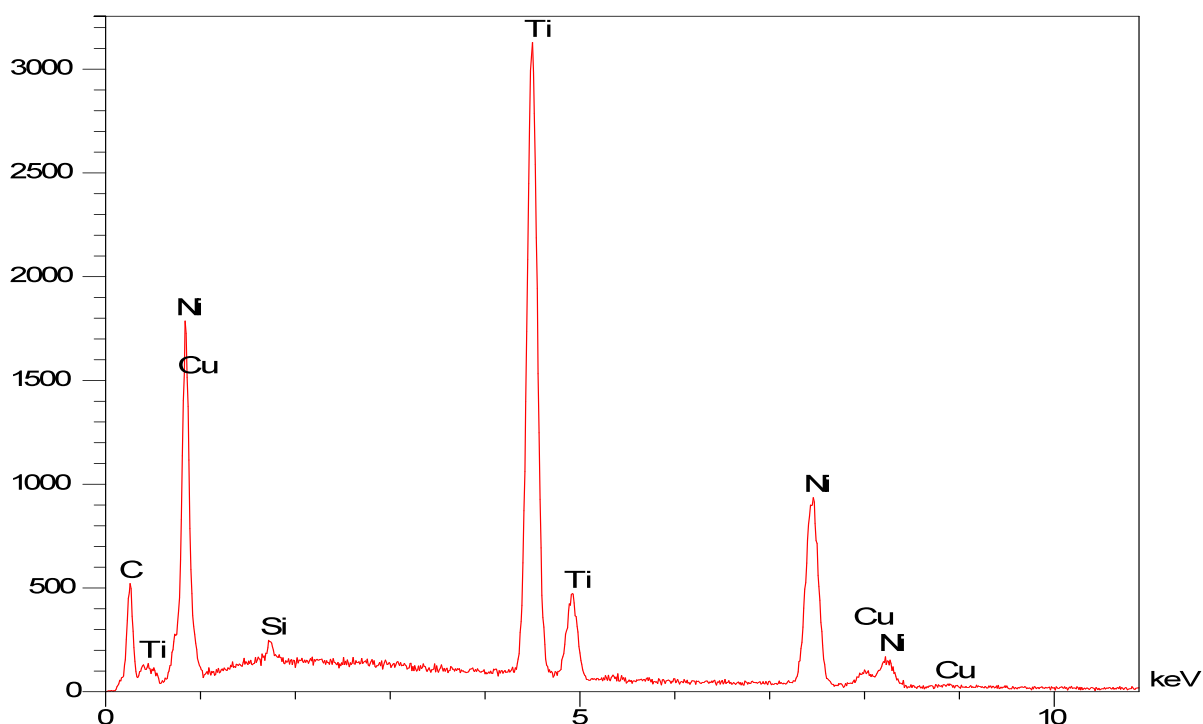


Figure 20 - Eléments détectés dans l'échantillon de Copper Ni-Ti 35®

Copper Ni-Ti 35®	Eléments				
	Si	Ti	Ni	Cu	Total
Pourcentage massique	0,3	47,1	48,1	4,5	100,00
Pourcentage atomique	0,6	52,1	43,5	3,8	100,00

Tableau 5 – Analyse semi-quantitative de la composition du Copper Ni-Ti 35® au microscope électronique à balayage

Les fils Copper Ni-Ti 35® sont composés de nickel (48,1% en masse), titane (47,1%) et cuivre (4,5%). La silice est un résidu de l'étape de polissage.

6.2.1.2 MICROSONDE DE CASTAING

Les résultats sont affinés par le passage des échantillons dans la microsonde de Castaing.

D-Rect®	Eléments				
	Si	Cr	Fe	Ni	Total
Pourcentage massique	4,6	17,1	62,4	7,8	91,9
Pourcentage atomique	8,9	18,9	64,3	7,7	99,8

Tableau 6 - Analyse de la composition du D-rect® à la microsonde de Castaing

Le *fil acier multibrin D-rect®* est composé de fer (62,4% en masse), chrome (17,1%) et nickel (7,8%).

Copper Ni-Ti 35®	Eléments				
	Si	Ti	Ni	Cu	Total
Pourcentage massique	0,4	45,6	46,7	5,5	98,2
Pourcentage atomique	0,8	51,5	43,1	4,7	100,1

Tableau 7 - Analyse de la composition du Copper Ni-Ti 35® à la microsonde de Castaing

Le *fil Copper Ni-Ti 35®* est composé de nickel (46,7% en masse), titane (45,6%) et cuivre (5,5%).

6.2.2 ETUDE DE LA CORROSION : PRESERIE SUR 24H

6.2.2.1 EN MILIEU NEUTRE

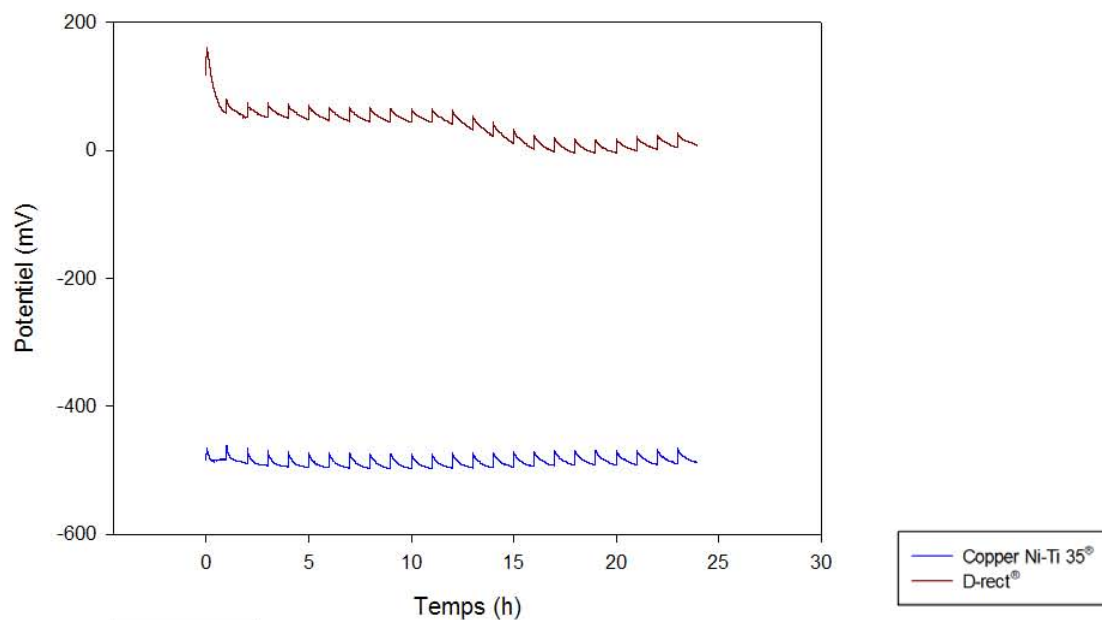


Figure 21 – Variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps du Copper Ni-Ti 35® et du D-rect® après 24 heures d’immersion en milieu neutre

Les potentiels de corrosion apparaissent stables dans le temps dès la première heure pour le Copper NiTi 35® et le D-rect®.

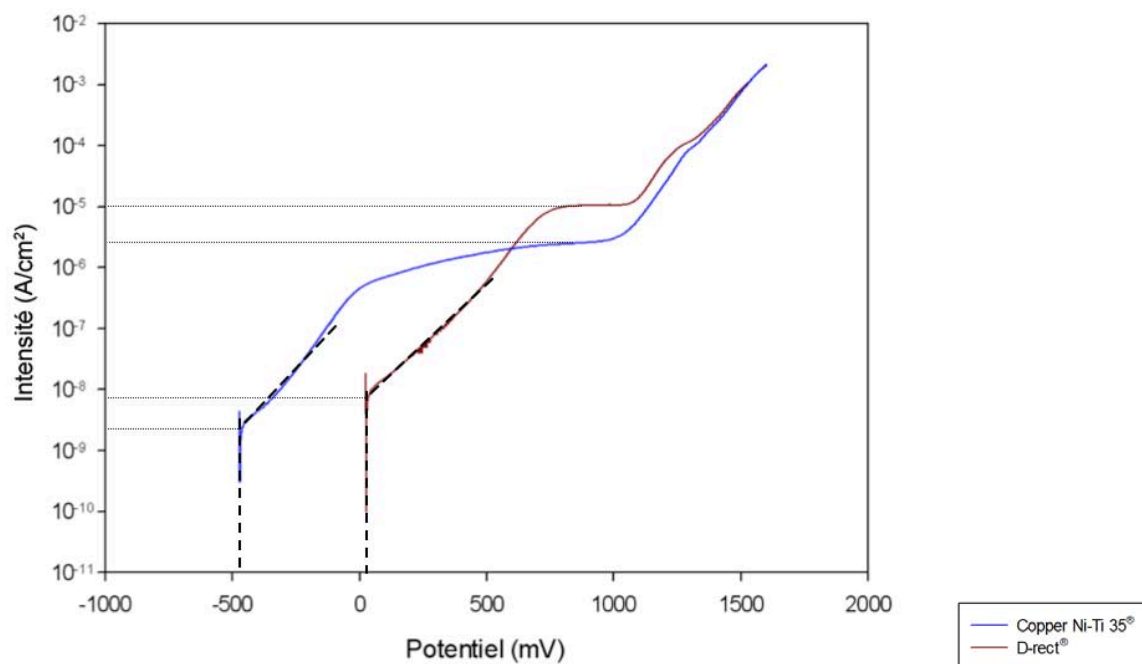


Figure 22 – Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au Copper Ni-Ti 35[®] et D-rect[®] après 24 heures d’immersion en milieu neutre

Les échantillons de Copper NiTi 35[®] et de D-rect[®] présentent chacun un palier de passivation. Le palier de passivation et le courant de corrosion du D-rect[®] sont plus élevés (figure 24).

Echantillon	Ecorr (mV)	Icorr (x 10 ⁻⁶ mA/cm ²)
D-rect [®] .017 x .025	24,18	6,45
Copper Ni-Ti 35 [®] .017 x .025	- 472,06	2,29

Tableau 8 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect[®] et du Copper Ni-Ti 35[®] après 24 heures d’immersion en milieu neutre

Le potentiel de corrosion (Ecorr) est plus important pour le D-rect[®] (24,18 mV) que pour le Copper Ni-Ti 35[®] qui a une valeur négative (-472,06 mV). Ces deux valeurs sont obtenues à la fin de l’expérimentation et restent approximativement stables tout au long des 24 heures de l’expérimentation. Il est à noter que ces valeurs sont atteintes dès la première heure (Tableau 8).

Le courant de corrosion (i_{corr}) est plus élevé pour le D-rect® ($6,45 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$) que pour le Copper Ni-Ti 35® ($2,29 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$).

Le Copper NiTi 35® apparaît donc plus résistant à la corrosion que le D-rect® en milieu neutre.

6.2.2.2 EN MILIEU ACIDE

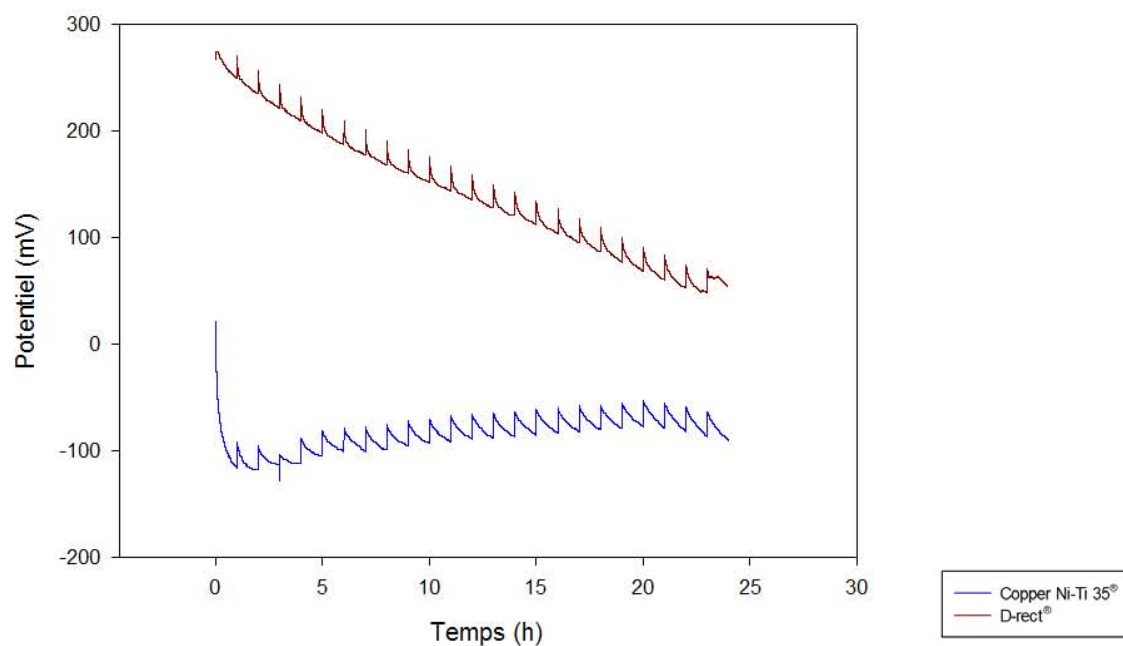


Figure 23 - Variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps du Copper Ni-Ti 35® et du D-rect® après 24 heures d'immersion en milieu acide

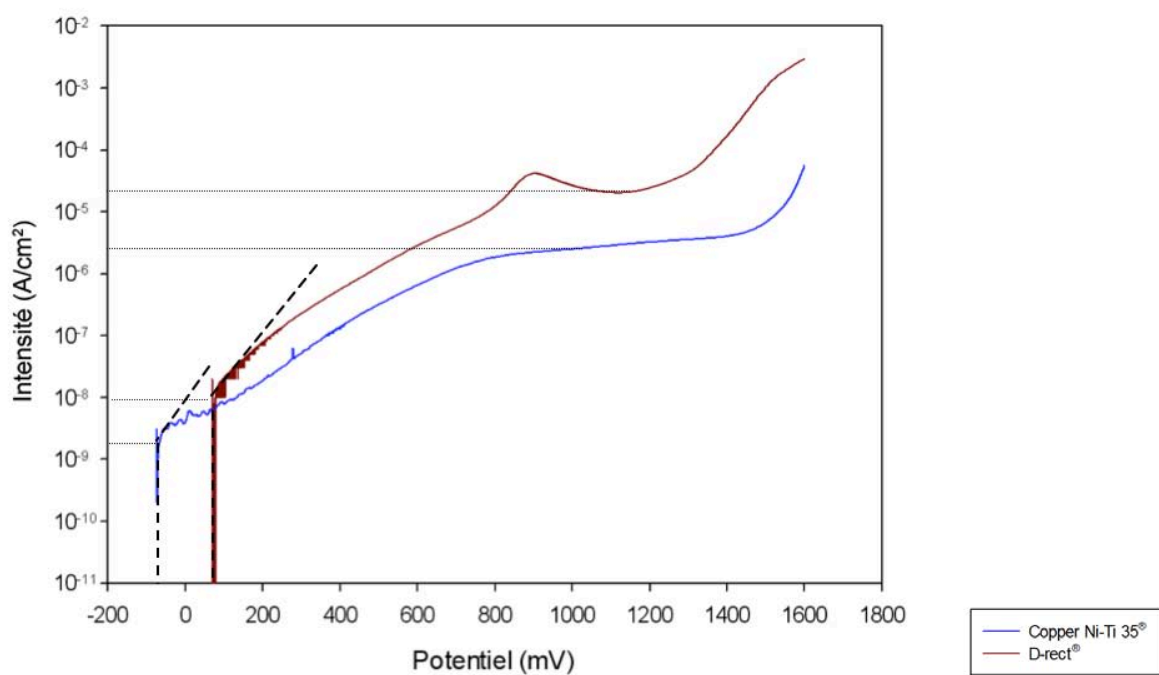


Figure 24 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au Copper Ni-Ti 35® et D-rect® après 24 heures d'immersion en milieu acide

Echantillon	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6}$ mA/cm ²)
D-rect® .017 x .025	72,30	13,3
Copper Ni-Ti 35® .017 x .025	- 73,19	2,45

Tableau 9 – Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect® et du Copper Ni-Ti 35® après 24 heures d’immersion en milieu acide

Le potentiel de corrosion (Ecorr) est plus important pour le D-rect® (72,30 mV) que pour le Copper Ni-Ti 35® qui a une valeur négative (-73,19 mV). Cette valeur est atteinte pratiquement dès la deuxième heure par le Copper Ni-Ti 35® alors que les valeurs pour le fil multibrins D-rect diminuent pendant toute l’expérimentation.

Le courant de corrosion (Icorr) est plus élevé pour le D-rect® ($13,3 \times 10^{-6}$ mA/cm²) que pour le Copper Ni-Ti 35® ($2,45 \times 10^{-6}$ mA/cm²). Ces valeurs sont calculées à la fin de l’expérimentation (à 24h).

6.2.2.3 COMPARAISON DES ECHANTILLONS

Echantillon	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6}$ mA/cm ²)
D-rect® .017 x .025 en pH neutre	24,18	6,45
D-rect® .017 x .025 en pH acide	72,30	13,3

Tableau 10 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect® après 24 heures d'immersion en milieu neutre et en milieu acide

Le potentiel de corrosion (Ecorr) du D-rect® augmente en milieu acide (72,30mV contre 24,18mV), ainsi que le courant de corrosion (Icorr) ($13,3 \times 10^{-6}$ mA contre $6,45 \times 10^{-6}$ mA)

Echantillon	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6}$ mA/cm ²)
Copper Ni-Ti 35® .017 x .025 en pH neutre	-472,06	2,29
Copper Ni-Ti 35® .017 x .025 en pH acide	-73,19	2,45

Tableau 11 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du Copper Ni-Ti 35® après 24 heures d'immersion en milieu neutre et en milieu acide

Le potentiel de corrosion (Ecorr) augmente également pour le Copper Ni-Ti 35® (-73,19mV contre -472,06mV) en milieu acide alors que le courant de corrosion (Icorr) reste stable en milieu acide ou neutre ($2,45 \times 10^{-6}$ mA/cm² contre $2,29 \times 10^{-6}$ mA/cm²).

6.2.3 ETUDE DE LA CORROSION SUR 1 HEURE EN MILIEU ACIDIFIE A PH=2,52

Dix échantillons de chaque type de fil ont été analysés.

6.2.3.1 COPPER NI-TI 35®

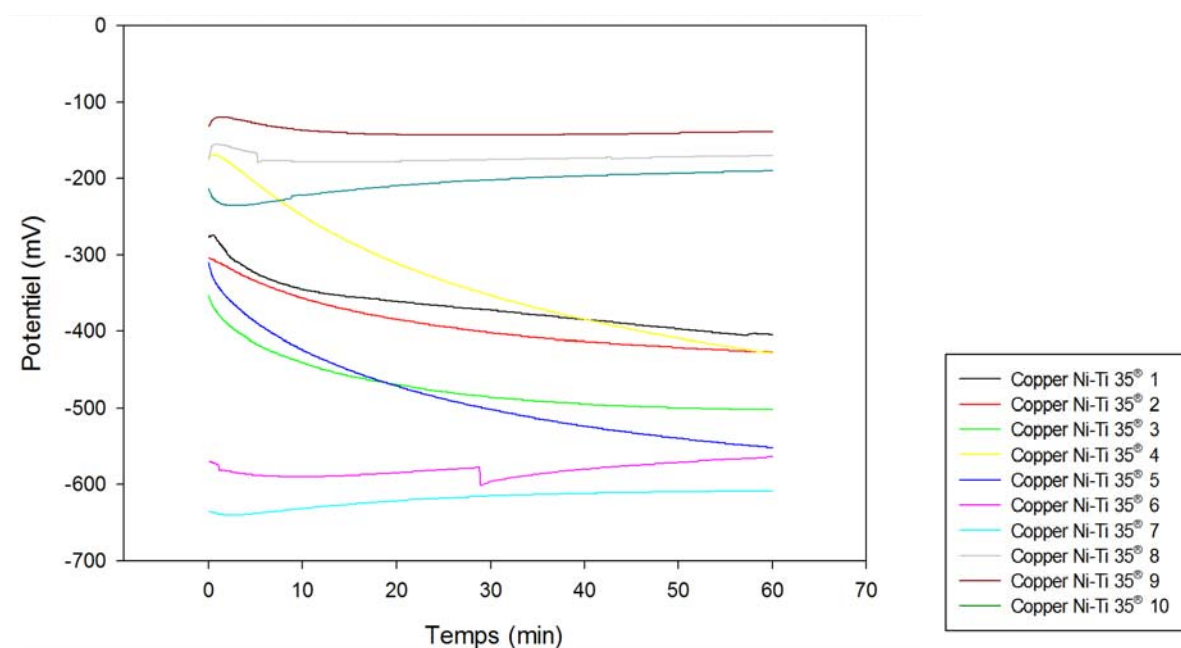


Figure 25 - Variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps des 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35® après 1 heure d'immersion en milieu acide

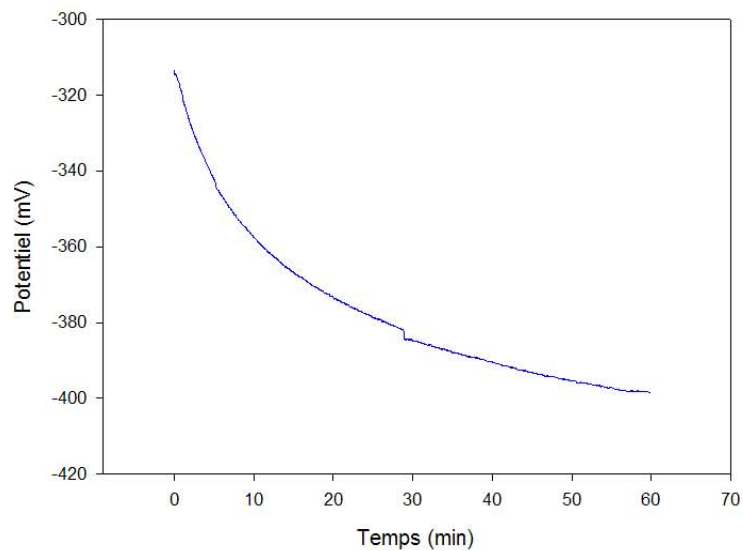


Figure 26 – Moyenne de la variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps des 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35® après 1 heure d'immersion en milieu acide

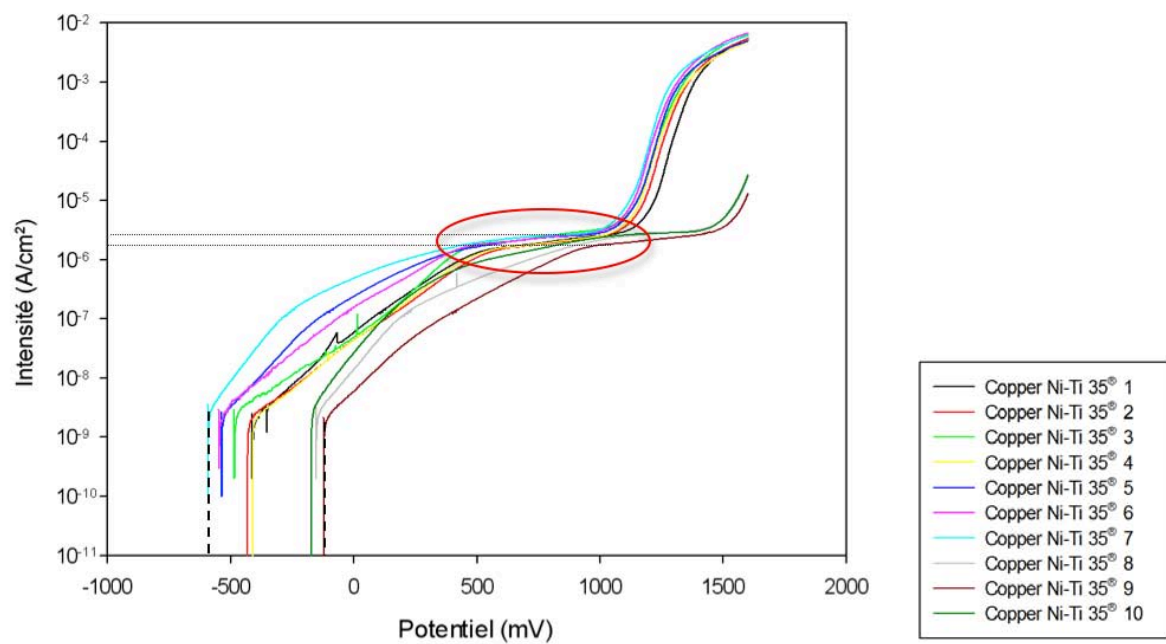


Figure 27 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives aux 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35® après 1 heure d'immersion en milieu acide

Echantillons Copper Ni-Ti 35 [®]	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6}$ mA/cm ²)	Rp (MΩ/cm ²)
1	-407,44	2,01	>10,55
2	-431,82	2,07	>10,55
3	-121,92	1,95	8,6
4	-407,44	2,00	>10,55
5	-534,85	2,14	10,14
6	-154,56	2,52	10,55
7	-589,11	2,74	10,39
8	-481,2	2,78	10,29
9	-543,38	2,02	10,28
10	-173,34	3,36	9,42
Moyenne $\pm$ 1 écart type	-384,51 $\pm$ 172,81	2,36 $\pm$ 0,47	$\approx$ 9,95

Tableau 12 – Paramètres électrochimiques des dix échantillons de Copper Ni-Ti 35[®] en milieu acide

Lors des expérimentations sur 1 heure, le courant de corrosion (Icorr) varie peu entre les différents échantillons, avec une moyenne à $2,36 \times 10^{-6}$ mA/cm², ainsi que la résistance de polarisation (Rp) avec une moyenne de 9,95 MΩ/cm².

Il est à noter que lors des mesures des résistances de polarisation (Rp), les valeurs des échantillons 1, 2 et 4 n'ont pas pu être acquises. Les valeurs atteintes étant trop élevées, le logiciel n'est plus capable de les mesurer. Ces valeurs sont donc au moins supérieures à la valeur la plus importante mesurée (10,55 MΩ/cm²).

Au contraire, les valeurs de potentiel de corrosion (Ecorr) sont très fluctuantes allant de -589,11 mV à -121,92mV (moyenne de -384,51mV).

6.2.3.2 D-RECT®

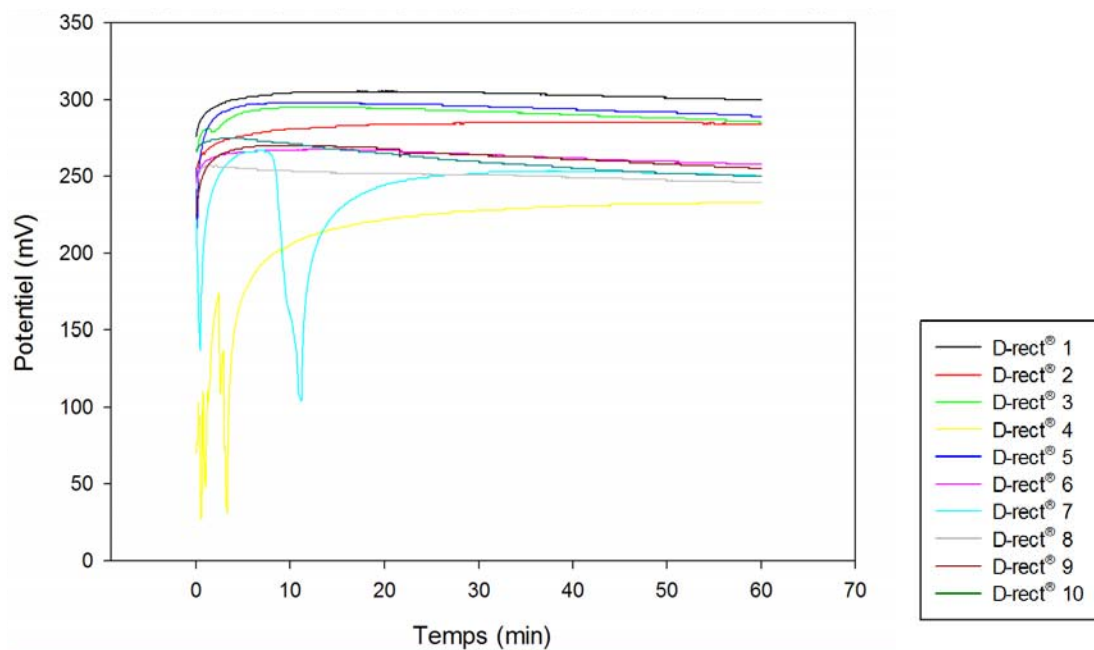


Figure 28 - Variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps des 10 échantillons de D-rect® après 1 heure d'immersion en milieu acide

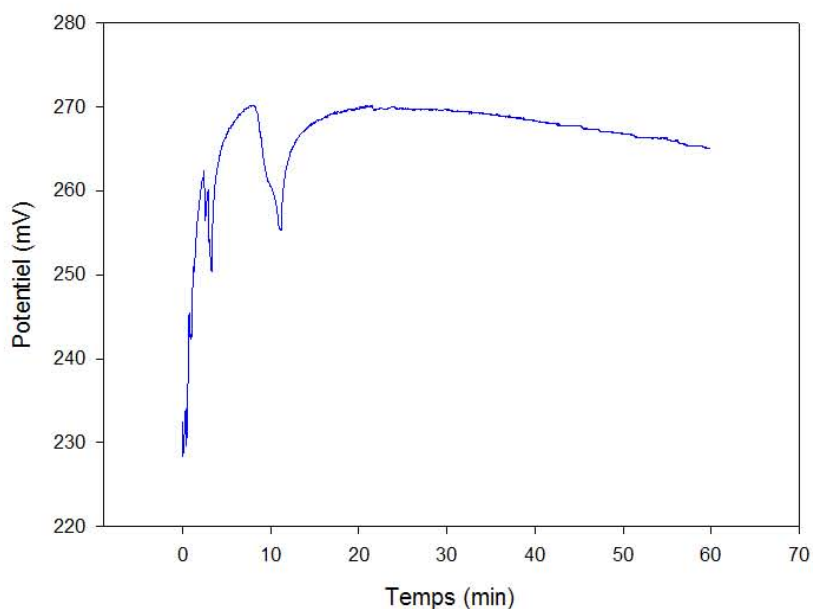


Figure 29 - Moyenne de la variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps des 10 échantillons de D-rect® après 1 heure d'immersion en milieu acide

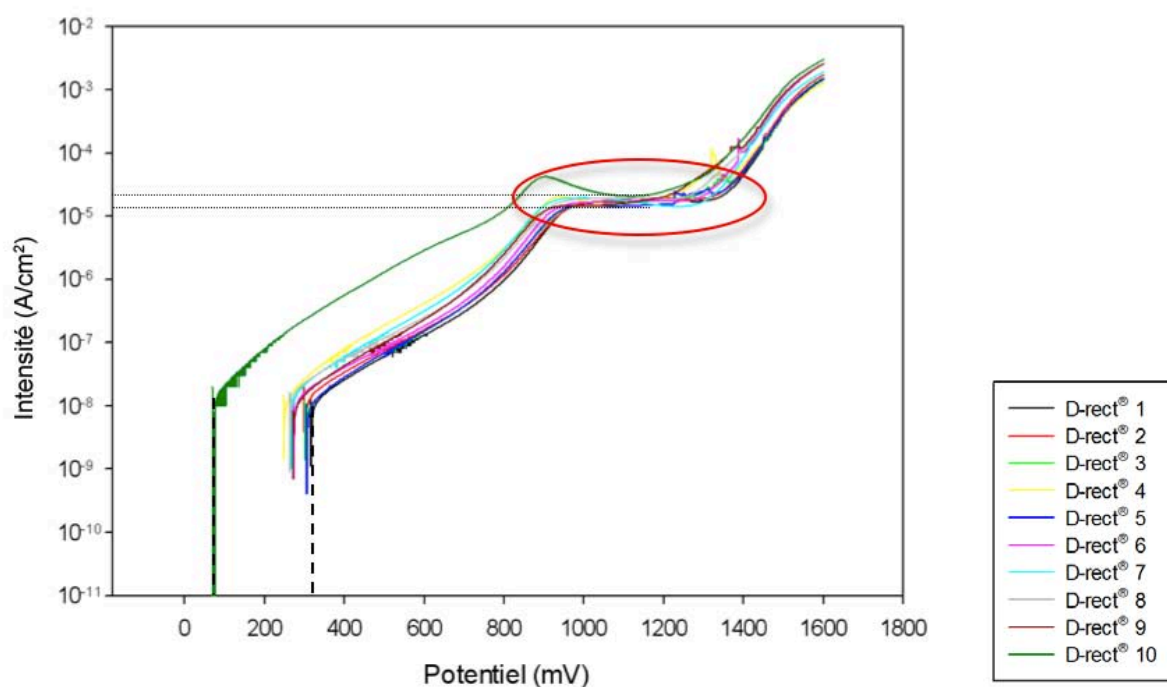


Figure 30 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives aux 10 échantillons de D-rect® après 1 heure d'immersion en milieu acide

Echantillons D-Rect®	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6}$ mA/cm ²)	Rp (MΩ/cm ²)
1	316,07	11,3	5,25
2	300,47	13,4	3,6
3	300,47	10,3	4,06
4	248,73	13,6	3,91
5	305,99	10,9	5,59
6	274,78	13,7	3,31
7	267,02	16,2	2,89
8	263,36	15,7	3,01
9	272,83	11,3	4,5
10	73,48	16,1	3,29
Moyenne $\pm$ 1 écart type	256,35 $\pm$ 71,27	13,25 $\pm$ 2,24	3,94

Tableau 13 - Paramètres électrochimiques des dix échantillons de D-rect® en milieu acide

Les échantillons de D-rect® semblent plus reproductibles au niveau du potentiel de corrosion (Ecorr) avec un moyenne de 256,35mV. Le potentiel de corrosion des différents échantillons varie de 248,73mV à 316,07mV avec une seule valeur à 73,48mV.

Le courant de corrosion (I_{corr}) présente une moyenne de $13,25 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ avec des extrêmes allant de $10,3$ à $16,2 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$.

La résistance de polarisation (R_p) varie de $2,89$ à $5,58 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ avec une moyenne à $3,94 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$.

6.2.3.3 COMPARAISON DES ECHANTILLONS

	Ecorr (mV)	Icorr ($\times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$)
Echantillons D-Rect®	$256,35 \pm 71,27$	$13,25 \pm 2,24$
Echantillons Copper Ni-Ti 35®	$-384,51 \pm 172,81$	$2,36 \pm 0,47$

Tableau 14 – Récapitulatif des moyennes des paramètres électrochimiques des dix échantillons de D-rect® et de Copper Ni-Ti 35® en milieu acide

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) en milieu acide après 1h est plus élevé pour le D-rect® ($256,35\text{mV}$ contre $-384,51\text{mV}$ pour le Copper Ni-Ti 35®).

Le courant de corrosion (I_{corr}) est plus important pour le D-rect® ($13,25 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ contre $2,36 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ pour le Copper Ni-Ti 35®).

6.3 ANALYSE STATISTIQUE

Les analyses statistiques ont été réalisées grâce au logiciel SigmaPlot[®] version 11.0.

Les variables Ecorr et Icorr suivent une distribution normale selon le test de Kolmogorov-Smirnov ($p = 0,127$ pour Ecorr, et $p = 0,135$ pour Icorr).

Cependant, l'égalité des variances entre les échantillons n'est pas vérifiée selon le test de Levene ($p < 0,050$ pour Ecorr et Icorr).

On choisit donc le test non paramétrique U de Mann & Whitney pour comparer les résultats Ecorr et Icorr du groupe D-rect[®] et du groupe Copper Ni-Ti 35[®].

Ce test met en évidence une différence très significative pour Ecorr et Icorr ($p < 0,001$) entre les deux groupes.

7 DISCUSSION

7.1 COMPOSITION DES ECHANTILLONS DE FILS

Les analyses de composition chimique des alliages ont été réalisées sur un arc du groupe des D-rect® et un arc du groupe des Copper Ni-Ti 35® au microscope électronique à balayage, puis à la microsonde de Castaing pour affiner les résultats. Lors des analyses, une mesure par échantillon a été prise pour le microscope électronique à balayage, alors que trois mesures ont été prises sur chaque échantillon avec la microsonde de Castaing afin de faire une moyenne plus précise des compositions. L'analyse au microscope électronique à balayage ne donne qu'une approche semi-quantitative. C'est pourquoi seuls les résultats de la microsonde de Castaing seront discutés.

Il est à noter que lors de l'analyse du D-rect® à la microsonde de Castaing, le pourcentage massique n'atteignait pas les 100 %. Ceci est dû en grande partie à l'oxygène retrouvé dans le matériau lors de l'analyse au microscope électronique à balayage. L'oxygène n'étant pas détecté par la microsonde de Castaing, l'analyse ne boucle pas à 100% (91,9 % en pourcentage massique).

Le D-rect® contient du fer (62,4%) et du chrome (17,1%), caractéristiques d'un acier inoxydable, mais aussi du nickel (environ 7,8% en masse). Nos résultats sont comparables aux travaux de BOLENDER (12), sur des D-rect®, avec 69% de fer, 19,2% de chrome, et 8,5% de nickel.

Le Copper Ni-Ti 35® est composé en fraction massique de 46,7% de nickel, 45,6% de titane et 5,5% de cuivre. Sur le même fil de même section, BOLENDER (12) obtient des compositions comparables aux nôtres avec 48,5% de nickel, 45,8% de titane et 5,7% de cuivre. En 2003, FISCHER-BRANDIES (28) trouve une composition du Copper Ni-Ti 35® de section .016 x .022 inch avec 50,7% de nickel, 42,4% de titane et 6,9% de cuivre.

7.2 SALIVE UTILISEE

La salive utilisée lors de nos expérimentations ne contenait ni protéines ni urée car ces dernières rendent la solution instable (l'urée entraîne la formation d'ammoniac et donc une augmentation légère du pH dans le temps).

La présence ou l'absence d'urée ne modifie en rien le comportement électrochimique de la solution préparée (58).

L'utilisation d'une salive avec protéines aurait permis de s'approcher plus des conditions *in vivo*, mais les résultats n'auraient pas été fiables car la salive évoluerait dans le temps.

Les expérimentations successives ont été réalisées sur des périodes de temps assez courtes afin de ne pas laisser vieillir la solution, cependant on ne peut éliminer un risque de légère évolution de cette solution.

7.3 PRESERIE SUR 24 HEURES

En milieu neutre, les deux matériaux semblent rapidement devenir de moins en moins réactifs.

En milieu acide, la diminution du potentiel de corrosion (E_{corr}) du D-rect® dans le temps montre que l'on est en présence d'un matériau actif présentant peut être un phénomène de dépassivation.

A l'inverse, le Copper Ni-Ti 35® réagit rapidement en créant une couche de passivation. Son potentiel de corrosion E_{corr} est rapidement stable.

Des études ont montré que la corrosion des alliages orthodontiques dépendait des propriétés du film passif, lui-même susceptible d'être dissout (5).

Le Copper Ni-Ti 35® apparaît moins noble et plus susceptible à la corrosion en milieu acide et neutre que le D-rect®. En effet, le potentiel de corrosion E_{corr} est toujours inférieur à celui du D-rect® (-472,06 mV contre 24,18 mV en milieu neutre et -73,19 mV contre 72,30mV en

milieu acide). Cependant, les deux alliages voient leur potentiel de corrosion E_{corr} augmenter en milieu acide en comparant au milieu neutre. Ils seraient donc moins susceptibles à la corrosion en milieu acide.

Mais, pour le D-rect®, le courant de corrosion I_{corr} est deux fois plus important en milieu acide ($13,3 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ contre $6,45 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ en milieu neutre).

Pour le Copper Ni-Ti 35®, les valeurs sont sensiblement les mêmes avec une légère augmentation en milieu acide ($2,45 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ contre $2,29 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ en milieu neutre). Il présente donc le même caractère passif que ce soit en pH acide ou neutre.

Il est à noter que dans les deux pH, le D-rect® a un courant de corrosion I_{corr} supérieur à celui du Copper Ni-Ti 35®, environ 3 fois plus élevé en milieu neutre et 6 fois plus élevé en milieu acide.

Le D-rect® apparaît donc moins susceptible au démarrage du processus de corrosion, mais lorsque celui-ci est initié, la corrosion se propagerait plus vite.

7.4 ETUDE SUR 1 HEURE EN MILIEU ACIDE

Comme l'a montré HAGGARD (34), la salive, par son pouvoir tampon, retrouve son pH d'origine au bout de 20 minutes. Si nous avons choisi cette durée de 20 minutes pour nos expérimentations, nous nous serions exposés à des résultats perturbés car l'expérimentation prend plus de temps pour atteindre son niveau d'équilibre. Comme KAO (45), la durée de 1 heure a donc été retenue. HUANG (40) a, pour accélérer ses expérimentations, utilisé le test de polarisation linéaire. WIDU (72) accélère le processus de corrosion pour les études in vitro en soumettant les différents spécimens à des polarisations potentiostatiques de 0,72 à 1, 22mV pendant 60s. SCHIFF (64) réalise les courbes de potentiels du titane et de ses alliages en faisant varier le pH.

Les fils D-rect® présentent des potentiels de corrosion stables et proches. Toutes les courbes sont reproductibles, sauf pour l'échantillon « D-rect® 3 » (figure 31) qui pourrait avoir une composition ou un état de surface différent. Pourtant, tous les échantillons provenaient du

même lot et étaient emballés dans des sachets individuels. Des études complémentaires de composition des fils ou de l'état de surface seraient nécessaires.

Les fils Copper Ni-Ti 35[®] ont des potentiels de corrosion E_{corr} variables.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer la disparité des résultats concernant le Copper Ni-Ti 35[®] :

- les échantillons testés, bien que provenant du même lot, peuvent être dans des états structuraux différents ;
- des différences de composition des fils Copper Ni-Ti 35[®]. Cependant, pour éviter ce problème, tous les fils testés sont issus du même lot. L'hypothèse serait donc que les fils d'un même lot puissent avoir des compositions différentes. Des études de composition plus approfondies seraient nécessaires afin de s'assurer de l'homogénéité des différents fils d'un même lot.
- leur état de surface peut être différent. Les échantillons étudiés étaient conditionnés individuellement et n'ont subi aucun traitement de polissage ou de décontamination (alcool...). RONDELLI (61) note un effet de l'état de surface sur la détérioration de la couche de passivation. Cependant, selon HUANG (37) ou IJIMA (41), l'état de surface n'aurait pas de rôle dans l'initiation du processus de corrosion.

Malgré cette disparité de résultats sur le potentiel de corrosion E_{corr} , les courants de corrosion I_{corr} mesurés sont proches et tous les échantillons présentent le même palier de passivation (figure 29). Les échantillons présentent tous une courbe caractéristique d'un matériau passivable avec formation d'une couche de passivation.

Les fils en acier inoxydable D-rect[®] présentent une sensibilité moindre à la corrosion que les fils Copper Ni-Ti 35[®] de façon significative ($p < 0,001$). En effet, le potentiel de corrosion est bien plus élevé pour le D-rect[®] (256,35 mV) que pour les échantillons de Copper Ni-Ti 35[®] (-384,51 mV). L'alliage de cuivre-nickel-titane apparaît moins noble que l'acier inoxydable. Ces résultats confirment ceux de BENTAHAR (9).

Cependant, une fois le processus de corrosion initié, les échantillons de D-rect[®] présentent, de façon significative ($p < 0,001$), un courant de corrosion I_{corr} beaucoup plus important

($13,25 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ contre $2,36 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ pour le Copper Ni-Ti 35®). De même, la résistance de polarisation R_p est plus élevée pour le Copper Ni-Ti 35® ($9,95 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$) que pour le D-rect® ($3,94 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$). Ces valeurs confirment les conclusions de l'étude de BENTAHAR (9).

Afin d'avoir une idée concrète de la quantité de matière relarguée dans la salive, l'épaisseur de surface corrodée peut être calculée par la loi de Faraday :

$$e = (I_{\text{corr}} \times t \times M) / (n \times F \times \rho \times S)$$

avec e : épaisseur corrodée

I_{corr} : intensité du courant de corrosion (en ampères/ cm^2)

t : temps (en seconde)

M : masse molaire de l'élément

n : valence (= nombre d'électron échangé)

F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})

ρ : masse volumique de l'élément

S : surface de l'échantillon ($0,64 \text{ cm}^2$ dans notre expérimentation)

Dans l'hypothèse où ces arcs orthodontiques seraient laissés 6 mois en place dans la salive, $15,84 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ d'épaisseur de surface de Copper Ni-Ti 35® et $59,28 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ d'épaisseur de surface de D-rect® seraient éliminés dans la salive (cf. calcul en annexe).

Les quantités relarguées rapportées dans la littérature vont de $4,2 \mu\text{g}$ (36) à $74 \mu\text{g}$ (56) par jour. AHN (2) mesure une perte de nickel de l'ordre de $1300 \mu\text{g/j}$ avec un appareil complet aux deux arcades dans un pH de 3,5 constant. Cependant ce résultat ne reflète pas la réalité car le pH buccal n'est pas maintenu pendant toute une journée à un niveau aussi faible.

L'apport quotidien de nickel par l'alimentation étant de 200 à $300 \mu\text{g}$ / jour (1, 36), les ions apportés par nos appareillages semblent cliniquement faibles.

De même, selon la World Health Organization (WHO), la tolérance maximale au cuivre est une dose ingérée de 35 mg par jour (2).

8 CONCLUSIONS

Les études sur les phénomènes de corrosion sont très importantes. En effet les matériaux que nous utilisons sont en principe biocompatibles. Mais les conditions « extrêmes » du milieu buccal peuvent entraîner l'apparition de phénomènes de corrosion, pouvant générer des réactions allergiques par libération d'éléments métalliques comme le nickel. De plus, la corrosion étant une des causes principales des fractures de nos arcs orthodontiques, il est nécessaire de la connaître afin d'essayer de la minimiser.

Dans notre étude, les arcs multibrins en acier inoxydables D-rect® ont une meilleure résistance à la corrosion en milieu acide (pH = 2,52) que les arcs Copper Ni-Ti 35® (potentiel de corrosion E_{corr} du D-rect® plus élevé). Ils sont plus nobles. Le test U de Mann & Whitney met en évidence une différence très significative entre ces deux groupes. Cependant, une fois le processus de corrosion initié, le courant de corrosion enregistré pour le Copper Ni-Ti 35® ralentit, en raison semble-t-il de la formation d'une couche de passivation (courant de corrosion I_{corr} du Copper Ni-Ti 35® plus faible de façon très significative d'après le test U de Mann & Whitney).

RONDELLI (61) remarque aussi que les fils en alliage nickel-titane se comportent mieux vis à vis des phénomènes de corrosion. Il note l'importance de la couche de passivation pour ces fils car une fois celle-ci rompue, les processus de corrosion s'accroissent. IJIMA (41) note que le pH acide met à mal cette couche de passivation. On peut émettre l'hypothèse que *in vivo* les arcs étant soumis à des forces masticatoires, des déformations, des variations de températures...en plus des variations de pH, cette couche de passivation puisse être rompue fréquemment. Comme ont commencé à le faire ELIADES, HAFEZ et AMINI, des tests de corrosion et d'état de surface sur des arcs ayant été placés en bouche pendant une certaine durée pourraient peut-être permettre de répondre à ces questions.

La prévalence des allergies au nickel suite au port d'appareils orthodontiques est faible alors que c'est une allergie reconnue. Cette couche de passivation en serait-elle l'explication ?

Dans tous les cas, afin d'améliorer la résistance à la corrosion de nos arcs, il doit être conseillé à nos patients de se brosser les dents dès la fin d'un repas ou d'un en-cas, ainsi que de limiter la prise de soda pendant ou en dehors des repas, afin de minimiser les périodes avec un pH abaissé.

9 ANNEXES

Tableau d'analyse de composition à la microsonde de Castaing

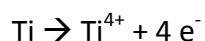
Echantillon	Pourcentage massique									
	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
Copper NiTi 35® 1 (Ormco®)	0,513	45,321	0,147	0,083	46,422	5,223	0	0	0	97,708
Copper NiTi 35® 2 (Ormco®)	0,377	45,603	0,102	0,053	46,767	5,676	0,055	0	0,028	98,661
Copper NiTi 35® 3 (Ormco®)	0,297	45,823	0,068	0,042	47,05	5,524	0,047	0	0,009	98,858
D-rect® 1 (Ormco®)	11,266	0	15,986	56,548	7,302	0,017	0,065	0,126	0	91,309
D-rect® 2 (Ormco®)	1,29	0	17,861	66,447	8,07	0,062	0,032	0,155	0	93,918
D-rect® 3 (Ormco®)	1,17	0	17,359	64,096	8,042	0,103	0,164	0,157	0,001	91,092

Echantillon	Pourcentage atomique									
	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Sn	Total
Copper NiTi 35® 1 (Ormco®)	0,994	51,483	0,154	0,08	43,024	4,472	0	0	0	100,208
Copper NiTi 35® 2 (Ormco®)	0,725	51,389	0,106	0,051	42,998	4,822	0,033	0	0,013	100,136
Copper NiTi 35® 3 (Ormco®)	0,57	51,627	0,071	0,04	43,249	4,691	0,028	0	0,004	100,28
D-rect® 1 (Ormco®)	21,712	0	16,641	54,806	6,732	0,014	0,038	0,071	0	100,015
D-rect® 2 (Ormco®)	2,671	0	19,985	69,22	7,997	0,057	0,021	0,094	0	100,044
D-rect® 3 (Ormco®)	2,503	0	20,05	68,926	8,226	0,097	0,108	0,098	0	100,009

Calcul de la quantité en épaisseur de surface corrodée

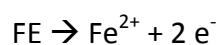
Pour chaque échantillon, l'élément dominant en masse est choisi pour faire l'hypothèse de la quantité en épaisseur de surface corrodée. C'est une valeur approchée. Le titane a été choisi pour les alliages Copper Ni-Ti 35® et le fer pour les alliages D-rect®.

Ainsi, les données pour le titane et le fer sont :



$$M_{\text{Ti}} = 47,88 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Ti}} = 4,5 \text{ g.cm}^3$$



$$M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,85 \text{ g.cm}^3$$

La durée choisie est de 30 jours, soit 2 592 000 secondes.

Ainsi, pour le calcul avec le titane, on obtient :

$$\begin{aligned} e &= (2,36 \times 10^{-9} \times 2\,592\,000 \times 47,88) / (4 \times 96500 \times 4,5 \times 0,64) \\ &= 0,293 / 1\,111\,680 \\ &= 2,64 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ &= 2,64 \times 10^{-3} \mu\text{m} \end{aligned}$$

Pour le fer :

$$\begin{aligned} e &= (13,25 \times 10^{-9} \times 2\,592\,000 \times 55,8) / (4 \times 96500 \times 7,85 \times 0,64) \\ &= 1,916 / 1\,939\,264 \\ &= 9,88 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ &= 9,88 \times 10^{-3} \mu\text{m} \end{aligned}$$

Pour 6 mois, on obtient donc des pertes pour le Copper Ni-Ti 35® de $15,84 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ et pour le D-rect® de $59,28 \times 10^{-3} \mu\text{m}$.

10 TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : exemples de potentiels standards (les principaux éléments retrouvés dans le Copper NiTi 35 et le D-rect sont surlignés en jaune)	17
Tableau 2 – Evaluation du pH de différentes boissons de type sodas (43)	25
Tableau 3 – Composition de la salive artificielle utilisée.....	40
Tableau 4 - Analyse semi-quantitative de la composition du D-rect® au microscope électronique à balayage	45
Tableau 5 – Analyse semi-quantitative de la composition du Copper Ni-Ti 35® au microscope électronique à balayage	46
Tableau 6 - Analyse de la composition du D-rect® à la microsonde de Castaing	47
Tableau 7 - Analyse de la composition du Copper Ni-Ti 35® à la microsonde de Castaing.....	47
Tableau 8 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect® et du Copper Ni-Ti 35® après 24 heures d’immersion en milieu neutre	49
Tableau 9 – Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect® et du Copper Ni-Ti 35® après 24 heures d’immersion en milieu acide.....	52
Tableau 10 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du D-rect® après 24 heures d’immersion en milieu neutre et en milieu acide	53
Tableau 11 - Potentiels de corrosion Ecorr et courant de corrosion Icorr du Copper Ni-Ti 35® après 24 heures d’immersion en milieu neutre et en milieu acide.....	53
Tableau 12 – Paramètres électrochimiques des dix échantillons de Copper Ni-Ti 35® en milieu acide.....	56
Tableau 13 - Paramètres électrochimiques des dix échantillons de D-rect® en milieu acide.....	58
Tableau 14 – Récapitulatif des moyennes des paramètres électrochimiques des dix échantillons de D-rect® et de Copper Ni-Ti 35® en milieu acide.....	59

11 TABLE DES FIGURES

Figure 1 – L’effet superélastique (53)	5
Figure 2 – L’effet mémoire de forme (53)	6
Figure 3 – L’effet caoutchoutique (53)	7
Figure 4 – Courbe charge/flexion d’un arc monobrin à contour rond et d’un arc multibrins à contour de même section (67).....	9
Figure 5 – Variations dans le temps du pH salivaire après ingestion d’une boisson acide, d’après HAGGARD (34)	26
Figure 6 – Arcs .017 x .025 inch D-rect®	
Figure 7 – Arcs .017 x .025 inch Copper Ni-Ti 35®	35
Figure 8 – matériel utilisé pour la préparation des échantillons.....	41
Figure 9 - Polissage des échantillons.....	37
Figure 10 – Echantillon prêt à être analysé	37
Figure 11 - Microscope électronique à balayage Hitachi® FEG S-4800.....	38
Figure 12 – Fil Copper Ni-Ti 35® X180.....	43
Figure 13 - Mise en évidence de la rugosité d'un fil Copper Ni-Ti® 35 X 1000	43
Figure 14 - Fil D-Rect® X 180	43
Figure 15 - Microsonde de Castaing Cameca® SX 100	39
Figure 16 - balance de précision (Denver Instrument, modèle M-120, précision de 0,1 mg)	41
Figure 17 – Courbe théorique de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (57)	43
Figure 18 – Montage expérimental pour l’étude potentiodynamique	44
Figure 21 - Eléments détectés dans l’échantillon de D-rect®	45
Figure 22 - Eléments détectés dans l’échantillon de Copper Ni-Ti 35®.....	46
Figure 23 – Variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps du Copper Ni-Ti 35® et du D-rect® après 24 heures d’immersion en milieu neutre.....	48
Figure 24 – Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au Copper Ni-Ti 35® et D-rect® après 24 heures d’immersion en milieu neutre	49
Figure 25 - Variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps du Copper Ni-Ti 35® et du D-rect® après 24 heures d’immersion en milieu acide	51

Figure 26 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au Copper Ni-Ti 35 [®] et D-rect [®] après 24 heures d'immersion en milieu acide	51
Figure 27 - Variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps des 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35 [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide	54
Figure 28 – Moyenne de la variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps des 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35 [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide.....	55
Figure 29 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives aux 10 échantillons de Copper Ni-Ti 35 [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide.....	55
Figure 30 - Variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps des 10 échantillons de D-rect [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide	57
Figure 31 - Moyenne de la variation du potentiel de corrosion Ecorr en fonction du temps des 10 échantillons de D-rect [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide	57
Figure 32 - Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives aux 10 échantillons de D-rect [®] après 1 heure d'immersion en milieu acide.....	58

12 BIBLIOGRAPHIE

1. AGAOGLU G., ARUN T., IZGU B., YARAT A.
Nickel and chromium levels in the saliva and serum of patients with fixed orthodontic appliances.
Angle Orthod., 2001, 71, 375-9
2. AHN HS, KIM MJ, SEOL HJ, LEE JH, KIM HI, KWON YH.
Effect of pH and temperature on orthodontic NiTi wires immersed in acidic fluoride solution.
J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 2006, 79 (1): 7-15.
3. AMINI F., JAFARI A., AMINI P., SEPASI.
Metal ion release from fixed orthodontic appliance – an in vivo study.
Eur. J. Orthod., 2012, 34, 126-130
4. BAHIGE L., BENYAHIA H., EL HAMZAOU 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.
Inter. Orthod., 2011, 9, 110-119
5. BARRETT R.D., BISHARA S.E., QHINN J.K.
Biodegradation of orthodontic appliances. Part I. Biodegradation of nickel and chromium in vitro.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 1993, 103, 8-14
6. BASS J.K., FINE H., CISNEROS J.
Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 1993, 103, 280-5
7. BEAUDOUIN E., RENAUDIN J.M., CAROLUS S., FLABBEE J., MORISSET M., KANNY G., MONERET-VAUTRIN D.E.
Les allergies aux matériaux utilisés en orthodontie.
Rev. Orthop. Dento Faciale, 2002, 36, 155-168
8. BENTAHAR Z., BOURZGUI F., ZERTOUBI F., EL ADIOUI-JOUNDY S., MORGAN G.
Dégradation électrochimique des matériaux métalliques utilisés en orthodontie.
Int. Orthod., 2005, 3, 5-17
9. BENTAHAR Z., BELLAMINE M., ZERTOUBI M., IRHZO A., EL BOUSSIRI K.
Relationship between electrochemical corrosion and the tribologic properties of orthodontic alloys.
Int. Orthod., 2010, 8, 360-371

10. BISHARA S.E., BARRETT R.D., SELIM M.I.
Biodegradation of orthodontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 1993, 103, 115-9

11. BLANCO-DALMAU L., CARRASQUILLO-ALBERTY H., SILVA-PARRA J.
A study of nickel allergy.
J. Prosthet. Dent., 1984, 52, 116-119

12. BOLENDER Y.
Influence des variations de températures rencontrées dans la cavité buccale sur les propriétés physiques des arcs orthodontiques à base de nickel-titane.
Th. 3^{ème} cycle, NANCY : 2008

13. BOURAUUEL C., SCHAROLD W., JAGER A., ELIADES T.
Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic archwires.
Dent. Mater., 2008, 24, 8, 1095-1101

14. BURSE A.B., SWARTZ M.L., PHILLIPS R.W., DYKEMA R.W.
Comparison of the in vitro and in vivo tarnish of three gold alloys.
J. Biomed. Mater. Res., 1972, 6, 267-277

15. BURSTONE C.J.
Variable-modulus orthodontics.
Am. J. Orthod., 1981, 80, 1, 1-16

16. BURSTONE C.J., QUI B., MORTON J.Y.
Un nouvel alliage orthodontique : le fil chinois en nickel-titane
Rev. Orthop. Dent Fac., 1988, 22, 59-72

17. 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.
Biomed. Mater. Eng., 2003, 13, 3, 281-95

18. CHUN M.J., SHIM E., KHO E.H., PARK K.J., JUNG J., KIM J.M.
Surface modification of orthodontic wires with photocatalytic titanium oxide for its antiadherent and antibacterial properties.
Angle Orthod., 2007, 77, 483-488

19. DUNLAP C.L., VINCENT S.K., BARKER B.F.
Allergic reaction to orthodontic wire: report of case.
JADA, 1989, 118, 449-50

20. EGLOFF B.
Etude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques. -100f.
Th : Chir.-Dent. : NANCY : 2009.

21. EGLOFF B.
Conformation d'arcs orthodontiques en nickel-titane-cuivre par traitement thermique. - 39f.
Master ingénierie de la santé et sciences du médicament : NANCY : 2010
22. ELIADES T.
Passive film growth on titanium alloys: physiochemical and biologic considerations.
Int. J. Oral Maxillofac. Implants, 1997, 12, 621-627
23. ELIADES T., ELIADES G., ATHANASIOU A.E., BRADLEY T.G.
Surface characterization of retrieved NiTi orthodontic archwires.
Eur. J. Orthod., 2000, 22, 317-26
24. ELIADES T., ATHANASIOU A.E.
In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility.
Angle Orthod., 2002, 72: 222-237
25. ELIADES T., TRAPALIS., ELIADES G., KATSAVRIAS E.
Salivary metal levels of orthodontic patients : a novel methodological and analytical approach.
Eur. J. Orthod., 2003, 25, 103-106
26. FENOLL-PALOMARES C., MUNOZ MONTAGUD J.V., SANCHIZ V., et al.
Unstimulated salivary flow rate, pH and buffer capacity of saliva in healthy volunteers.
Rev. Esp. Enferm. Dig., 2004, 96, 11, 773-783.
27. FILLEUL M.P.
Les fils orthodontiques. Propriétés mécaniques.
Chapitre 13. In : CHATEAU M. Orthopédie dento-faciale.
Paris : CDP, 1992, 299-309
28. FISCHER-BRANDIES H., ES-SOUNI M., KOCH N., RAETZKE K., BOCK O.
Transformation behavior, chemical composition, surface topography and bending properties of five selected 0.016x0.022 NiTi archwires.
J. Orofac. Orthop., 2003, 64, 88-99.
29. GRIMSDOTTIR M.R., HENSTEN-PETTERSEN A.
Surface analysis of nickel titanium archwire used in vivo.
Dent. Mater., 1997, 13, 163-167
30. GROSGOGEAT B, PERNIER C, SCHIFF N, COMTE V, HUET A.
Résistance à la corrosion et biocompatibilité des fils orthodontiques.
Orthod. Fr., 2003, 74 (1): 115-21.
31. GUENIN G.
Effet mémoire de forme et phénomènes associés.
Rev. Orthop. Dento Fac., 1988, 22, 17-28

32. GUINNEPAIN M.T., KUFFER R.
Allergie en stomatologie.
Encycl. Méd. Chir., Stomatologie, 22-050-M-10, 1998, 12p.
33. HAFEZ H.S., SELIM E.M.N., KAMEL EID F.H., TAWFIK W.A., AL-ASHKAR E.A., MOSTAFA Y.A.
Cytotoxicity, genotoxicity, and metal release in patients with fixed orthodontic appliances: a longitudinal in-vivo study.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 2011, 140, 298-308
34. HAGGARD H.W., GREENBERG L.A.
The acidity of saliva after ingestion of carbohydrate and acid-containing substances.
J. Dent. Res., 1951, 30, 1, 126-129.
35. HILDEBRAND H.F., VERON C., MARTIN P.
Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview.
Biomaterials, 1989, 10 (8), 545-8
36. HOUSE K., SERNETZ F., DUMOCK D., SANDY J.R., IRELAND A.J.
Corrosion of orthodontic appliances – Should we care?
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 2008, 133, 584-92
37. HUANG H.H.
Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva.
J. Biomed. Mater. Res., 2003, 66, 829-839
38. HUANG H.H., CHIU Y.H., LEE T.H., WU S.C., YANG H.W., SU K.H., HSU C.C.
Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities.
Biomaterials, 2003, 24: 3585- 92
39. HUANG H.H.
Surface characterizations and corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic archwires in artificial saliva of various degrees of acidity.
J Biomed Mater Res A., 2005, 74 (4): 629-39.
40. HUANG H.H.
Variation in corrosion resistance of nickel titanium alloy wires from different manufacturers.
Angle Orthod., 2005, 75, 661-65
41. IJIMA M., ENDO K., OHNO H., YONEKURA Y., MIZOGUCHI I.
Corrosion behaviour and surface structure of orthodontic Ni-Ti alloy wires.
Dent. Mat. Res., 2001, 20 (1), 103-13
42. JACOBS J.J., GILBERT J.L., URBAN R.M.
Corrosion of metal orthopaedic implants.
J. Bone Joint. Surg. Am., 1998, 80, 268-282

43. JAIN P., NIHILL P., SOBKOWSKI J., AGUSTIN M.Z.
Commercial soft drinks: pH and in vitro dissolution of enamel.
Gen. Dent., 2007, 55 (2), 150-4
44. JORDAN L., FILLEUL M.P., PORTIER R.
Les arcs orthodontiques à mémoire de forme : structures et propriétés.
Rev. Orthop. Dento Faciale, 1997, 31, 199-211
45. KAO C.T., HUANG T.H.
Variations in surface characteristics and corrosion behaviour of metal brackets and wires in different electrolyte solutions.
Eur. J. Orthod., 2010, 32, 555-560
46. KIM H., JOHNSON W.
Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires.
Angle Orthod., 1999, 69, 1, 39-44
47. KOLOKITHA O.E., KAKLAMANOS E.G., PAPADOPOULOS M.A.
Prevalence of nickel hypersensitivity in orthodontic patients : a meta analysis.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 2008, 134, 722e1-722e12
48. KUSY R.P.
A review of contemporary archwires: their properties and characteristics.
Angle Orthod., 1997, 67 (3), 197-208
49. LEUNG V.W.H., DARVELL B.W.
Artificial salivas for in vitro studies of dental materials.
J. Dent., 1997, 25, 475-484
50. LOREILLE J.P., FILLEUL M.P.
Lexique anglais-français des termes utilisés en métallurgie.
Rev. Orthop. Dento Fac., 1988, 22, 117-118
51. NATARAJAN M., PADMANABHAN S., CHITHARANJAN A., NARASIMHAN M.
Evaluation of the genotoxic effects of fixed appliances on oral mucosal cells and the relationship to nickel and chromium concentrations: an in-vivo study.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 2011, 140, 383-8
52. NATTRASS C., IRELAND A. J., SHERIFF M.
The effect of environmental factors on elastomeric chain and nickel titanium coil springs.
Eur. J. Orthod., 1998, 20, 169-76
53. Norme AFNOR NF A 51-080
ISSN 0335-3931
Alliages à mémoire de forme. Vocabulaires et mesures.

54. PARK H.Y., SHEARER T.R.
In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances.
Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 1983, 156-159
55. PERINETTI G., CONTARDO L., CESCHI M., ANTONIOLLI F., FRANCHI L., BACCETTI T., DI LENARDA R.
Surface corrosion and fracture resistance of two nickel-titanium-based archwires induced by fluoride, pH, and thermocycling. An in vitro comparative study.
Eur. J. Orthod., 2012, 34, 1-9
56. PETOUMENOU E., ARNDT M., KEILIG L., REIMANN S., HOEDERATH H., ELIADES T., JAGER A., BOURAUDEL C.
Nickel concentration in the saliva of patients with nickel –titanium orthodontic appliances.
Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop., 2009, 135, 59-65
57. RAPIN C.
La corrosion et les traitements de surface
Cours de Master Ingénierie de la santé et sciences du médicament : 2010
58. RAPIN C.
Communications personnelles, 2011-2012
59. ROCHAIX C.
Electrochimie. Thermodynamique-Cinétique
Paris: Nathan, 1996, 239p.
60. RONDELLI G.
Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy.
Biomaterials, 1996, 17 (20), 2003-8
61. RONDELLI G., VICENTINI B.
Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires.
Biomaterials, 1999, 20, 785-92
62. RUFF C.A., BELSITO D.V.
The impact of various patient factors on contact allergy to nickel, cobalt and chromate.
J. Am. Acad. Dermatol., 2006, 55, 32-39
63. RYHANEN J., NIEMI E., SERLO W., NIEMELA E., SANDVIK P., PERNU H., SALO T.
Biocompatibility of nickel titanium shape memory metal and its corrosion behaviour in human cell cultures.
J. Biomed. Mater. Res., 1997, 35, 451-7

64. SCHIFF N, GROSGOGHEAT B, LISSAC M, DALARD F.
Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys.
Biomaterials, 2002, 23, 9, 1995-2002.
65. SEGAL N., HELL J., BERZINS D.W.
Influence of stress and phase on corrosion of a superelastic nickel-titanium orthodontic wire.
Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop., 2009, 135: 764-70
66. STEPHENS C.D., WATERS N.E.
The elastic properties of unformed orthodontic wires.
Dent. Pract. Dent. Rec., 1971, 22, 1, 2-3
67. STEPHENS C.D., HOUSTON W.J., WATERS N.E.
Multiple-strand arches.
Dent. Pract. Dent. Rec., 1971, 22, 4, 147-9
68. TOMS A.P.
The corrosion of orthodontic wire.
Eur. J. Orthod., 1988, 10 (2), 87-97
69. WANG J, LI N, HAN EH, KE W.
Effect of pH, temperature and Cl⁻ concentration on electrochemical behavior of NiTi shape memory alloy in artificial saliva.
J. Mater. Sci: Mater. Med., 2006; 17(10): 885-90.
70. WEVER D.J., VELDHUIZEN A.G., SANDERS M.M., SCHAKENRAAD J.M.
Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel titanium alloy.
Biomaterials, 1997, 18, 1115-1120
71. WEXLER P.
Encyclopedia of toxicology, 2nd ed.
Oxford Elsevier, 2005, 2000 p.
72. WIDU F., DRESCHER D., JUNKER R., BOURAUDEL C.
Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires.
J. Mater. Res. Mat. Med., 1999, 10, 275-281
73. YIP H.Y., WONG W.K., HÄGG U.
Complications of orthodontic treatment: are soft drinks a risk factor?
World J. Orthod., 2009, 10, 33-40

REDON Nicolas – Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35[°] et des fils acier inoxydable multibrins D-rect[®] en milieu acide.
Nancy 2012: 79p. : 32 ill.

Mots Clés : Orthodontie
Corrosion
Nickel-titane
Acier multibrins

REDON Nicolas – Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35[°] et des fils acier inoxydable multibrins D-rect[®] en milieu acide.

Le but de cette étude est de comparer la résistance à la corrosion en pH acide de deux familles d'arcs utilisés dans les premières phases d'un traitement d'orthodontie.

Dix arcs en acier multi-brins (D-rect[®]) et dix arcs en alliage de nickel-titane –cuivre (Copper Ni-Ti 35[°]) .017 x .025 inches sont analysés.

La microscopie électronique à balayage et la microsonde de Castaing sont utilisées pour établir la composition de chaque alliage.

Dix arcs de chaque type sont immergés durant une heure dans une salive artificielle, acidifiée par adjonction d'acide citrique (pH = 2,52). Le comportement électrochimique des ces arcs est caractérisé en définissant le potentiel de corrosion en fonction du temps (Ecorr) et l'intensité du courant de corrosion en fonction du potentiel (Icorr).

L'analyse de la composition des fils révèle que le fil de D-rect[®] est composé, en pourcentage massique, de fer (62,36 %), chrome (17,01 %) et nickel (7,80%), alors que le fil Copper Ni-Ti 35[°] est composé de nickel (46,75%), titane (45,58%) et cuivre (5,47%).

L'analyse électrochimique montre

D-rect[®] Ecorr $\approx$ **250 $\pm$ 70** mV

D-rect[®] Icorr $\approx$ **13 $\pm$ 2** x10⁻⁶ mA

Copper Ni-Ti 35[°] Ecorr $\approx$ **-385 $\pm$ 170** mV

Copper Ni-Ti 35[°] Icorr $\approx$ **2,4 $\pm$ 0,5** x10⁻⁶ mA

Ecorr, tout comme Icorr, sont plus élevés pour le D-rect[®]. Le test U de Mann & Whitney met en évidence une différence très significative pour Ecorr et Icorr (p<0,001) entre les deux groupes.

Les fils en acier inoxydable multibrins présentent donc un comportement plus noble face à la corrosion que les fils en alliage de nickel-titane-cuivre, mais une fois le processus de corrosion initié, celui-ci se ralentit pour le fil en alliage nickel-titane-cuivre en raison d'un phénomène de passivation.

Adresse de l'auteur : Nicolas REDON
3 rue Gustave Charpentier
57500 Saint-Avold

Resistance to acid corrosion.
Copper Nickel Titanium archwires vs. braided stainless steel archwires.

The aim of this study is to compare resistance to corrosion in a low pH environment of two types of orthodontic archwires used in the early stages of treatment.

Ten braided stainless steel (D-rect[®]) and ten Copper-Nickel-Titanium (Copper Ni-Ti 35[®]) .017 x .025 inches archwires are analyzed.

Scanning electronic microscopy and Castaing microprobe are used to establish composition on one archwire of each type.

Ten archwires of each type are immersed during one hour in artificial saliva, acidified by citric acid adjunction (pH=2.52). Electrochemical behavior of the wires is characterized by defining the corrosion potential according to time (E_{corr}) and the corrosion current intensity according to potential (I_{corr}).

The metal composition analysis shows that D-rect[®] contains, in massic percentage, iron (62,36 %), chromium (17,01 %) and nickel (7,80%), whereas Copper Ni-Ti 35[®] contains nickel (46,75%), titanium (45,58%) and copper (5,47%).

Electro-chemical analyses show:

$$\text{D-rect}^{\text{®}} \quad E_{corr} = 256,35 \pm 71,27 \text{ mV}$$

$$\text{D-rect}^{\text{®}} \quad I_{corr} = 13,25 \pm 2,24 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Copper Ni-Ti 35}^{\text{®}} \quad E_{corr} = -384,51 \pm 172,81 \text{ mV}$$

$$\text{Copper Ni-Ti 35}^{\text{®}} \quad I_{corr} = 2,36 \pm 0,47 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$$

E_{corr} , as well as I_{corr} , are higher for D-rect[®]. The Mann & Whitney U test shows a highly significant difference for both tests ($p < 0,001$) between the two kinds of archwires.

Braided stainless steel archwires have better resistance to acid-corrosion than do Copper Nickel Titanium archwires (higher D-rect[®] E_{corr}). Once however the Copper Nickel Titanium corrosion process is initiated, corrosion slows down due to the formation of a passivation layer (lower Copper Ni-Ti 35[®] I_{corr}).