

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA LIGA E DO TRATAMENTO
ELETROQUÍMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS À BASE DE
NITI PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Elisa Janzen Kassab

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes
Matthias Frotscher

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2013

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA LIGA E DO TRATAMENTO
ELETROQUÍMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS À BASE DE
NITI PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Elisa Janzen Kassab

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Dr. Matthias Frotscher, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof^ª. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. José Mauro Granjeiro, D.Sc.

Prof. Carlos Nelson Elias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

Kassab, Elisa Janzen

Influência da Composição da Liga e do Tratamento Eletroquímico na Resistência à Corrosão de Ligas à Base de NiTi para Aplicações Biomédicas/ Elisa Janzen Kassab. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XV, 103 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Matthias Frotscher

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 95-103.

1. Resistência à corrosão. 2. Ligas à base de níquel titânio. 3. Aplicações biomédicas. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Para os meus pais

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, pela orientação durante todos esses anos, iniciando-se no mestrado. Agradeço os conhecimentos transmitidos, o suporte e o apoio financeiro para participar de congressos internacionais.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Matthias Frotscher for his supervision during my research time in Germany. I am very grateful for his committance to my work, for the scientific advice and all time he has put in it.

To Prof. Eggeler, for giving me the opportunity to develop my research in his department, for the financial support to attending conferences and for his guidance.

To Prof. Lakshman Neelakantan for his advice and knowledge and many insightful discussions and suggestions.

A todos os professores, colegas e funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE, UFRJ. Gostaria de agradecer em especial ao professor Luiz Henrique de Almeida, não apenas pelos valiosos conhecimentos transmitidos, mas também por toda a atenção e suporte desde o mestrado.

I acknowledge Axel Marquardt for all the help in the laboratory work and for his input in the building of the electrochemical setup.

To all the staff and colleagues of the Ruhr-Universität Bochum, in Germany.

To Srinivasan Swaminathan, from the Max-Planck-Institut für Eisenforschung for performing the XPS experiments and for helping to interpret the results.

Aos membros da banca pela honra da presença e pela contribuição para o meu trabalho.

I also thank Maria Salgado and Rebeca Mendonça from the DAAD, for all the effort to make my experience as a DAAD scholarship holder in Germany run as smoothly as possible.

Ao CNPQ, DAAD e CAPES, pelo suporte financeiro.

Pelo lado pessoal, não posso deixar de agradecer aos amigos queridos que estiveram ao meu lado durante este período. Agradeço aos meus amigos de longa data e aos recentes, tanto do DAAD quanto da RUB, que me acolheram no período que estive fora.

Ao Rodrigo, agradeço por todo o incentivo, suporte e companhia durante todo o período do doutorado. Por ter compartilhado comigo a experiência de estudar e morar na Alemanha, e por ter tornado tudo mais fácil e prazeroso.

Aos meus pais Vera e Miguel; meus irmãos Marina, Pedro e Vitoria; minha sobrinha Julia, agradeço por serem o meu maior suporte e meu porto mais seguro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA LIGA E DO TRATAMENTO
ELETROQUÍMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS À BASE DE
NITI PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Elisa Janzen Kassab

Fevereiro/2013

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Matthias Frotscher

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo deste trabalho foi investigar a resistência à corrosão das ligas de níquel titânio (NiTi) para aplicações biomédicas. A parte experimental da tese foi dividida em três partes. Na primeira parte, o efeito da adição de um terceiro ou quarto elemento na resistência à corrosão do NiTi foi investigado. Ensaio eletroquímico foram realizados em solução fisiológica de NaCl 0,9%. Os resultados mostraram que as ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi tem menor resistência à corrosão que as ligas binárias de NiTi. Em ensaios para análise de superfície, se verificou que há a presença de elementos ternários metálicos distribuídos em um filme de TiO_2 , o que poderia justificar a maior susceptibilidade à corrosão das ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi. Na segunda parte da tese, foi realizado o polimento eletroquímico de stents têxteis de NiTi. O polimento eletroquímico foi conduzido em uma célula confeccionada para este objetivo, em solução de ácido acético a 79 vol.-% e ácido perclórico 21 vol.-%. O polimento resultou em uma melhora na qualidade de superfície do stent. Ensaio de polarização realizados no material polido e não polido mostraram que o polimento aumenta a resistência à corrosão da liga de NiTi. Na terceira parte do trabalho, avaliou-se a corrosão galvânica do NiTi com outros biomateriais em meio de NaCl 0,9%. Dentre os pares testados, o par galvânico de NiTi/platina foi o mais susceptível ao processo de corrosão do NiTi.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ON THE INFLUENCE OF ALLOY COMPOSITION AND ELECTROCHEMICAL
TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF NITI-BASED SHAPE
MEMORY ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS

Elisa Janzen Kassab

February/2013

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Matthias Frotscher

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this work is to investigate the corrosion resistance of nickel titanium alloys (NiTi) for biomedical applications. The experimental part of this thesis is divided into three parts. The first part investigates the effect of the addition of a third or fourth element on the corrosion behaviour of NiTi-based alloys. Electrochemical experiments were performed in a physiological solution (0.9% NaCl). The results revealed that the ternary and quaternary NiTi-based alloys possess lower corrosion resistance than the binary NiTi alloy. Surface analysis revealed metallic ternary elements distributed within TiO₂ layer, which could probably explain the more susceptibility to localised corrosion of the ternary and quaternary alloys. The second part of the work deals with electropolishing of braided stents. Electropolishing was performed in a custom-designed electrolytic cell in 79 vol-% acetic acid and 21 vol.-% perchloric acid electrolyte. Electropolishing improved the stents surface quality. Potentiodynamic tests performed in electropolished and non-electropolished stents revealed that electropolishing improves the corrosion resistance of the NiTi alloys. In the third part of the work, the galvanic corrosion of NiTi coupled with other biomaterials was assessed in 0.9% NaCl. The galvanic couple NiTi/platinum was the most susceptible to corrosion attack.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.A. INTRODUCTION	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1. Ligas de níquel titânio.....	9
2.2. Aplicações biomédicas das ligas de NiTi	14
2.2.1. Stents de NiTi.....	16
2.2.2. Stents têxteis de NiTi	19
2.3. Polimento eletroquímico como tratamento de superfície para dispositivos para aplicações biomédicas.....	22
2.4. Resistência à corrosão da liga de NiTi.....	25
2.5. Biocompatibilidade da liga de NiTi.....	29
2.6. Ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi	30
2.6.1. Ligas de NiTiCu.....	31
2.6.2. Outras ligas à base de NiTi	33
3. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS À BASE DE NITI	38
3.1. Materiais	38
3.2. Metodologia	39
3.2.1. Ensaio eletroquímico.....	39
3.2.2. Caracterização do filme de passivação das ligas ternárias através de XPS	41
3.3. Resultados e discussão	41
3.3.1. Resistência à corrosão da liga binária de NiTi.....	41
3.3.2. Efeito da adição de um terceiro elemento à liga de NiTi.....	43
3.3.3. Efeito da adição de um quarto elemento à liga de NiTi.....	52
3.4. Conclusões	57
3.4.A. Conclusions.....	58
4. POLIMENTO ELETROQUÍMICO DOS STENTS TÊXTEIS.....	60
4.1. Materiais	60
4.2. Metodologia	60
4.3. Resultados e discussão	63

4.4. Conclusões	77
4.4.A. Conclusions	79
5. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO GALVÂNICA ENTRE LIGAS DE NITI E PALÁDIO, PLATINA E OURO	81
5.1. Materiais	81
5.2. Metodologia	81
5.2.1. Ensaio eletroquímico.....	81
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
5.3. Resultados e discussão	83
5.4. Conclusões	92
5.4.A. Conclusions	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transformação martensítica com a variação de temperatura.	10
Figura 2. Representação esquemática dos mecanismos de memória de forma, representado pelo caminho de linha contínua e de superelasticidade, representado pelo caminho de linha pontilhada (adaptado de OTSUKA & KAKESHITA, 2002).	11
Figura 3. Típica curva de tensão versus deformação em diferentes temperaturas, mostrando o comportamento na fase austenita, memória de forma e superelástico (adaptado de HODGSON, 1992).	13
Figura 4. Curva tensão versus deformação para tecidos vivos e ligas de NiTi (adaptado de DUERIG et al., 1999).	15
Figura 5. Stent comercial de NiTi com marcadores radiopacos de ouro (a) visão geral do stent e (b) detalhe do marcador radiopaco na extremidade do stent (cortesia de Biotronik GmbH, Alemanha).	19
Figura 6. Esquema do processo de entrelaçamento dos fios para a formação dos stents têxteis (adaptado de FROTSCHER & SCHREIBER, 2011).	20
Figura 7. (a) Mecanismo de rotação para liberação do fio conectado a um computador para controle de velocidade. (b) Formação da malha durante o processo, com formação de ângulos de 450 nos stent trançados (FROTSCHER, et al., 2010).	21
Figura 8. Fotografia de stents. (1) Stent cortado a laser, disponível comercialmente. (2) Stent têxtil de diâmetro externo de 3 mm, contendo 48 fios de 0,05 mm.	21
Figura 9. Comparação das curvas tensão versus deformação para liga binária de NiTi e a liga de NiTiCu (adaptado de RONDELLI & VICENTINI, 2002).	31
Figura 10. Comparação das curvas tensão versus deformação para liga binária de NiTi e a liga de NiTiPd (adaptado de BOYLAN & COX, 2005).	34
Figura 11. DSC referente a 20 ciclos térmicos para as ligas de (a) NiTi, (b) NiTiCu ₅ , (c) NiTiFe ₃ e (d) NiTiPd ₁₁ (MAAß, 2008).	35
Figura 12. Célula eletroquímica com controle de temperatura. Os ensaios de corrosão foram realizados a 37 ± 1°C, simulando a temperatura corporal.	41
Figura 13. Evolução do potencial da liga de NiTi com o tempo imersão em solução fisiológica. Neste ensaio, o potencial variou de -315 mV logo após a imersão, para -48 mV após 90 minutos.	42
Figura 14. Curva de polarização para a liga binária de NiTi em meio de NaCl 0,9%.	43
Figura 15. Curva de polarização para as ligas ternárias à base de NiTi e para a liga binária de NiTi realizadas em solução de NaCl 0,9%.	44
Figura 16. Diagrama de Nyquist para as ligas de NiTi, NiTiCu, NiTiFe e NiTiPd em NaCl 0,9%.	46
Figura 17. Polarização potencioestática a 200 mV para o NiTi, NiTiPd e NiTiCu em eletrólito de NaCl 0,9%.	47

Figura 18. Espectro de XPS para a liga de NiTi. (a) Espectro de Ti 2p, (b) espectro de Ni 2p.	49
Figura 19. Espectro de XPS para a liga de NiTiPd. (a) Espectro de Ti 2p, (b) espectro de Ni 2p, (c) espectro de Pd 3d.	50
Figura 20. Espectro de XPS para a liga de NiTiCu. (a) Espectro de Ti 2p, (b) espectro de Ni 2p, (c) espectro de Cu 2p.	51
Figura 21. Curvas de polarização anódica para a liga binária de NiTi e para as ligas quaternárias à base de NiTi.	53
Figura 22. EIS para a liga binária de NiTi e para as ligas quaternárias à base de NiTi em solução de NaCl 0,9%.	54
Figura 23. Curvas de polarização anódica para as ligas de NiTiCu5 e para as ligas quaternárias de NiTiCu5X (X=V, Fe, Co e Cr) realizadas em solução de NaCl 0,9%.	56
Figura 24. (a) Dispositivo criado para polimento dos stents têxteis (1) célula eletroquímica com parede dupla, (2) catodo de Ni e (3) suporte para o stent de PTFE. (b) Suporte para o stent em detalhes: (4) stent, (5) adaptador metálico e (6) haste de vidro. (c) Célula eletroquímica completa para o polimento eletroquímico	61
Figura 25. Fotografia do stent têxtil (1) como recebido e (2) após polimento eletroquímico	63
Figura 26. MEV dos stents têxteis com 16 fios (a) como recebidos. Após polimento eletroquímico de (b) 15 s, (c) 30 s, (d) 5 s, (e) 60 s, (f) 75 s, (g) 90s, (h) 105 s e (i) 120 s.....	64
Figura 27. Microscopia confocal a laser, stent com 16 fios, aumento de 100 x. (a) Fio de um stent como recebido. (b) Fio de um stent após 75 s de polimento eletroquímico..	65
Figura 28. Microscopia eletrônica. Stent têxtil como recebido, mostrando irregularidades em sua superfície: (a) defeito provavelmente resultante do atrito das áreas sobrepostas do fio durante o processamento dos stents, (b) ranhuras na superfície decorrentes do processo de fabricação do stent (c) a seta indica uma partícula de TiC posicionada dentre as ranhuras longitudinais resultantes da laminação a frio, (d) a seta indica uma partícula de TiC.....	66
Figura 29. MEV dos stents têxteis com 48 fios, fios com 0,01 mm de diâmetro (a) 15 s (b) 30 s, (c) 45 s, (d) 60 s, (e) 75 s, (f) 90 s, (g) 105s, (h) 120 s.....	67
Figura 30. Superfície do stent com 48 fios, com fios de 0,05mm de diâmetro depois do polimento por 75 s, aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e depois de 90 s, aumento de (c) 200 x e (d) 800 x.....	68
Figura 31. Temperatura reduzida para 10°C. Análise por MEV dos stents depois de 75 s de polimento eletroquímico com aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e após 90 s com aumentos de (c) 200 x e (d) 800 x.	69
Figura 32. Stents comprimidos. Análise por MEV dos stents depois de 75 s de polimento eletroquímico com aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e após 90 s com	

aumentos de (c) 200 x e (d) 800 x. As setas apontam para óxidos remanescentes na região de entrelaçamento dos fios.	70
Figura 33. Microscopia confocal a laser, stent com 48 fios, fios com 0,1 mm de diâmetro, aumento de 100 x. (a) Fio de um stent como recebido. (b) Fio de um stent após 75 s de polimento eletroquímico.	71
Figura 34. Polarização potenciodinâmica de fios removidos de stents têxteis, com e sem polimento eletroquímico, em solução de NaCl 0,9%.	72
Figura 35. Polarização potenciodinâmica de stents têxteis, polido eletroquimicamente por 75 e 90 s, e sem polimento eletroquímico, em solução de NaCl 0,9%.	73
Figura 36. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis como recebidos depois da polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%, revelando a extensa presença de pites. Aumento de (a) 20 x, (b) 50 x (c) 200 x e (d) 800 x.....	74
Figura 37. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis. Os stents foram polidos eletroquimicamente em solução de ácido perclórico e ácido acético, a 20oC, sob sua forma comprimida, por 75 s e depois submetidos à polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%. Aumento de (a) 20 x, (b) 50 x (c) 200 x e (d) 800 x.....	75
Figura 38. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis. Os stents foram polidos eletroquimicamente em solução de ácido perclórico e ácido acético, a 20oC, sob sua forma comprimida, por 90 s e depois submetidos à polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%. Aumento de (a) 20 x, (b) 50 x (c) 200 x e (d) 800 x.....	76
Figura 39. Curva de polarização catódica e anódica para o Au e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.	83
Figura 40. Curva de polarização catódica e anódica para o Pt e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.....	84
Figura 41. Curva de polarização catódica e anódica para o Pd e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.....	84
Figura 42. Simulação da variação da proporção de área entre o anodo (NiTi) e o catodo (Pt). Ao aumentar a proporção de área NiTi/Pt para 2:1, 4:1, e 10:1 há um deslocamento da curva anódica do NiTi em direção a menores valores de densidade de corrente.	86
Figura 43. Variação da corrente com o tempo (2 horas) para o par galvânico de NiTi/Pt em solução de NaCl 0,9%.....	87
Figura 44. Variação da corrente com o tempo (24 horas) para o par galvânico de NiTi (stent)/Pt em solução de NaCl 0,9%.....	88
Figura 45. MEV da superfície do stent de NiTi após ensaio do par galvânico NiTi (stent)/Pt em solução de NaCl 0,9% por 24 horas.....	89
Figura 46. Variação da corrente apresentada pela liga de NiTi sob a forma de stents têxteis quando um potencial de 280 mV foi mantido por 24 horas em solução de NaCl 0,9%.....	90

Figura 47. MEV da superfície do stent após ensaio potencioestático a 280 mV em solução de NaCl 0,9% por 24 horas.	91
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito da adição de elementos à liga de NiTi, no que se refere a temperaturas de transformação de fase (TTF), histerese térmica e força no platô de superelasticidade (platô SE). Elaboração própria a partir de dados de GIL & PLANELL (1999); BOYLAN & COX (2005); SCZERZENIE & PAUL (2011); OTSUKA & REN (2005).....	37
Tabela 2. Valores médios dos picos de transformação de fase. M_p refere-se ao pico da fase martensita e A_p pico da fase austenita (MAAß, 2008).....	39
Tabela 3. Média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} da liga binária e das ligas ternárias à base de NiTi.....	45
Tabela 4. Média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} da liga binária e das ligas quaternárias à base de NiTi.	53
Tabela 5. Comparação da média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} NiTiCu ₅ e para as ligas quaternárias de NiTiCu ₅ X (X=V, Fe, Co e Cr). Os valores dos potenciais são relativos ao eletrodo de referência de Ag/AgCl..	56
Tabela 6. Valores de E_{par} e I_{par} obtidos a partir da superposição das curvas potenciodinâmicas do Au, Pt e Pt com a curva de polarização anódica do NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.....	85

1. INTRODUÇÃO

As ligas de níquel titânio (NiTi) são materiais promissores em aplicações biomédicas. Elas possuem propriedades mecânicas, como o efeito de memória de forma e a superelasticidade, que lhes conferem vantagens quando comparadas a outras ligas. O efeito de memória de forma e a superelasticidade são decorrentes de uma transformação do tipo martensítica e permitem que a liga de NiTi retorne a uma forma previamente definida após deformação ou variação de temperatura, comportando uma deformação pseudoelástica de até 8%.

A superelasticidade da liga favorece a sua utilização sob a forma de biomateriais, uma vez que seu comportamento mecânico é mais compatível com o de tecidos do corpo humano que o de outros biomateriais. Assim como as ligas de NiTi, os tecidos do corpo sofrem altas deformações sem um aumento da força. Uma das primeiras aplicações biomédicas do NiTi foi sob a forma de fios para a ortodontia. Hoje em dia, a liga de NiTi encontra-se amplamente difundida para aplicações vasculares, como por exemplo, como stents.

Sob a forma de stents, a associação de um mecanismo de auto-expansão com as características de superelasticidade resulta em uma capacidade de expansão mais uniforme do dispositivo. Além disso, os stents de NiTi são menos traumáticos que os stents expansíveis por balão, reduzindo a injúria vascular e o risco trombogênico. Com um campo promissor de atuação, novas formas de produção de stents de NiTi surgem como alternativa à tradicional produção através de corte a laser. Os stents têxteis, que são produzidos através do entrelaçamento de fios de NiTi, são uma opção mais econômica para a manufatura destes dispositivos. No entanto, ainda se faz necessário que os stents têxteis obtenham um tratamento de superfície compatível com o dos stents tradicionais, ou seja, dos stents cortados a laser.

O polimento eletroquímico é o tratamento de superfície padrão para as ligas de NiTi utilizadas para fins biomédicos. Esse tratamento de superfície remove defeitos da superfície (como rebarbas e zonas afetadas pelo calor), reduz a sua rugosidade e resulta na formação de um filme de TiO_2 com menor quantidade de íons Ni na superfície. Como resultado do polimento eletroquímico há um aumento da resistência à corrosão da liga de NiTi assim como uma melhora na sua biocompatibilidade. Torna-se

necessária, dessa forma, a realização do polimento eletroquímico dos stents têxteis para que atinjam as condições de superfície padrão para metais com aplicações biomédicas. Devido à complexa geometria desses stents, que envolve o entrelaçamento de fios gerando áreas sobre-expostas, o polimento dos stents têxteis requer condições específicas para que os fios dos stents sejam polidos em toda a sua extensão.

Outro ponto a ser observado é a tendência para o desenvolvimento de ligas de memória de forma com a adição de um ou mais elementos à liga de NiTi, de modo que as características de superelasticidade e memória de forma sejam mantidas. As ligas ternárias e quaternárias podem melhorar as propriedades mecânicas das ligas de NiTi e alterar as suas temperaturas de transformação de fases. No entanto, para biomateriais o bom comportamento mecânico deve ser acompanhado de uma alta resistência à corrosão. Uma vez que o material irá entrar em contato com tecidos e fluidos biológicos, é importante que a liga de NiTi apresente uma adequada resistência à corrosão em meios que simulem os fluidos do corpo humano.

Estudos anteriores acerca da corrosão das ligas de NiTi relatam a formação de um óxido de passivação sobre o material. Este filme protetor é constituído, principalmente, de óxido de titânio (TiO_2). Em determinados ambientes, no entanto, o filme protetor pode ser rompido, deixando a superfície susceptível ao ataque corrosivo. Dentre as substâncias que podem afetar a integridade do óxido de passivação formado sobre a liga de NiTi, inclui-se o cloreto, que é um componente comum aos fluidos biológicos do organismo.

A formação de pites na superfície do material, decorrentes da corrosão localizada, pode afetar o comportamento mecânico do dispositivo, alterando a força por ele gerada. Os pites, nesse caso, poderiam atuar como concentradores de tensão e induzir o processo de fratura, com consequências de grande risco para o paciente portador do dispositivo médico. Outra consequência preocupante resultante da corrosão das ligas de NiTi é a liberação de íons níquel (Ni), com possíveis limitações no que se refere à biocompatibilidade do material. O Ni já foi descrito como um íon tóxico e alergênico, e a biocompatibilidade da liga de NiTi, que contém alto teor de níquel, ainda é objeto de discussão.

Embora existam inúmeros estudos para avaliar a corrosão do NiTi em ambientes fisiológicos, há ainda controvérsia na literatura ao se definir a resistência à corrosão da liga. Se por um lado alguns autores descrevem a resistência à corrosão do NiTi como sendo excelente, outros afirmam que o seu comportamento frente à corrosão não é comparável ao de outras ligas metálicas selecionadas para aplicações biomédicas, como o titânio.

Considerando-se as ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi, a necessidade de aprofundar as pesquisas acerca do seu comportamento em ambientes corrosivos é ainda mais evidente. A maioria dos relatos anteriores investiga o efeito da adição de um ou mais elementos nas propriedades mecânicas da liga ou nas temperaturas de transformação de fase. No entanto, o efeito da adição de outros elementos sobre a resistência a corrosão das ligas de NiTi modificadas ainda encontra uma lacuna na literatura.

Ao se considerar a liga binária de NiTi sob a forma de stents deve-se, ainda, atentar à possibilidade de corrosão galvânica. Uma desvantagem da utilização do NiTi para aplicações biomédicas é a baixa radiopacidade da liga, o que dificulta a visualização do dispositivo médico através de raios X. Uma forma de superar essa limitação é utilizar marcadores de alta radiopacidade nos stents, com materiais como ouro, platina e paládio. Ao acoplar materiais dissimilares, imersos em um meio fisiológico, faz-se necessária a investigação da corrosão galvânica nesses materiais.

Desta forma, pode-se listar como objetivos deste trabalho:

- Investigar e compreender a influência da adição de elementos ternários e quaternários na resistência à corrosão de ligas à base de NiTi para aplicações biomédicas.
- Realizar o polimento eletroquímico em stents têxteis, proporcionando a estes stents um acabamento de superfície compatível ao tratamento de superfície de outros materiais de NiTi para aplicações biomédicas.
- Investigar a corrosão galvânica entre o NiTi em combinação com outros biomateriais.

A parte experimental deste trabalho se encontra dividida em três partes, nos capítulos três, quatro e cinco. No terceiro capítulo, o efeito da adição de um terceiro e quarto elemento à liga de NiTi na resistência à corrosão é avaliado. Um estudo eletroquímico comparativo entre a liga binária de NiTi e ligas ternárias ($\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$, $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_3$ e $\text{Ni}_{39}\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{11}$) e quaternárias ($\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47}\text{Cu}_5\text{V}_3$, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{49,38}\text{Cu}_5\text{Cr}_{0,62}$, $\text{Ni}_{39,83}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5\text{Co}_{5,17}$ e $\text{Ni}_{42,8}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5\text{Fe}_{2,18}$) à base de NiTi foi realizado em soluções de NaCl 0,9% a $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Para ligas selecionadas, investigou-se também o efeito da adição de um terceiro elemento à liga de NiTi na composição do filme de passivação formado sobre as ligas através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS). Os resultados mostraram que a adição de um terceiro ou quarto elemento à liga de NiTi resulta em uma redução da resistência à corrosão. A presença de elementos metálicos ternários em meio a um filme predominantemente formado por TiO_2 poderia explicar a maior susceptibilidade das ligas ternárias e quaternárias à corrosão localizada.

O quarto capítulo inclui o estudo sobre o polimento eletroquímico dos stents têxteis. Um dispositivo para otimizar o polimento foi fabricado. A solução utilizada foi de ácido acético a 79 vol.-% e ácido perclórico 21 vol.-%. A avaliação da qualidade da superfície resultante do polimento eletroquímico, através de diferentes técnicas de microscopia, revelou uma melhora da qualidade de superfície após o polimento. Testes de corrosão realizados em solução fisiológica de NaCl 0,9% com o material polido e não polido confirmaram a melhor resistência à corrosão após o polimento eletroquímico.

No quinto e último capítulo, encontra-se a investigação da corrosão galvânica entre o NiTi e outros biomateriais, como o ouro, a platina e o paládio. Uma vez que diferentes materiais, com diferentes potenciais elétricos, podem estar em contato, faz-se necessária a investigação acerca da corrosão galvânica. Esta investigação foi realizada através de ensaios eletroquímicos em meio fisiológico de NaCl 0,9%. O NiTi foi utilizado tanto sob a forma de corpos de prova planos, quanto sob a forma de stents têxteis. O par galvânico NiTi/platina foi o mais susceptível à corrosão galvânica.

1. A. INTRODUCTION

Nickel Titanium (NiTi) alloys are promising materials in biomedical applications, They possess unique mechanical properties, namely shape memory effect and superelasticity, which give them advantages when compared with other alloys. The shape memory effect and superelasticity are based on a martensitic phase transformation, which allows the NiTi alloy to return to a previously defined shape when strained up to 8%.

Due to their unique mechanical behaviour, NiTi alloys become attractive materials for biomedical applications. The superelastic plateau of stress strain curves is mostly similar to the mechanical behaviour of biological tissues. They are able to undergo large deformations without an increase in their force. One of the first biomedical applications of NiTi was as orthodontic wires. Nowadays, NiTi alloys are used in many vascular applications, e.g. in the form of stents.

As stents, the association of a self-expanding mechanism with superelastic characteristics results in a more uniform expansion of the device. Moreover, it is less traumatic than balloon expandable stents, reducing vascular injury as well as thrombogenicity. With a wide range of applications, new stent manufacturing processes are an alternative for the traditional machining of stent medical devices. Braiding is a continuous textile process. It is an economically attractive method to manufacture the stents. However, braided stents still demand a final surface treatment comparable to the surface finish of the traditional laser cut stents.

Electropolishing is used as final surface treatment for almost all NiTi products being used in medicine today. It effectively removes surface defects (burrs, heat-affected zones, etc.), smoothens the surface (reduces the surface roughness) and results in a well-defined thin TiO_2 -layer with less free Ni ions on the surface. As a result of electropolishing, there is an increase in corrosion resistance and biocompatibility of NiTi alloy. Hence, the electropolishing of braided stents is required in order to achieve a medical grade surface finish. The electropolishing of braided stents requires specific conditions in order to expose the individual wires in the braid towards the electrolyte. One of the main challenges is the device complex geometry, including the overlapping of wires.

Another important point to be considered is that NiTi based alloys are being developed by adding a third or a fourth element in order to improve certain properties, such as phase transformation temperatures or mechanical properties. The ternaries and quaternary NiTi-based alloys still maintain the superelastic and shape memory characteristics of the binary alloy. For biomaterials, however, the good mechanical behaviour must be accompanied by high corrosion resistance. Since the material will be in contact with tissues and biological fluids, NiTi alloy should have an adequate corrosion resistance in environments that simulate body fluids.

Previous studies about the corrosion behaviour of NiTi alloys report the formation of a protective oxide film mainly constituted by titanium oxide (TiO_2). In some environments, however, there is a breakdown of the passive oxide, leading the NiTi surface susceptible to localised corrosion. Different substances can affect the integrity of the passive oxide formed on NiTi surface. One of them is chloride, which is a common component of body fluid environments.

The corrosion process might result in pits formations, which can affect the device mechanical properties and limit the ultimate strength of the material. Pits can also act as stress concentration sites, and thus initiate cracks that could result in failure of the material. This involves a large risk, since we are dealing with materials for biomedical applications. Another risk from corrosion is the release of ions that can affect the biocompatibility of the material. Biocompatibility is an aspect that must be considered when dealing with biomaterials. It has been reported that nickel (Ni) is an allergic and toxic ion and biocompatibility of NiTi alloy, which has high Ni content, is still under discussion.

Although there are many studies concerning the corrosion resistance of NiTi alloys in physiological solutions, the availability of information in literature is not conclusive. Some authors describe NiTi corrosion behaviour as excellent, while others report that its corrosion resistance is not comparable to the corrosion behaviour of other alloys traditionally used in biomedical applications, such as titanium.

In the case of ternary and quaternary NiTi based alloys, the importance of understanding their corrosion resistance in detail is adamant. Most of the previous studies concerning ternary and quaternary alloys investigate the effect of the addition of

a third or fourth element in the mechanical properties of NiTi alloys, or in their phase transformation temperatures. There is still little information in the literature about the effect of addition of other elements in the corrosion resistance of the NiTi alloys.

Concerning stents application, the possibility of galvanic corrosion must be also investigated. A well-known problem associated with NiTi alloys being used for biomedical devices is the rather poor radiopacity. As a result, it is difficult to visualise and manipulate the device placed inside the body using non-invasive techniques such as X-ray fluoroscopy. An alternative to overcome this limitation is the use of noble markers, such as gold, platinum and palladium to improve radiopacity. When two dissimilar metals are in contact and immersed in an electrolyte such as physiological solution, galvanic corrosion must be considered.

Thus, the aims of this work are:

- To investigate and understand the influence of the addition of ternary and quaternary elements on the corrosion behaviour of NiTi-based alloys for biomedical applications.
- To find suitable parameters for the effective electropolishing of NiTi textile stents in order to achieve a medical-grade surface finish.
- To assess the galvanic corrosion behaviour of NiTi in combination with other biomaterials, which are used as stent markers.

The experimental part of this work is divided into three chapters: chapters three, four and five. The third chapter investigates the corrosion behaviour of ternary ($\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$, $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_3$ and $\text{Ni}_{39}\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{11}$) and quaternary alloys ($\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47}\text{Cu}_5\text{V}_3$, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{49.38}\text{Cu}_5\text{Cr}_{0.62}$, $\text{Ni}_{39.83}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5\text{Co}_{5.17}$ and $\text{Ni}_{42.8}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5\text{Fe}_{2.18}$) in comparison with the corrosion behaviour of binary NiTi alloy. The standard electrochemical measurements were performed in a physiological solution (0.9% NaCl) simulating a body temperature of $37 \pm 1^\circ\text{C}$. For selected alloys, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization of the surface oxide film was performed in order to understand the effect of the addition of a third element on the oxide composition. The results showed that the ternary and quaternary NiTi-based alloys have lower corrosion resistance in comparison to the binary NiTi. The higher susceptibility to localised corrosion of the

ternary alloys can probably be explained through the presence of metallic elements of the ternary alloys within the TiO₂ oxide layer.

The fourth chapter deals with the investigation of the electropolishing of braided stents. A custom-designed electrolytic cell was constructed in order to optimize the polishing. The electropolishing of the NiTi braided stents was conducted in a 79 vol.-% acetic acid and a 21 vol.-% perchloric acid electrolyte, under a potential of 10 V. The analysis of the stent surface quality after electropolishing by using different microscopic techniques, revealed an increase of surface quality after electropolishing. Corrosion tests that were performed in electropolished and non-electropolished stents performed in a NaCl 0.9% solution confirmed a better corrosion resistance of the electropolished stents.

In the fifth and last chapter, the galvanic corrosion of NiTi is investigated when coupled to other biomaterials, such as gold, platinum and palladium. Since different materials, with different rest potentials are in contact, galvanic corrosion must be considered. Electrochemical tests were performed in NaCl 0.9% solution. The NiTi alloy was used as metallic flat specimens and as braided stents. The galvanic couple NiTi/platinum was the most susceptible to corrosion attack.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Ligas de níquel titânio

As ligas de níquel titânio utilizadas para aplicações biomédicas são ligas binárias geralmente de composição próxima à equiatômica. Elas possuem uma combinação de propriedades que as conferem vantagens sobre as outras ligas, como o efeito de memória de forma, a superelasticidade, boa biocompatibilidade e boa resistência à corrosão (SHABALOVSKAYA, 1996).

As propriedades de memória de forma e superelasticidade permitem que o material seja deformado até 8% - valor consideravelmente acima da deformação elástica de uma liga metálica - e retorne a sua forma original. Isto ocorre como resultado da transformação martensítica, que consiste na mudança da fase austenita para uma fase martensítica auto-acomodada reversível, sob efeito de mudanças na temperatura e tensão (DAYANANDA & SUBBA RAO, 2008).

Para as ligas com memória de forma existem temperaturas de transformação de fase que são críticas. A transformação martensítica inicia-se a uma temperatura M_s (*Martensite Start*) e, em M_f (*Martensite Finish*), a liga apresenta-se inteiramente em sua fase martensita. De forma análoga, A_s (*Austenite Start*) e A_f (*Austenite Finish*) são, respectivamente, as temperaturas nas quais se iniciam e terminam o retorno à fase austenita, na qual a liga reassume a sua forma original e a estrutura CCC (Figura 1). Para a superelasticidade tem-se ainda a temperatura M_d , que é a temperatura máxima para transformação martensítica induzida por tensão.

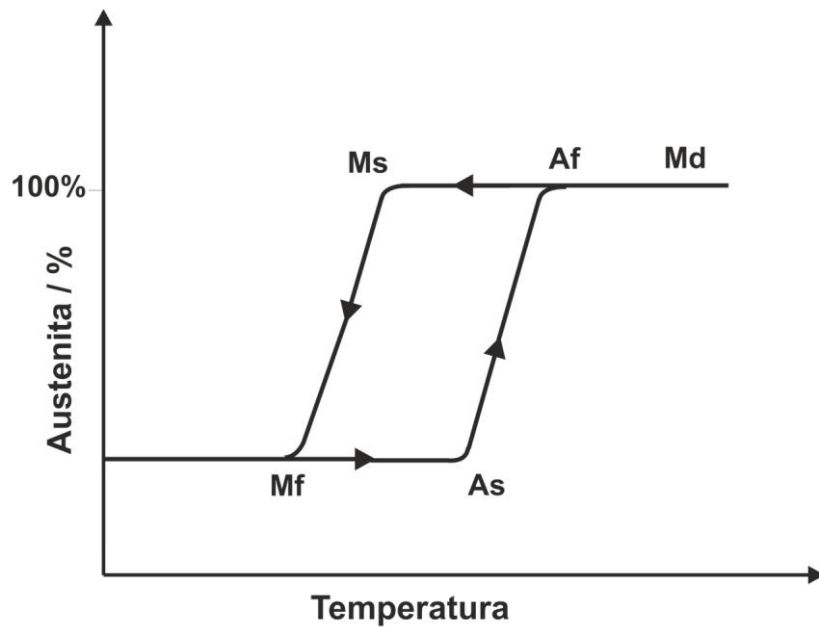


Figura 1. Transformação martensítica com a variação de temperatura.

No caso da memória de forma, a transformação martensítica é induzida pela redução da temperatura. A liga em sua forma austenita é resfriada, dando origem a uma martensita auto-acomodada e reversível. Através da aplicação de uma força ou carregamento, a liga de NiTi sofre deformação e dá origem a uma martensita deformada. A transformação reversa ocorre quando o material é aquecido acima da temperatura A_f , de modo que este retorna à fase austenita e recupera a sua forma original (VAN HUMBEECK, 1991; OTSUKA & KAKESHITA, 2002).

A indução da transformação martensítica também se pode dar através da aplicação de uma tensão, dando origem à martensita induzida por tensão. Quando isso acontece o comportamento é chamado superelástico ou pseudoelástico. Neste caso, a transformação ocorre a temperaturas acima de M_s . O retorno para a fase austenita ocorre com a remoção da tensão. No entanto, o caminho de retorno ocorrerá em tensões mais baixas, resultando em uma histerese no diagrama de tensão-deformação da liga de NiTi (VAN HUMBEECK, 1991; OTSUKA & KAKESHITA, 2002). A representação esquemática dos mecanismos de efeito de memória de forma e superelasticidade pode ser visualizada na Figura 2.

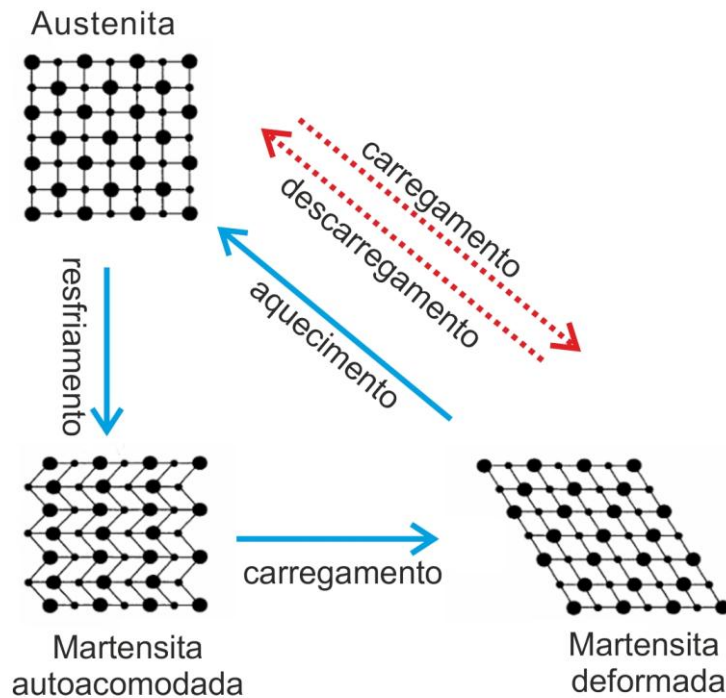


Figura 2. Representação esquemática dos mecanismos de memória de forma, representado pelo caminho de linha contínua e de superelasticidade, representado pelo caminho de linha pontilhada (adaptado de OTSUKA & KAKESHITA, 2002).

Quando a liga em sua fase austenita é resfriada, há a formação de variantes da fase martensita, que são formações de martensita com a mesma estrutura, mas diferentes orientações, como mostra a Figura 2. Estas variantes acomodam deformações elásticas ao redor da martensita e por isso são denominadas variantes auto-acomodadas da fase martensita. Para a liga de NiTi há a formação de até 24 variantes. Se uma força é aplicada a essa martensita auto-acomodada, as variantes martensitas orientam-se ao longo da direção da tensão aplicada. Essa martensita pode ser denominada martensita deformada ou reorientada. Outra característica da transformação martensítica é a ausência de difusão. Desta forma, a mudança de fase é dependente da temperatura, mas não do tempo (VAN HUMBEECK, 1991; OTSUKA & KAKESHITA, 2002; KUMAR & LAGOUDAS, 2008).

A estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) é característica da fase austenita. Durante o resfriamento ou aplicação de uma tensão há um rearranjo atômico referente à transformação martensítica e a estrutura cristalina apresenta-se com uma estrutura de menor simetria, mais dúctil e maleável (PATOOR, 2006; BISCARINI et al., 2008). Os

vizinhos que um átomo tinha na austenita são os mesmos que ele apresenta na martensita, embora a posição relativa dos vizinhos em cada fase seja diferente. A fase martensita tem, portanto, a mesma composição da austenita (VAN HUMBEECK, 1991). Durante o processo de transformação martensita podem coexistir as fases austenita e martensita, uma vez que há uma distribuição volumétrica de austenita e martensita no platô de superelasticidade (PATOOR, 2006). Em se tratando de ligas superelásticas, a transformação martensítica ocorre no platô de superelasticidade. No início do platô a liga está em sua fase austenita e no final do platô encontra-se em sua fase martensita (BISCARINI et al., 2008).

A transformação de fase, dependendo do tratamento térmico recebido e da presença de um terceiro elemento na liga, pode ocorrer em uma etapa – da fase B2 (austenita) para a B19' (martensita) – ou apresentar uma etapa intermediária – formação de uma fase R – que inclui a participação de precipitados do tipo Ni_4Ti_3 . A fase R, romboédrica, pode ser detectada quando se observa mais de um pico nos ensaios de Espectroscopia de Energia Dispersiva (DSC) (PUN & BERZINS, 2007; KROGER et al., 2008). A investigação detalhada das transformações de fase pode ser feita através de microscopia eletrônica de transmissão e mostra que a fase R se forma entre os precipitados Ni_4Ti_3 presentes na matriz de B2 e, com a continuação do resfriamento, a fase R transforma-se na fase B19' (KROGER et al., 2008).

O comportamento mecânico do níquel titânio em função da temperatura é resumido na Figura 3. Em sua fase austenita, seu comportamento é semelhante ao de outros aços austeníticos. O efeito de memória de forma ocorre quando a liga é deformada abaixo da temperatura M_f e a recuperação da forma original é atingida com a elevação da temperatura acima de A_f . A transformação martensítica induzida por tensão acontece em temperaturas acima de M_s e abaixo de M_d , que é a temperatura acima da qual o processo de transformação martensítica não pode mais ser induzido por tensão. Em temperaturas acima de M_d há movimentação das discordâncias e conseqüentemente, deformação plástica. Com a remoção da tensão, a martensita reverte para austenita em tensão mais baixas, resultando no comportamento superelástico (DAYANANDA & SUBBA RAO, 2008).

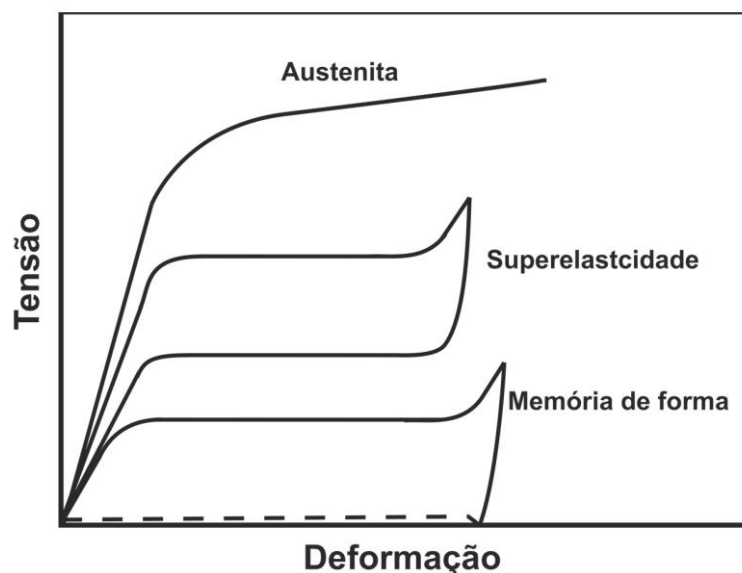


Figura 3. Típica curva de tensão versus deformação em diferentes temperaturas, mostrando o comportamento na fase austenita, memória de forma e superelástico (adaptado de HODGSON, 1992).

Existe uma estreita relação entre a temperatura M_s e o comportamento mecânico da liga. Quanto menor o valor de M_s maior será a tensão no platô de superelasticidade do NiTi. A quantidade de deformação no regime superelástico também varia de forma inversamente proporcional com a temperatura M_s , ou seja: ligas com M_s mais baixo, apresentam melhores características de superelasticidade, já que a capacidade de deformação é maior (CAMPISTA, 2005).

Essas temperaturas de transformação de fase são fortemente dependentes da composição da liga. Já foi demonstrado que a temperatura M_s diminui com o aumento da concentração de Ni e que a histerese térmica, ou seja, a diferença entre os picos de temperatura durante aquecimento e resfriamento é maior quando a concentração de níquel é menor (FRENZEL et al., 2010).

Quando a concentração de Ni na liga de NiTi é maior que 50 at.% as temperaturas de transformação de fase podem ser reduzidas a uma taxa de 200 °C/at.%. Há um limite, entretanto, para que se modifiquem essas temperaturas através da alteração da composição química de NiTi. As ligas de NiTi para aplicações biomédicas são próximas de equiatômicas, podendo sofrer pequenas variações na composição. Geralmente, a composição de Ni na liga varia de 49 a 51 em porcentagem atômica (at.%). A maior

adição de Ni, influencia de forma negativa a ductilidade da liga. Consequentemente, ligas de NiTi ricas em Ni podem tornar-se frágeis e quebradiças (DUEIRIG et al., 2012).

2.2. Aplicações biomédicas das ligas de NiTi

As ligas de NiTi encontraram nas aplicações biomédicas o seu principal campo de utilização. Suas características de superelasticidade e memória de forma garantem boas propriedades mecânicas, um dos principais requisitos para a seleção de um material com essa finalidade. A tendência de procedimentos cada vez menos invasivos, verificada atualmente, vai ao encontro das características mecânicas do NiTi e impulsiona o desenvolvimento desses materiais para fins biomédicos.

Nesse sentido, o NiTi vem sendo amplamente utilizado em uma grande variedade de instrumentos para cirurgias minimamente invasivas. Uma das vantagens, por exemplo, é restringir um dispositivo superelástico dentro de um sistema transportador durante a inserção no corpo e permitir o retorno a sua forma original depois de liberado do sistema transportador.

Dessa forma, as ligas de NiTi vêm substituindo com vantagens alguns materiais que tradicionalmente eram utilizados no campo biomédico, como aços inoxidáveis e ligas de titânio. Uma das vantagens da liga de NiTi em relação aos materiais convencionais é a curva tensão versus deformação da liga assemelhar-se às curvas dos tecidos do corpo humano (SHABALOVSKAYA, 1996). Assim como as ligas superelásticas, os tecidos vivos como ossos, tendões e cabelo, apresentam um platô de elasticidade no qual há deformação, mas esta não é acompanhada por um aumento significativo da força (Figura 4). Os tecidos do corpo humano apresentam um comportamento elástico não linear.

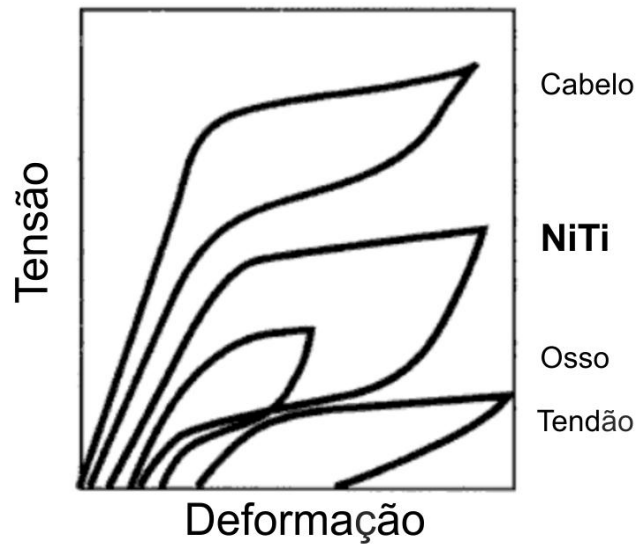


Figura 4. Curva tensão versus deformação para tecidos vivos e ligas de NiTi (adaptado de DUERIG et al., 1999).

Além disso, outras características apresentadas pela liga de NiTi, como por exemplo, a sua resistência à torção, a presença de um patamar constante de força e resistência à fadiga, contribuem para seu sucesso na utilização como dispositivo biomédico (STOECKEL, 2000).

Outro requisito de fundamental importância em se tratando de um material para fins biomédicos é a biocompatibilidade. Para que um material seja biocompatível, ele não deve causar reações tóxicas, alérgicas ou carcinogênicas. Além disso, o material não deve sofrer alteração das suas propriedades físicas quando utilizado *in vivo* (WIDU et al., 1999). No caso da liga de NiTi, que contém alto teor de Ni, a biocompatibilidade pode ser afetada quando o material sofre corrosão e libera íons, que podem entrar em contato com diversos tecidos do organismo.

A vasta aplicação na área biomédica varia desde fios guia para angioplastia, cateteres, filtros de veia cava, próteses para defeitos de septos atriais, stents, próteses ortopédicas, instrumentos cirúrgicos, fios ortodônticos e limas pra endodontia (PELTON et al., 2000).

2.2.1. Stents de NiTi

Devido as suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, a utilização de ligas de NiTi para fabricação de endopróteses ou stents vem ganhando cada vez mais importância no mercado. O stent é uma prótese de metal utilizada para manter a patência seja de um vaso, ducto ou via área. Para aplicação cardiovascular, o stent é inserido na circulação sanguínea após uma angioplastia. A angioplastia pode ser definida como uma técnica para desobstruir um vaso sanguíneo que esteja com acúmulo de gordura em sua parede e por isso apresenta-se estreitado (fenômeno chamado de estenose) ou mesmo obstruído. Consiste na introdução de um cateter com um balão na ponta até o local da obstrução, onde um balão é inflado, destruindo a placa de gordura. Depois, retira-se o balão e avalia-se o fluxo sanguíneo.

Este procedimento pode ser acompanhado da implantação de um stent, que manterá o vaso aberto e evitará uma recorrência de estreitamento na artéria tratada. No entanto, a implantação de um stent não necessariamente previne a reestenose, processo no qual há proliferação celular decorrente de uma injúria local (SCHUESSLER et al., 2007).

Os stents tradicionais, como os stents de aço inoxidável, são introduzidos junto com o cateter balão e, quando o balão é inflado, são expandidos até o diâmetro do vaso. Os stents auto-expansíveis de níquel titânio, por sua vez, são manufaturados em sua forma expandida (na forma austenita) com um diâmetro um pouco maior que do vaso sanguíneo, são comprimidos no sistema de liberação do stent e retornam à sua forma original ao serem liberados do cateter transportador. Sua função está, portanto, baseada nas propriedades elásticas do NiTi. Ao ser liberado do cateter transportador, há a remoção da tensão e com isso há a transformação de fase de martensita para austenita.

Alternativamente, o efeito de memória de forma da liga pode ser utilizado. Neste caso, um stent, geralmente com temperatura de transição A_f de 30°C, pode ser comprimido à temperatura ambiente e voltar à sua forma original quando for introduzido no corpo. Na temperatura do corpo (aproximadamente 37°C) o stent é superelástico. Como o controle pode ser difícil, é preferível utilizar um cateter transportador para prevenir liberação prematura do stent (STOECKEL, 2000; STOECKEL, et al. 2004).

Umas das principais vantagens da utilização de stents auto-expansíveis de NiTi é a melhor adaptação ao contorno do vaso, quando comparado aos stents inflados por balão (HENKES et al. 2005). Devido a sua superelasticidade e por suas características mecânicas assemelharem-se com a dos tecidos humanos (alta elasticidade, baixas forças de deformação e força constante em uma ampla faixa de deformação), o stent acompanha as mudanças de diâmetro do vaso sanguíneo e, desta forma, mantém-se aderido ao mesmo. Os stents expansíveis por balão, por sua vez, tendem a reduzir de diâmetro depois de implantados. Com isso, pode existir uma lacuna entre o stent e a parede do vaso, o que causa o risco de deslocamento do stent no interior do mesmo.

Além disso, o stent de NiTi pode ser menos traumático ao sistema circulatório. Durante a expansão do stent de aço inoxidável através do balão, há deformação plástica do material e a expansão do stent não ocorre de forma uniforme, tendendo a forçar os vasos de forma direta. Além disso, para evitar o risco de deslocamento do stent depois de implantado, os stents são geralmente expandidos além do diâmetro do vaso, mas este procedimento pode causar trauma aos vasos sanguíneos (STOECKEL, 2000) e a necrose vascular aumenta o risco de trombose. Já a força gerada pelo stent de NiTi seria mais suave e o stent tenderia a contornar o lúmen do vaso sanguíneo.

Há também uma característica do NiTi interessante para a aplicação sob a forma de stents, que é a resistência à torção apresentada pelo material. Mesmo quando o stent de NiTi é completamente comprimido por uma força externa, ele voltará à sua forma original após a remoção desta força (STOECKEL et al., 2004).

Outro ponto a ser considerado é a vantagem que a histerese da curva tensão versus deformação consiste para a utilização da liga sob a forma de stents. Idealmente, um stent deve apresentar alta força radial e também exercer uma força externa crônica. A força radial é a força que resiste à compressão ou retração do stent durante processos fisiológicos normais ao organismo e corresponderia ao platô de carregamento da curva tensão versus deformação. A força externa crônica é a força exercida pelo stent depois de liberado do cateter transportador. Ao encontrar a parede do vaso sanguíneo, o stent para de expandir. Como ele não expande até a sua forma pré definida, continua a exercer uma força crônica externa de baixa intensidade, que corresponderia ao platô de descarregamento da curva tensão versus deformação (MORGAN, 2004). O autor vai

além e afirma que o neste caso, o comportamento mecânico do NiTi é um dos fatores que contribui para a sua biocompatibilidade.

Muitas dessas diferenças entre os stents auto-expansíveis e expansíveis por balão foram relatadas em estudos comparativos. CHUAPETCHARASOPON et al. (1992) implantaram stents auto-expansíveis e expansíveis por balão em artérias de suínos e verificaram que o grupo que recebeu stents expansíveis por balão apresentou maior espessamento da camada íntima vascular, o que pode ser considerado como um indicativo de complicação pós cirúrgica. Este resultado foi atribuído ao fato do stent expansível por balão ter sido mais traumático ao vaso sanguíneo que o stent auto-expansível.

Um estudo conduzido por MANGELL et al. (1996) mostrou que os stents auto-expansíveis acompanham as mudanças de diâmetro dos vasos. Apesar da dilatação do vaso, os stents permaneceram bem fixados à parede do mesmo. Os stents expansíveis por balão, por sua vez, não acompanharam o movimento pulsátil e estavam sujeitos ao deslocamento. Em diferentes locais, os stents expansíveis por balão apresentaram-se descolados da parede da artéria.

Além disso, comparando-se stents de NiTi com de aço inoxidável implantados em porcos, verificou-se que os stents de NiTi não apenas apresentaram menor quantidade de trombos, mas também menor agregação plaquetária, caracterizando-se como um material menos trombogênico que o aço inoxidável (THIERRY et al., 2002).

Apesar de todas essas vantagens, os stents de NiTi apresentam algumas propriedades que devem ser melhoradas. Estes dispositivos possuem baixa radiopacidade, o que dificulta a visualização do stent através de exames não invasivos, como por exemplo, a fluoroscopia por raios X. Consequentemente, é possível que o clínico encontre dificuldade para manipular o stent no interior do vaso ou colocá-lo precisamente no lugar (BISCARINI et al., 2008).

Para melhorar a baixa radiopacidade dos stents algumas técnicas podem ser utilizadas. Uma forma é a utilização de marcadores de radiopacos de alto peso atômico (Figura 5), como marcadores de ouro, paládio, platina (STOECKEL et al., 2004). A utilização de

ligas ternárias, contendo paládio, também já foi sugerida na literatura (BOYLAN & COX, 2009).

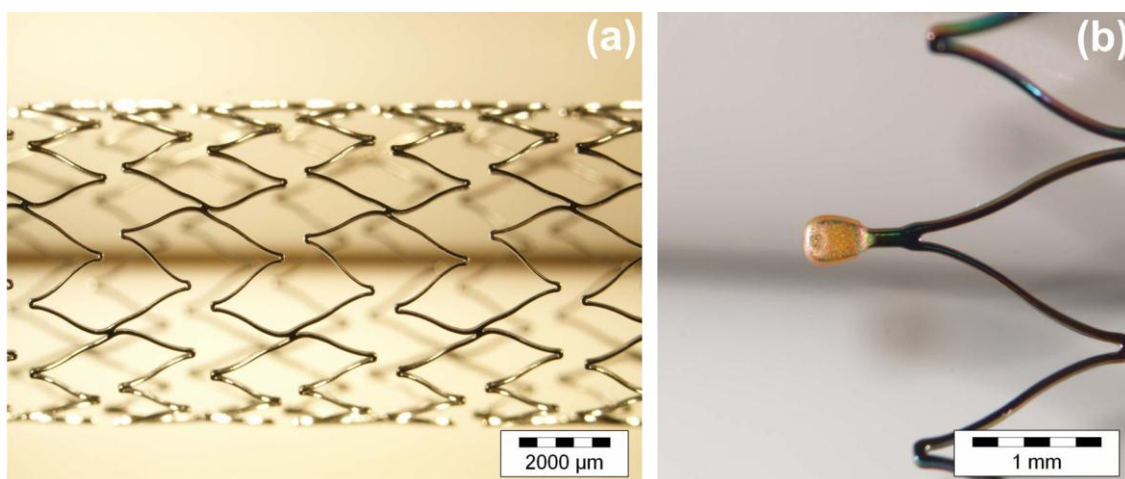


Figura 5. Stent comercial de NiTi com marcadores radiopacos de ouro **(a)** visão geral do stent e **(b)** detalhe do marcador radiopaco na extremidade do stent (cortesia de *Biotronik GmbH, Alemanha*).

2.2.2. Stents têxteis de NiTi

Recentemente foi desenvolvido um novo modo de produção de stents, com a formação de stents têxteis (*textile stents*). Estes stents são produzidos a partir do entrelaçamento de fios de NiTi e podem constituir uma atraente alternativa para a usinagem destes aplicativos.

A produção padrão de stents envolve corte a laser de tubos de NiTi em geometrias complexas. Tanto a produção destes tubos quanto a usinagem a laser são processos caros e complicados. Além disso, o corte a laser expõe o material a temperaturas muito altas, levando a formação de zonas afetadas pelo calor, que devem ser posteriormente removidas (SCHUESSLER et al., 2007, FROTSCHER & SCHREIBER, 2011).

A tecnologia do entrelaçamento de fios é uma tecnologia promissora para processar fios muito finos para implantes médicos. Ela vai ao encontro da atual tendência do mercado, que visa à redução da quantidade de material na construção de implantes médicos. Implantes menores podem minimizar reações do organismo contra corpos estranhos e, deste modo, reduzir a resposta inflamatória tecidual.

A produção de stents têxteis envolve o entrelaçamento de três ou mais fios, de forma que um passe sobre e sob o outro, formando um zig-zag na superfície. Este entrelaçamento é realizado em torno de um núcleo sólido de material para formar uma trança com um lúmen idêntico ao diâmetro exterior do núcleo (Figura 6). O sistema encontra-se conectado a um computador para controle de velocidade (Figura 7).

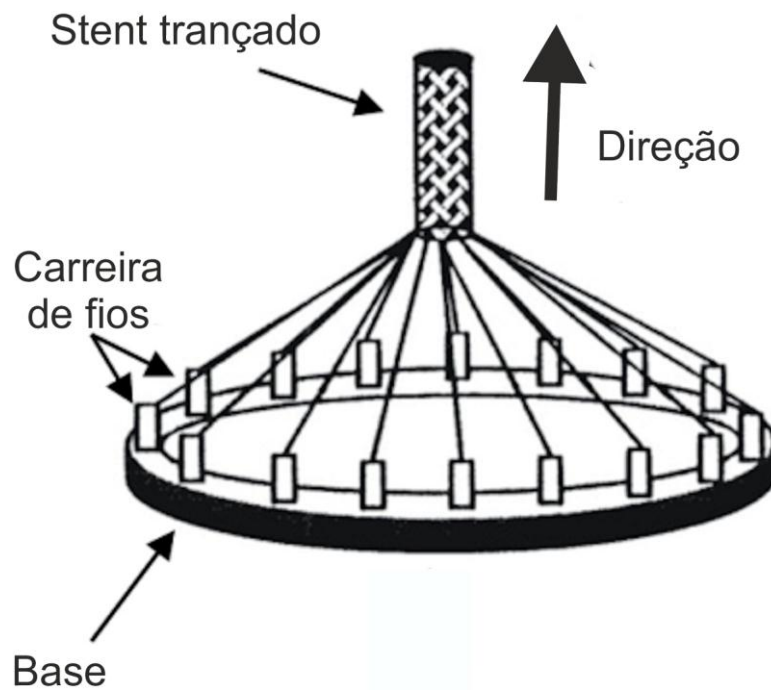


Figura 6. Esquema do processo de entrelaçamento dos fios para a formação dos stents têxteis (adaptado de FROTSCHER & SCHREIBER, 2011).

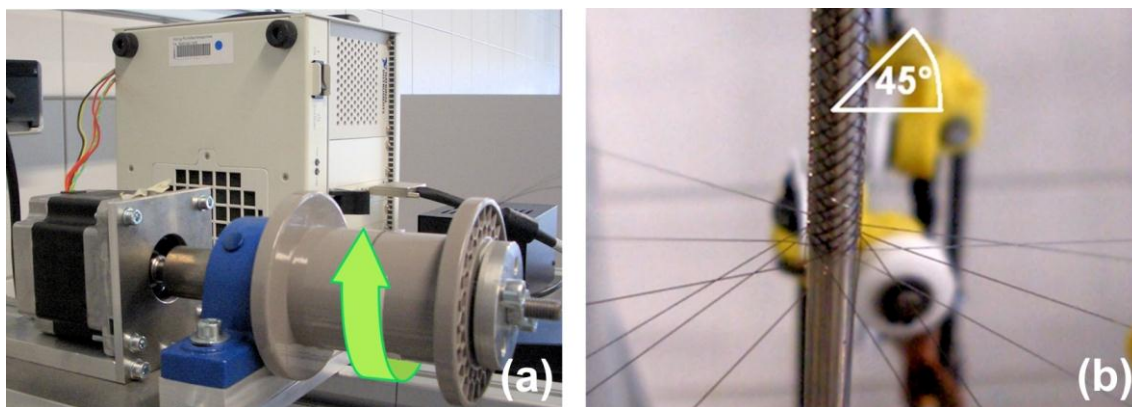


Figura 7. (a) Mecanismo de rotação para liberação do fio conectado a um computador para controle de velocidade. (b) Formação da malha durante o processo, com formação de ângulos de 45° nos stent trançados (FROTSCHER, et al., 2011).

Este entrelaçamento é um processo contínuo que ocorre sem perda de material. Além disso, utiliza fios de NiTi como material base, que são consideravelmente mais baratos que os tubos de NiTi, utilizados no corte a laser. Constitui-se, portanto, como uma alternativa economicamente mais vantajosa (FROTSCHER & SCHREIBER, 2011). Na Figura 8 pode-se comparar um stent têxtil com um stent cortado a laser disponível comercialmente.

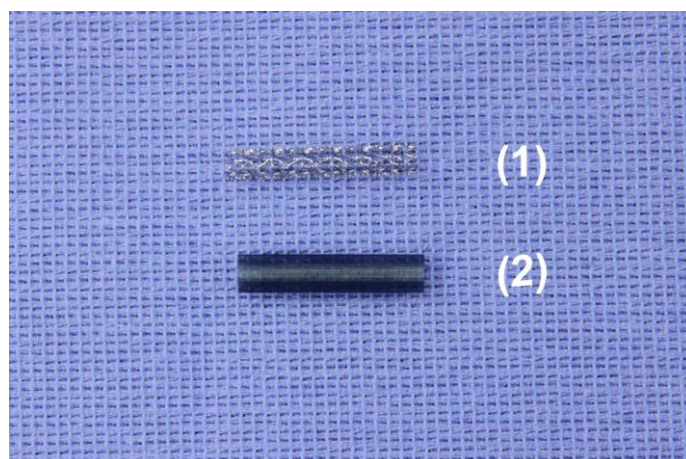


Figura 8. Fotografia de stents. **(1)** Stent cortado a laser, disponível comercialmente. **(2)** Stent têxtil de diâmetro externo de 3 mm, contendo 48 fios de 0,05 mm.

No entanto, um fator a ser considerado é que um tratamento de superfície nesses stents ainda se faz necessário. O polimento eletroquímico é utilizado como tratamento de superfície final de quase todos os produtos em NiTi para aplicações biomédicas. Uma

exceção é o caso de stent têxteis, que estão sendo utilizados sem o polimento eletroquímico. No caso de stent têxteis trançados, o tratamento térmico para a definição da forma após o entrelaçamento resulta na formação de uma camada de óxido. Este óxido crescido termicamente tem que ser removido, a fim de obter um acabamento de superfície padrão para materiais biomédicos. O polimento também tem por objetivo remover irregularidades da superfície e aumentar as resistências à fadiga e corrosão.

2.3. Polimento eletroquímico como tratamento de superfície para dispositivos para aplicações biomédicas

O polimento eletroquímico consiste em um tratamento de superfície com o objetivo de melhorar suas propriedades. Na célula eletroquímica o metal a ser trabalhado será o anodo, que fica conectado ao terminal positivo de uma fonte de alimentação de corrente contínua. O terminal negativo deve ser conectado ao catodo. Com a passagem de corrente, ocorrerá dissolução controlada do metal a ser trabalhado. O eletrólito agirá como um condutor e permitirá que os íons metálicos sejam removidos do anodo para o catodo. Essa dissolução seletiva é uma importante característica do polimento eletroquímico e está relacionada à densidade de corrente. Nos picos do material, a densidade de corrente é maior que nas depressões, ocorrendo, desta forma, uma dissolução preferencial das elevações e um consequente alisamento e aplanamento do material. A superfície de um material que foi polido eletroquimicamente apresenta-se brilhosa.

Atualmente o polimento é o tratamento de escolha para as ligas de NiTi para aplicações biomédicas (STEEGMUELLER et al., 2006). As vantagens apresentadas pelas superfícies dos materiais polidos eletroquimicamente foram descritas em diversos estudos. O polimento eletroquímico favorece a formação de um óxido uniforme e livre de irregularidades, diminui a quantidade de Ni na superfície e aumenta a resistência à corrosão da liga, assim como a sua biocompatibilidade. Além disso, promove uma melhor qualidade da superfície do material, ao remover rebarbas e frestas e zonas termicamente afetadas. Soma-se a isso, melhoras nas propriedades mecânicas, como resistência à fadiga, após polimento eletroquímico.

SINKA et al. (2010) investigaram a influência do polimento eletroquímico na resistência à corrosão das ligas de NiTi. Os autores utilizaram solução contendo ácidos

sulfúrico e fluorídrico para o polimento eletroquímico e realizaram testes de corrosão em amostras polidas e não polidas. As amostras polidas apresentaram melhora na resistência à corrosão quando comparadas a não polidas. Maior potencial de corrosão, menores valores para a corrente de passivação e maior resistência à polarização foram encontradas nas amostras de NiTi polidas eletroquimicamente.

A influência de diferentes tratamentos de superfície na resistência à corrosão do NiTi foi testada em solução de Hank. Através do polimento eletroquímico foi possível reduzir a rugosidade da superfície e a susceptibilidade à corrosão localizada do NiTi. Os autores concluíram que, dentre os tratamentos de superfície investigados (polimento eletroquímico, polimento eletroquímico seguido de passivação química, polimento mecânico e acabamento com óxidos), o polimento eletroquímico tem o filme de passivação mais estável e mais resistente ao ataque corrosivo (CISSÉ et al., 2002).

O polimento eletroquímico promove a formação de um óxido de passivação com mínima quantidade de Ni. WU et al. (2008) compararam relação de Ti e Ni em uma superfície de NiTi depois dos polimentos mecânico e eletroquímico. Análises de XPS mostraram que a relação de Ti/Ni aumentou de 2,1 para polimento mecânico para 27,6 para o polimento eletroquímico.

Investigações anteriores sobre tratamentos de superfície em stents mostram que a formação de um óxido uniforme, e não a espessura do óxido é o fator predominante na proteção do stent contra a corrosão. Stents com maior resistência à corrosão foram caracterizados por uma fina camada de óxido. No caso do polimento eletroquímico a espessura do óxido era consideravelmente mais fina que a da liga submetida a tratamento térmico, mas apresentava um óxido com maior uniformidade. A liga de NiTi após tratamento térmico apresentou potenciais de pites mais baixos e maior susceptibilidade à corrosão localizada (TREPANIER et al., 1998).

Em outro estudo, foi pesquisado o efeito do polimento eletroquímico em algumas propriedades importantes para aplicações biomédicas da liga de NiTi, como a hemocompatibilidade e adesão plaquetária. As ligas que foram eletroquimicamente polidas apresentaram melhor compatibilidade sanguínea e menor agregação plaquetária que as que não foram submetidas a esse tratamento de superfície. Este resultado foi

atribuído à formação de um filme fino de TiO_2 , de aproximadamente 10 nm, relativamente liso e sem a presença de Ni (CHU et al., 2008).

Ainda em relação à biocompatibilidade, uma pesquisa realizada com stents de aço inoxidável polidos e não polidos eletroquimicamente, mostrou que o polimento teve um efeito positivo na biocompatibilidade ao reduzir a trombogenicidade e hiperplasia neointimal dos stents vasculares implantados em porcos (SCHEERDER, 2001).

O polimento eletroquímico remove as zonas afetadas pelo calor e arestas, além de tornar as superfícies mais lisas, constituindo um tratamento de superfície de extrema importância para o material. Superfícies ásperas ou contendo irregularidades servem como sítios para um ataque corrosivo, uma vez que podem levar à formação de um óxido de passivação menos estável. Defeitos de produção do material estão inevitavelmente presentes na liga e afetam diretamente a qualidade da superfície da mesma. Um dos mais importantes defeitos consiste na presença de partículas de carvão de titânio, que são frequentemente encontradas na microestrutura do NiTi. Outros incluem presença de poros, arestas e ranhuras (FROTSCHER et al., 2007, FROTSCHER et al., 2008-a).

A melhora das propriedades mecânicas de ligas de NiTi após o polimento eletroquímico foi relatada em estudos recentes. LOPES et al. (2010) trabalharam com NiTi sob a forma de limas rotatórias para endodontia com e sem polimento eletroquímico. Para os dois grupos foram realizados testes de fadiga até a fratura da lima. A maior resistência à fadiga do grupo de limas de NiTi polidas eletroquimicamente foi constatada, uma vez que este grupo apresentou um número 124% maior de ciclos até a fratura do que o grupo sem polimento. Resultado semelhante foi observado por SILVA et al. (2011), que também utilizaram a liga de NiTi sob a forma de limas endodônticas. Os dispositivos endodônticos que sofreram polimento eletroquímico apresentaram uma significativa melhora na resistência à fadiga se comparado ao grupo de limas que não foi submetido ao tratamento de superfície. Os autores também relataram que não houve comprometimento da eficiência de corte da lima endodôntica após o polimento.

Apesar das evidentes vantagens desse tratamento de superfície e de ser amplamente empregado, pouco se conhece sobre o processo de polimento eletroquímico. Informações sobre as soluções para polimento, os parâmetros utilizados e outros

detalhes dessa tecnologia estão restritas as indústrias e geralmente são mantidos confidenciais (STEEGMUELLER et al., 2006).

2.4. Resistência à corrosão da liga de NiTi

A ampla aplicação das ligas de NiTi na área biomédica requer do material propriedades específicas. Uma vez que a liga estará em contato com meios potencialmente corrosivos, como os fluidos corporais, ela deve apresentar boa resistência à corrosão em meios que simulem as soluções do nosso organismo.

A resistência à corrosão das ligas de NiTi está relacionada à formação de um filme protetor constituído principalmente por TiO_2 . Além do óxido de titânio predominante, o filme apresenta pequena quantidade de óxidos de níquel ou Ni em seu estado elementar (SHABALOVSKAYA, 2001; HUANG, 2002; FIGUEIRA et al., 2009; KASSAB et al. 2012). No entanto, dependendo do ambiente em que o material esteja, pode ocorrer ruptura localizada do filme de passivação, deixando a liga de NiTi susceptível à corrosão localizada.

Um meio agressivo para o óxido encontrado na superfície do NiTi é o ambiente contendo cloreto. Os íons cloreto podem atacar quimicamente o filme passivo formado sobre o NiTi e provocar a corrosão localizada do material. Sabe-se que os fluidos corporais são constituídos de NaCl 0,9% além pequenas quantidades de sais e outros componentes orgânicos (SHABALOVSKAYA, 2002). Desta forma, a utilização desses materiais como biomateriais requer extrema atenção no que se refere à resistência à corrosão.

A corrosão das ligas de NiTi pode trazer consequências preocupantes, principalmente em se tratando de materiais que serão utilizados em contato com o organismo. Uma das maiores preocupações talvez seja a liberação de Ni decorrente da corrosão, uma vez que já foi relatado que o Ni pode causar reações tóxicas (MCKAY et al., 1996) e alérgicas (SCHÄFER et al., 2001).

Outro problema decorrente da corrosão, mais precisamente da corrosão localizada, seria a perda de resistência mecânica do dispositivo biomédico de NiTi. Uma falha mecânica interferiria na atuação clínica do dispositivo. Em casos extremos, pode ocorrer a fratura do material, o que resultaria em complicações potencialmente sérias. A fratura de fios

ortodônticos de NiTi foi relatada em alguns estudos clínicos (MOHLIN, 1991; ZINELIS, 2007).

Muitos autores realizaram estudos para avaliar a resistência à corrosão das ligas de NiTi em meios contendo cloreto. A metodologia comumente utilizada foi por meio de polarização anódica, avaliação do potencial em função do tempo e análise da superfície do corpo de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesse contexto, a existência de uma ampla região passiva, com valores baixos de densidade de corrente foi amplamente relatada. No entanto, a diminuição da resistência à corrosão do NiTi em presença de íons cloreto foi também relatada na literatura. O tipo de corrosão associada ao processo foi a corrosão localizada.

Em soluções contendo 9 g/l de NaCl a liga de NiTi apresentou-se passiva, mas com quebra do óxido de passivação durante os ensaios de polarização anódica (CHENG et al., 2003; VANDENKERCKHOVE et al., 2004, LI et al., 2007). Resultados semelhantes foram relatados com ligas de NiTi ensaiadas em saliva artificial (HUANG, 2002; AZEVEDO, 2003; LIU et al., 2007), em solução de Ringer (CARROLL & KELLY, 2003; KHALIL-ALLAFI et al. 2010) e em solução de Hank (MCMAHON et al., 2012). A análise das superfícies das amostras polarizadas revela a formação de pites (LI et al., 2007).

Com o objetivo de estabelecer um padrão de resistência à corrosão das ligas de níquel titânio equiatômicas, RONDELLI & VICENTINI (1999) realizaram testes potenciodinâmicos em saliva artificial e em solução de NaCl 0,9% de fios ortodônticos de diferentes marcas, formas e tamanhos e encontraram diferenças de comportamento nas duas soluções. Em saliva artificial, as amostras mantiveram-se passivas mesmo quando polarizadas até altos potenciais. Já em solução de cloreto de sódio 0,9%, houve corrosão por pites e a média do potencial de pite foi em torno de 400 mV_{ecs}.

CARROL & KELLY (2003) compararam a resistência à corrosão do NiTi soluções que simulavam diferentes fluidos corporais. Um significativo aumento da resistência à corrosão do NiTi testado em sangue foi observado, quando comparado com o resultado em solução de Ringer e NaCl 0,9%, provavelmente pela ação de inibição de alguns componentes da solução. A liga também se mostrou mais susceptível à corrosão localizada em solução de NaCl 0,9% que em solução de Ringer.

Tanto a concentração de Ni no meio quanto o pH da solução podem afetar as taxas de corrosão. Maiores concentrações de Ni, assim como valores de pH mais baixos tornam o meio mais corrosivo (CHENG et al., 2003). No corpo humano, a acidez do meio pode ocorrer como uma resposta inflamatória dos tecidos circundantes e tornar o ambiente mais agressivo para a recepção de um implante.

Outros fatores que influenciam a resistência à corrosão das ligas de NiTi incluem a qualidade da superfície do material. Superfícies irregulares e com a presença de grande quantidade de defeitos apresentaram valores de E_{pite} mais baixos e consequentemente, menor resistência à corrosão (RONDELLI et al., 2006). Em um estudo recente, KASSAB & GOMES (2013) avaliaram a resistência à corrosão de ligas de NiTi em solução de NaCl 0,9%. Os autores relataram uma ampla faixa de passivação exibida pela liga, baixos valores de corrente e a ausência de corrosão localizada. A ausência de corrosão localizada em meio contendo cloreto pode, provavelmente, estar relacionada à boa qualidade de superfície da liga de NiTi utilizada, uma vez que numerosos estudos relatam a quebra o filme de passivação em solução de NaCl 0,9%.

Outros autores associaram a maior susceptibilidade à corrosão por pites à presença de inclusões, como TiC (NEELAKANTAN et al. 2012) e partículas de NiTi₃ contendo quantidades de carbono (C) e oxigênio (O) (SHABALOVSKAYA et al. 2004). Essas inclusões são dissolvidas durante o ataque corrosivo ou eliminadas quando a matriz circundante é atacada durante as polarizações potenciodinâmicas.

A resistência à corrosão das ligas de NiTi pode, dessa forma, ser aumentada através de tratamentos de superfície que promovam uma maior uniformidade, assim como a redução de irregularidades e rugosidade de superfície. A menor tendência da corrosão por pites já foi verificada, por exemplo, depois do polimento eletroquímico, passivação química (CISSÉ et al., 2002) e decapagem química (MILOŠEV & KAPUM, 2012).

Apesar da liga de NiTi ser amplamente utilizada nas aplicações biomédicas, onde se requer uma alta resistência à corrosão do material, a resistência à corrosão do NiTi ainda precisa ser mais bem compreendida. A formação do filme de passivação composto principalmente de TiO₂ possui características protetoras contra a corrosão do material. No entanto, há estudos que relatam que a resistência à corrosão do NiTi é

inferior a de materiais tradicionalmente utilizados para fins de biomateriais, como o titânio e suas ligas (SHIFF et al. 2002; KASSAB & GOMES, 2013).

Além da corrosão localizada que a liga de NiTi pode sofrer em meios que simulem fluidos corporais, a corrosão galvânica também pode ser preocupante para ligas de NiTi utilizadas para aplicações biomédicas. A corrosão galvânica acontece quando materiais com diferentes potenciais estão em contato em um eletrólito. Devido à diferença de potencial, ocorrerá a transferência de elétrons entre os metais, caso estes se encontrem em contato elétrico e em uma solução condutora. Se dois materiais dissimilares estão em contato em uma solução, o material com potencial mais nobre agirá como catodo e o material com o potencial menos nobre, como anodo. Neste caso, a corrosão do anodo ocorrerá de forma mais intensa do que se ele não estivesse em contato, e a do catodo, menos intensa.

Nas aplicações biomédicas, a corrosão galvânica pode ocorrer quando diferentes materiais são utilizados em proximidade ou quando um dispositivo possui diferentes materiais em sua composição, para aproveitar as vantagens de cada material tem a oferecer. Um exemplo clínico em que pode ocorrer a corrosão galvânica através do contato de diferentes materiais é a utilização de um fio ortodôntico de NiTi, e braquetes de outro material, como o titânio ou aço inoxidável. Um exemplo no quais diferentes materiais são utilizados no mesmo dispositivo médico são stents de NiTi contendo marcadores com materiais de alta densidade, como o ouro, platina e paládio com o objetivo de aumentar a radiopacidade do stent.

Estudos anteriores realizados em soluções de Hank e de NaCl 0,9% revelaram que o acoplamento do NiTi com metais não nobres, como o aço inoxidável, tântalo e titânio não resulta em aumento da taxa de corrosão (CARROLL & KELLY, 2003; VENUGOPALAN & TRÉPANIER, 2000). KASSAB & GOMES (2013) investigaram a corrosão galvânica do NiTi quando em contato com beta titânio em solução de NaCl 0,9% e verificaram que os valores de corrente permaneceram próximos de zero, indicando que não há aumento da taxa de corrosão entre o NiTi e titânio beta. Outros autores observaram maiores valores da corrente do par galvânico quando o par galvânico incluiu um metal nobre, como o ouro, Pt e liga de AuPd (CARROLL & KELLY, 2003; VENUGOPALAN & TRÉPANIER, 2000).

2.5. Biocompatibilidade da liga de NiTi

Para a liga de NiTi, que contém alto teor de níquel, a biocompatibilidade torna-se preocupante pela possível liberação deste íon durante um processo de corrosão. O Ni já foi descrito como sendo tóxico e alergênico. Um estudo epidemiológico para verificar a prevalência de alergias de contato revelou que cerca de 13% da população é alérgica ao níquel (SCHÄFER et al., 2001).

A maioria dos autores, no entanto, não verificou uma liberação de íons relevante em estudos realizados *in vivo* e *in vitro*. Investigações sobre a citocompatibilidade do NiTi *in vitro* já foram conduzidas em meios de culturas de células de fibroblastos, de leucócitos, células epiteliais e células do córtex cerebral com poucos relatos de alteração significativa induzidos por uma liberação de íons níquel.

WEVER et al. (1997) e ES-SOUNI et al. (2002) realizaram testes citológicos com fibroblastos expostos ao NiTi. Os primeiros autores não observaram nenhuma alteração na célula em relação à inibição de seu crescimento, lise celular, granulação intracelular e alterações morfológicas. Além disso, testaram o potencial alergênico do NiTi em porcos e não encontraram sinal de resposta alérgica (eritema ou formação de edema). A capacidade de indução de mutações também não foi verificada. Os autores atribuem os bons resultados em relação à biocompatibilidade à boa resistência à corrosão do material, que conseqüentemente libera uma quantidade aceitável de íons níquel. Já a investigação com cultura de células de fibroblasto realizada por ES-SOUNI et al. (2002), revelou a redução de atividade de uma enzima quando o NiTi apresentou menor resistência à corrosão, como no caso de superfícies mais ásperas.

Em meios de cultura de células epiteliais, o níquel titânio mostrou-se citocompatível. Apesar de induzir a proliferação celular, essa indução foi significativamente baixa, aproximando-se da causada pelo titânio puro (EL MEDAWAR et al., 2002; ROCHER et al., 2004).

A busca por uma resposta em relação à neurotoxicidade de metais comumente utilizados como arcos ortodônticos resultou em um estudo *in vitro* com cultura de células do córtex cerebral. Fios ortodônticos de diferentes metais estiveram em contato com este meio por 24 horas e, após esse período, foi determinada a quantidade de

células destruídas. Após a avaliação, o NiTi não se mostrou neurotóxico, ao contrário de outros metais, como elgilloy e aço inoxidável (DAVID & LOBNER, 2004).

A influência da liberação de Ni na ativação de leucócitos foi avaliada por ESENWEIN et al. (2008) que consideraram a possibilidade do NiTi ser, inicialmente, exposto ao ambiente sanguíneo quando usado como biomaterial. Dois tipos de leucócitos foram isolados a partir de sangue de voluntários e foram expostos ao NiTi. Foi feita avaliação da liberação de citocinas que estimulam os leucócitos e só foi observado um aumento da atividade destas citocinas em concentrações muito altas de níquel, resultado que levou aos autores concluir que a influência do Ni na ativação dos leucócitos não foi significativa.

Estudos realizados com paciente em tratamento ortodôntico com fios de níquel titânio apresentaram resultados contraditórios. BISHARA et al. (1993) estudaram o aumento de níquel no sangue de 31 pacientes com aparelhos à base de NiTi. Foram coletadas amostras antes do início do tratamento, após 2 meses e após 4 a 5 meses e não se observou um aumento significativo do nível de Ni nas amostras de sangue dos pacientes. No entanto, em outro estudo, foi verificado um aumento da concentração de níquel no biofilme dental e saliva de 24 pacientes com média de 16 meses de uso de aparelhos ortodônticos de NiTi ou aço inoxidável (FORS & PERSSON, 2006). Recentemente, foi relado um aumento da concentração de Ni na saliva de pacientes com aparelhos fixos de NiTi, logo após a inserção do aparelho. Com o tempo, há queda da concentração de Ni (OUSEHAL & LAZRAK, 2012). Resultado similar foi encontrado em um estudo que comparou a quantidade de Ni liberado pelo NiTi e aço inoxidável em culturas celulares de fibroblastos e osteoblastos. Inicialmente, uma maior liberação de íons foi observada para a liga de NiTi. Em poucos dias, entretanto, a quantidade de Ni liberado aproxima-se à do aço inoxidável (RYHANEN et al., 1997).

2.6. Ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi

As propriedades mecânicas das ligas de NiTi podem ser modificadas adicionando-se um ou mais componentes à liga, que sejam quimicamente similares ao níquel ou ao titânio. Os benefícios da adição de um terceiro elemento variam desde melhora nas propriedades mecânicas ou alteração nas temperaturas de transformação de fase até a melhora na radiopacidade do NiTi. Essas ligas possuem, portanto, um grande potencial

para novas aplicações como ligas de memória de forma. O comportamento das ligas ternárias à base de NiTi em meios potencialmente corrosivos ainda não foi examinada em detalhes. Nesse contexto, torna-se de extrema importância pesquisar e entender a resistência à corrosão dessas ligas.

2.6.1. Ligas de NiTiCu

A adição de cobre à liga de NiTi pode resultar em uma melhora das propriedades mecânicas, dependendo da aplicação que será demandada da liga. A principal característica da liga de NiTiCu é a e menor histerese da curva tensão versus deformação (Figura 9). Soma-se a isso, a menor histerese térmica da liga de NiTi contendo Cu. Além disso, a tensão no patamar superelástico é de intensidade mais baixa, o que pode ser favorável considerando aplicações para fins biomédicos da liga. Outra vantagem adquirida através da adição de Cu é que a temperatura M_s torna-se menos sensível à variação da proporção de Ni e Ti da liga, o que facilita a produção comercial do produto (MOBERLY & MELTON, 1990).

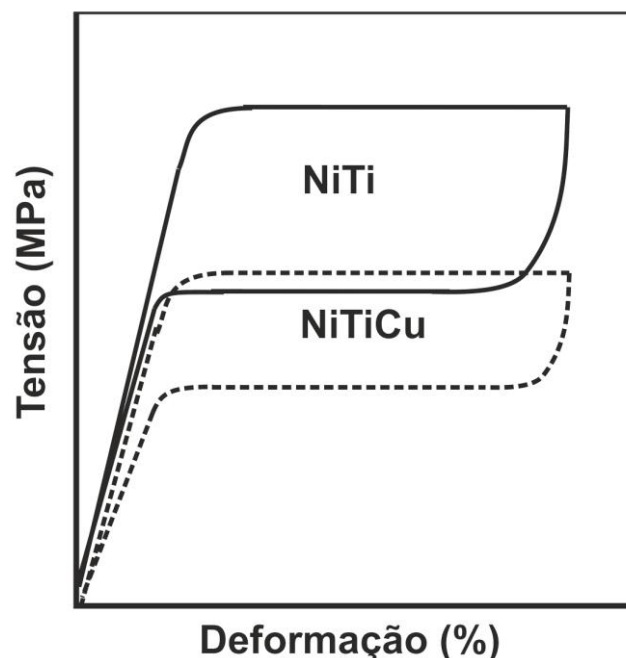


Figura 9. Comparação das curvas tensão versus deformação para liga binária de NiTi e a liga de NiTiCu (adaptado de RONDELLI & VICENTINI, 2002).

GIL & PLANELL (1999) relataram os seguintes efeitos da adição de Cu nas ligas de NiTi:

- A histerese térmica (a diferença de temperatura entre os picos nas curvas de calorimetria) das ligas contendo cobre é menor do que das ligas binárias de NiTi, sendo reduzida de 10 °C nas ligas binárias para um valor abaixo de 4,5°C quando o cobre foi adicionado à liga.
- A histerese das curvas de tensão versus deformação também reduz de forma significativa. A histerese da curva das ligas com adição de cobre foi menor que a metade apresentada pelas ligas binárias.
- As ligas ternárias de cobre apresentaram uma curva de tensão versus deformação bastante estável. Elas apresentaram constância nos valores de tensão do patamar mesmo após serem submetidas a um carregamento cíclico de até 300 ciclos. Esse comportamento não foi observado para as ligas de NiTi, as quais apresentaram decréscimo da tensão necessária para induzir a transformação martensítica com o aumento do número de ciclos.

Apesar dos efeitos da adição de Cu na alteração das propriedades mecânicas estarem bem definidos, ainda existe controvérsia na literatura em relação ao efeito que a adição de cobre tem na resistência à corrosão. Comparando-se o comportamento do NiTi com o do NiTiCu, já foi relatada tanto uma melhora na resistência à corrosão, quanto maior susceptibilidade à corrosão em presença de cobre.

Em meio de solução tampão fosfato saliva (PBS) foram realizadas curvas de polarização com NiTi e NiTiCu, que revelaram que o valor do potencial de pite era mais alto nas ligas com adição de Cu do que nas ligas binárias de NiTi (HEIDER et al. 2009). Em contrapartida, resultado oposto foi encontrado por RONDELLI & VICENTINI (2002). Comparando os potenciais de pites de ligas binárias e ligas de Ni₄₅Ti₅₀Cu₅ verificou-se que a adição de cobre torna a liga mais susceptível a corrosão localizada. Enquanto as ligas binárias de NiTi permaneceram passivas durante a polarização potenciodinâmica mesmo a potenciais de 800 mV_{ecs}, as ligas de NiTi com adição de cobre apresentaram corrosão localizada da liga, com potenciais de pite variando entre 200 e 400 mV_{ecs}.

Além disso, a liga de NiTi com adição de Cu apresentou maior citotoxicidade *in vitro* que as ligas binárias de NiTi. Dois estudos conduzidos, um com cultura de células epiteliais e outro com cultura de células de fibroblastos, mostraram que em presença de NiTiCu (com a porcentagem de peso do Cu variando entre 5 e 7%) houve significativa

alteração no crescimento e adesão celular, diferentemente do verificado com ligas binárias de NiTi (ES-SOUNI et al., 2001). A menor biocompatibilidade da liga pode atribuída à liberação de íons cobre, uma vez que já foi verificado que a maior liberação iônica da liga de NiTiCu foi de íons Cu (GIL et al., 1999; GIL et al., 2004-a).

2.6.2. Outras ligas à base de NiTi

O desenvolvimento de novas ligas de memória de forma, ou a melhora de propriedades do NiTi vem tornando-se um campo atraente. A adição de outros componentes à liga de NiTi, formando ligas e ternárias e quaternárias, gera um grande potencial para novas aplicações. Algumas dessas ligas ainda não são produzidas em escala comercial e requerem pesquisa para melhor compreensão de suas propriedades.

Como as ligas de NiTi são comumente materiais de escolha para a produção de muitos aplicativos biomédicos, a baixa radiopacidade da liga caracteriza-se como uma significativa desvantagem. Uma das alternativas para aumentar a radiopacidade dos dispositivos à base de NiTi é através da adição de um elemento ternário à liga. Uma patente descreve que a adição de paládio (Pd) à liga de NiTi aumenta a radiopacidade sem alterar as propriedades superelásticas do níquel titânio (BOYLAN & COX, 2009). A porcentagem atômica de Pd adicionado à liga deve ser entre 2,5 e 20 at.%. A radiopacidade permite, por exemplo, que o médico acompanhe o procedimento de implantação de um stent através de técnicas radiológicas.

Os mesmos autores realizaram testes mecânicos com as ligas contendo Pd. É possível verificar que a adição deste elemento reduz a histerese da curva tensão versus deformação, além de reduzir a tensão no platô de superelasticidade (Figura 10). Nesse contexto, uma patente descreve um stent e um fio guia de NiTi com adição de um elemento ternário à liga, que pode ser o paládio. A adição deste elemento permite a redução do sistema transportador do stent. Quanto maior o platô de carregamento maior será a força necessária para comprimir o stent e mais resistente deverá ser o sistema transportador. Se houver um platô de superelasticidade com menores valores de tensão e menor histerese da curva tensão versus deformação, o sistema transportador pode ser fabricado com paredes mais finas, aumentando a flexibilidade do dispositivo. Consequentemente, a inserção do stent em vasos tortuosos poderá ser facilitada (BOYLAN & COX, 2005).

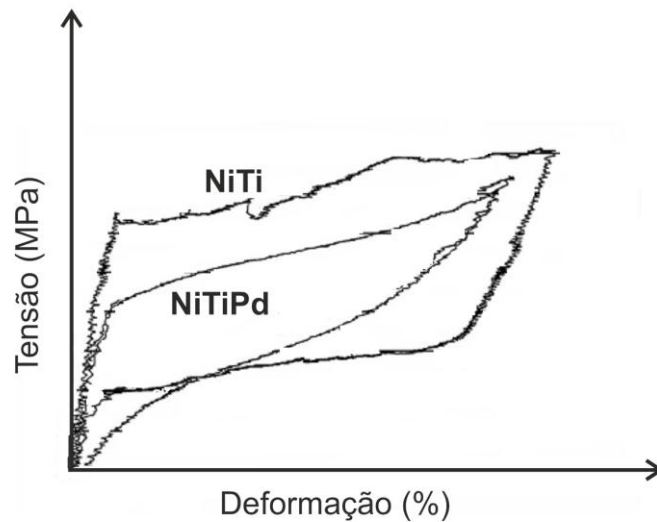


Figura 10. Comparação das curvas tensão versus deformação para liga binária de NiTi e a liga de NiTiPd (adaptado de BOYLAN & COX, 2005).

Outro efeito, decorrente da adição de Pd à liga de NiTi é a elevação das temperaturas de transformação de fase (OTSUKA & REN, 2005). Embora o aumento da temperatura de transformação de fase não seja atraente em termos de aplicações biomédicas, pode ser bastante interessante em algumas áreas da engenharia, como por exemplo, a engenharia de aviação.

MAAß (2008) comparou os ciclos térmicos de ligas ternárias à base de NiTi com adição de Cu, Fe e Pd em diferentes concentrações atômicas. Através da extensão da histerese térmica, o autor pode verificar a estabilidade funcional da liga. Dentre as ligas pesquisadas, NiTiPd₁₁ apresentou a melhor resistência à fadiga funcional. Após 20 ciclos térmicos, as temperaturas de transição pouco variaram e os ciclos se sobrepuseram (Figura 11).

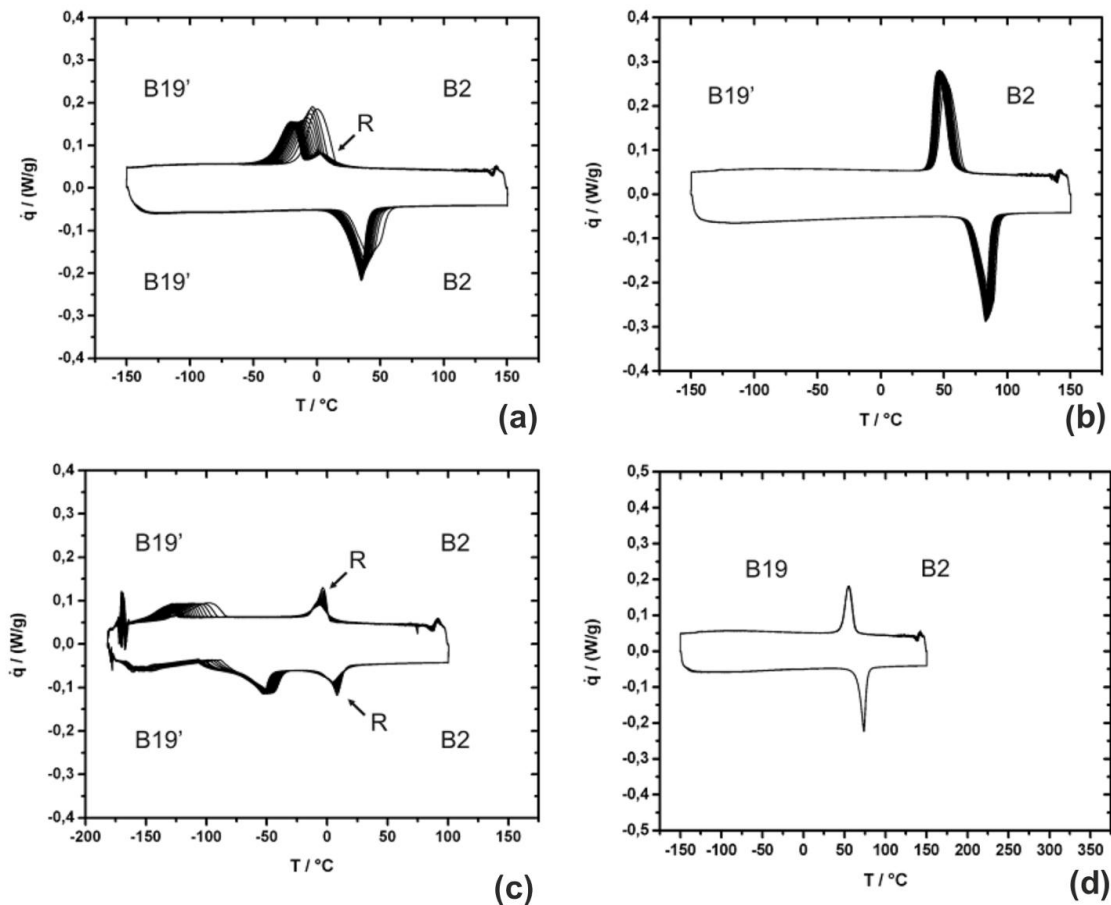


Figura 11. DSC referente a 20 ciclos térmicos para as ligas de (a) NiTi, (b) NiTiCu₅, (c) NiTiFe₃ e (d) NiTiPd₁₁ (MAAß, 2008).

A alteração das temperaturas de transformação de fase é um dos principais efeitos da adição de um terceiro elemento na liga de NiTi. A adição de Cu, cromo (Cr), ferro (Fe), vanádio (V) ou cobalto (Co) diminui as temperaturas de transformação de fase e por isso são chamados supressores da martensita (OTSUKA & REN, 2005).

Um ponto a ser considerado é que a variação na concentração de Ni presente na liga binária também pode alterar as temperaturas de transformação de fase. Contudo, mudanças na proporção de Ni e Ti podem afetar as propriedades mecânicas da liga de NiTi. Segundo DUEBIG et al. (2012), baixas temperaturas de transformação de fase são incompatíveis com alta ductilidade da liga binária, uma vez que a adição de Ni reduz significativamente a ductilidade do NiTi. Segundo os autores, ligas com mais de 51 at.% de níquel já são consideravelmente frágeis.

Desta forma, uma opção para reduzir as temperaturas de transformação de fase de uma forma mais controlada é substituir o Ni, por exemplo, por Fe. A redução da temperatura M_s será nesse caso atingida mantendo-se a proporção de Ti (Ni+Fe). A liga de NiTiFe possui boa ductilidade e boa estabilidade em relação ao envelhecimento, ao evitar excesso de Ni, além de possuírem boa formabilidade (DUEIRIG et al., 2012).

A adição de Co para ligas de NiTi contendo até 49 at.% suprime a temperatura M_s em uma taxa de 30°C/at.% Co. Efeito mais evidente ainda na supressão das temperaturas de transformação de fase é apresentado pela inclusão de Cr, que reduz M_s a uma taxa de 46°C/at.% Cr (HOSODA et al., 1998).

Como visto anteriormente, a adição de Cu e Pd reduzem a força no platô de superelasticidade da liga de NiTi. Efeito oposto é observado com a adição de outros elementos ternários, como o Co e o Cr, que apresentam maior rigidez e maiores tensões no platô de superelasticidade durante o carregamento e descarregamento (SCZERZENIE & PAUL, 2011).

A adição de Co variando 1-2 at.% à liga de NiTi para aplicações biomédicas foi investigada por FASCHING et al. (2010). Os autores verificaram que a tensão no platô de superelasticidade é de, aproximadamente 30% maior para a liga contendo Co do que para a liga binária de NiTi. Em testes potenciodinâmicos as ligas de NiTiCo polidas eletroquimicamente apresentaram alta resistência à corrosão, mantendo-se passivas. Uma redução na vida em fadiga foi observada, no entanto, para a liga de NiTiCo se comparada à liga binária de NiTi em testes de baixo ciclo.

Além disso, as ligas de NiTiCo apresentam boa ductilidade e boa formabilidade (DUEIRIG et al., 2012). Há relatos da aplicação de NiTiCo em odontologia, como fios ortodônticos (SHIFF et al., 2002) e como implantes para fixar fraturas mandibulares (DRUGACZ et al., 1995).

A liga de NiTi contendo vanádio possui efeito supressor da martensita, assim como as ligas de NiTiFe, NiTiCr e NiTiCo. No entanto, há a tendência à formação de partículas do tipo $(Ti,V)_2Ni$ se a concentração de V for maior que 2 at.%. Essas partículas interferem no efeito de memória de forma (LIN et al., 1999).

Os efeitos da adição das ligas ternárias nas temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e força no platô de superelasticidade foram resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Efeito da adição de elementos à liga de NiTi, no que se refere a temperaturas de transformação de fase (TTF), histerese térmica e força no platô de superelasticidade (platô SE). Elaboração própria a partir de dados de GIL & PLANELL (1999); BOYLAN & COX (2005); SCZERZENIE & PAUL (2011); OTSUKA & REN (2005).

	TTF	Histerese Térmica	Força (platô SE)
Cu	diminui	diminui	diminui
Pd	aumenta	diminui	diminui
Fe	diminui		
Co	diminui		aumenta
Cr	diminui		aumenta
V	diminui		

3. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS À BASE DE NITI

3.1. Materiais

Para a realização desta etapa do trabalho foram utilizados materiais metálicos planos à base de NiTi (ligas binária, ternárias e quaternárias de NiTi), com a seguinte composição química (at.%):

- Ligas de níquel titânio superelástico: Ni_{50,7}Ti_{49,3}.
- Ligas ternárias à base de NiTi: Ni₄₅Ti₅₀Cu₅, Ni₄₇Ti₅₀Fe₃ e Ni₃₉Ti₅₀Pd₁₁.
- Ligas quaternárias à base de NiTi: Ni₄₅Ti₄₇Cu₅V₃, Ni₄₅Ti_{49,38}Cu₅Cr_{0,62}, Ni_{39,83}Ti₅₀Cu₅Co_{5,17} e Ni_{42,87}Ti₅₀Cu₅Fe_{2,13}.

As ligas foram produzidas pelo “Centro de tecnologia de memória de forma” (SFB 459) da *Ruhr-Universität Bochum* em *Bochum, Alemanha*, através do processo de fusão a arco sob vácuo (*vacuum arc remelting* - VAR). A composição atômica dessas ligas foi selecionada devido a suas promissoras propriedades mecânicas e mecânico-térmicas (MAAß, 2008).

A Figura 11 mostra as curvas de DSC para 20 ciclos térmicos para a liga binária de NiTi e ligas ternárias selecionadas para esta pesquisa. Os valores da temperatura dos picos de transformação de fase estão representados na Tabela 2. Pode-se verificar que nas ligas de Ni_{50,7}Ti_{49,3}, a presença de um segundo pico relativo à fase R que é formado depois de alguns ciclos. Na ligas NiTiCu₅ e NiTiPd₁₁ a transformação de fase ocorre em uma etapa. As ligas de NiTiFe₃ apresentam, ainda, a fase R como etapa intermediária.

Tabela 2. Valores médios dos picos de transformação de fase. M_p refere-se ao pico da fase martensita e A_p pico da fase austenita (MAAß, 2008).

Liga	M_p	A_p
	(°C)	(°C)
NiTi	0,3	41,2
NiTiCu₅	52,3	88,3
NiTiFe₃		
B2 ↔ B19	-98,7	-45,9
B19 ↔ B19'	-3,5	8,2
NiTiPd₁₁	54,9	73,9

Para os ensaios eletroquímicos, as amostras foram polidas mecanicamente com lixa de carbeto de silício (SiC) de #80 a #500 e depois lavadas com água destilada, limpas ultrassonicamente em álcool etílico por 5 minutos e secas. Para as análises de XPS, as amostras foram polidas com lixa de carbeto de silício (SiC) de #80 a #2500 e depois polidas usando pasta diamantada 3 μm seguida por 1 μm , atingindo, desta forma, uma superfície espelhada.

Como meio de ensaio foram utilizadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) 0,9%. As soluções foram preparadas com água duplamente destilada (*J. T. Baker*) sendo o reagente NaCl da marca *J. T. Baker*.

3.2. Metodologia

3.2.1. Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula com três eletrodos, com o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) sendo o eletrodo de referência e o ouro, o contra-eletrodo. Os eletrodos de trabalho foram tanto os corpos de prova de níquel titânio quanto ligas ternárias e quaternárias à base de NiTi e a área das amostras foi delimitada em torno de 0,4 cm^2 . O eletrólito de NaCl 0,9% foi mantido a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ para

simular a temperatura corporal. Esta célula eletroquímica (Figura 12) foi conectada a um potenciostato digital e medidor de impedância da marca *Ivium potentiostat (IviumStat XR)*.

Ensaaios potenciodinâmicos

A resistência à corrosão foi estudada através da monitoração do potencial de circuito aberto (OCP) por 90 minutos para a estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}), seguida de uma medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de polarização anódica. EIS foi realizada com um sinal senoidal de 10 mV de amplitude e frequências variando entre 10 kHz e 10 mHz, seguida de curvas de polarização anódica, a partir do E_{corr} até 1 V acima do E_{corr} com velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} . No caso de aumento abrupto de corrente, a polarização foi interrompida quando a densidade de corrente era da ordem de $100 \mu\text{A}$.

Ensaaios potencioestáticos

As amostras de NiTi, NiTiCu e NiTiPd foram selecionadas para a realização de ensaios potencioestáticos. A escolha dessas ligas ocorreu em função do grande potencial de aplicação na área de biomateriais que elas possuem. A liga de NiTiCu inclusive já se encontra disponível comercialmente sob a forma de fios ortodônticos. Ensaios potencioestáticos foram realizados para analisar a influência do filme de passivação formado sobre a superfície dessas ligas. Para isso, os valores da corrente com o tempo foram registrados, aplicando-se um potencial de $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante 30 minutos.

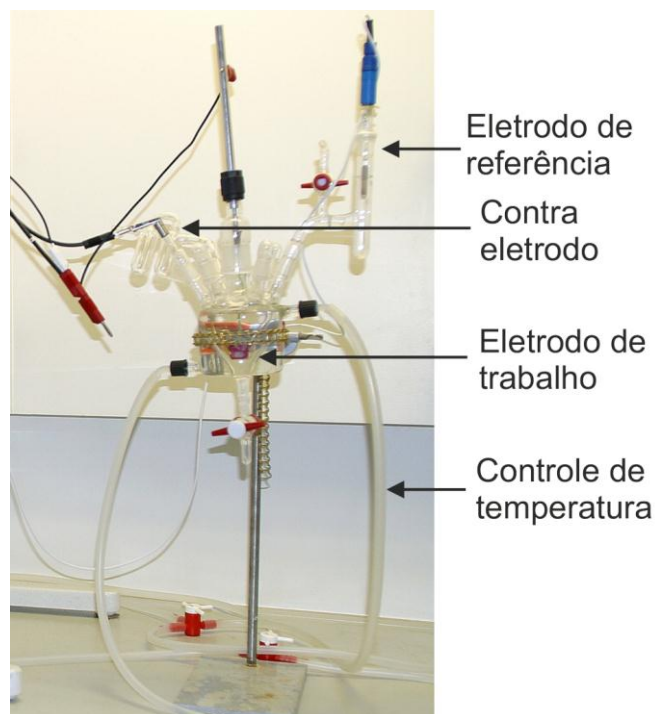


Figura 12. Célula eletroquímica com controle de temperatura. Os ensaios de corrosão foram realizados a $37 \pm 1^\circ\text{C}$, simulando a temperatura corporal.

3.2.2. Caracterização do filme de passivação das ligas ternárias através de XPS

As ligas de NiTi, NiTiCu e NiTiPd, foram selecionadas para análise da composição do óxido formado sobre a superfície através de XPS. A análise foi realizada após as amostras serem submetidas a testes de polarização. O sistema operacional utilizado foi o *Physical Electronics Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe*. Foi realizada a análise do perfil de profundidade através de erosão provocada por íons Ar^+ (*sputtering*) de energia de 2 keV, para determinar a variação da composição e da espessura do óxido das ligas à base de NiTi. Os ensaios de XPS foram realizados no Instituto Max-Planck para Pesquisa de Ferro (*Max-Planck-Institute für Eisenforschung*), Düsseldorf, Alemanha.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Resistência à corrosão da liga binária de NiTi

Com o objetivo de estabelecer um padrão de resistência à corrosão das ligas binárias de níquel titânio, ensaios eletroquímicos foram realizados inicialmente na liga binária, que

servirão como base comparativa para o comportamento eletroquímico das ligas ternárias e quaternárias.

A Figura 13 mostra o monitoramento do potencial de corrosão de uma amostra de NiTi durante os 90 minutos de imersão em solução de NaCl 0,9%. É possível verificar que o potencial aumenta de forma rápida nos primeiros minutos até atingir um valor estável. Esse comportamento sugere a formação espontânea de um filme de passivação na superfície da liga de NiTi na solução fisiológica testada.

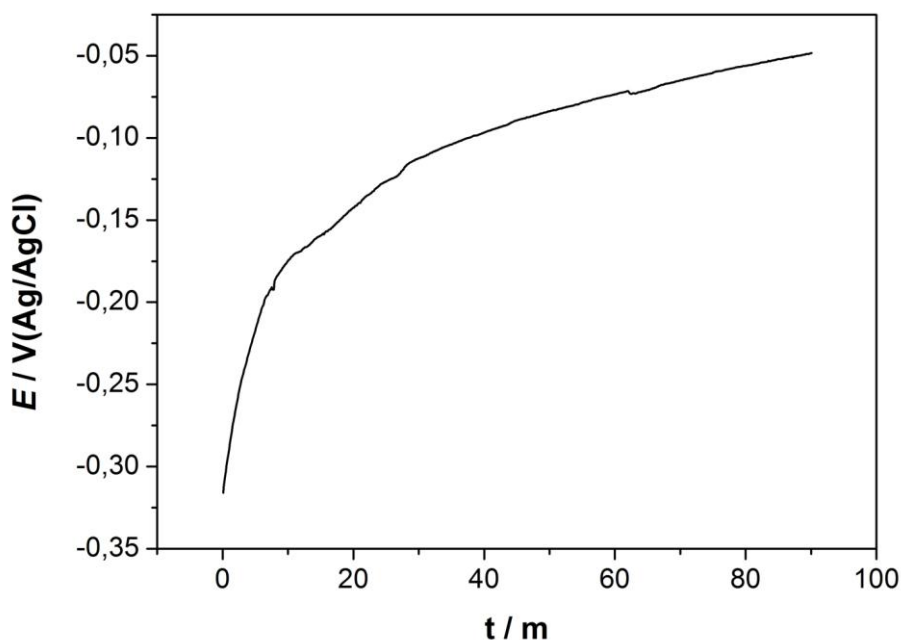


Figura 13. Evolução do potencial da liga de NiTi com o tempo imersão em solução fisiológica. Neste ensaio, o potencial variou de $-315 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ logo após a imersão, para $-48 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ após 90 minutos.

A curva de polarização do NiTi está representada na Figura 14. Tipicamente, a liga de NiTi possui uma ampla faixa de passivação até o potencial de pite (E_{pite}), no qual há ruptura do filme de passivação. O valor médio do potencial de pite é de aproximadamente $700 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Os valores individuais do E_{pite} foram de $720 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, $640 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $730 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

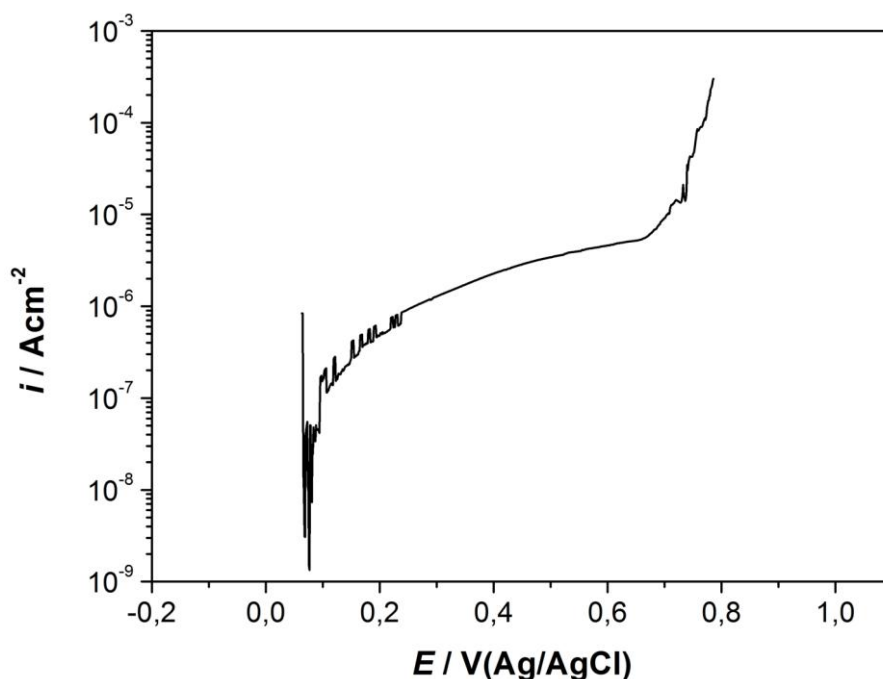


Figura 14. Curva de polarização para a liga binária de NiTi em meio de NaCl 0,9%.

3.3.2. Efeito da adição de um terceiro elemento à liga de NiTi

As curvas de polarização da liga binária de NiTi e das ligas ternárias estão representadas na Figura 15. A Tabela 3 mostra a média do E_{corr} após 90 minutos de imersão em NaCl e a média do E_{pite} , do delta E (ΔE) e corrente de passivação (i_{pass}) dos ensaios de polarização anódica para as liga binária de NiTi e para as ligas ternárias à base de NiTi. O E_{corr} da liga binária e das ligas ternárias apresentaram valores similares e próximos de 0. Apenas a liga contendo paládio apresentou um E_{corr} levemente mais positivo.

A resistência à corrosão das ligas ternárias foi inferior ao da liga binária. Isso pode ser verificado com a redução do potencial de pite quando Fe, Cu e Pd foram adicionados à liga (Figura 14, Tabela 3). A susceptibilidade à corrosão localizada de um filme de passivação pode ser determinada através da avaliação do ΔE , que representa a amplitude da faixa de passivação. Este valor pode ser obtido a partir da diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão (ΔE : $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$). O ΔE da liga binária de NiTi é 664 mV e diminui para as ligas ternárias, indicando que as ligas ternárias à base de NiTi tem uma menor estabilidade do óxido formado sobre suas superfícies.

A maior susceptibilidade à corrosão localizada é evidente para a liga de NiTiCu. Para esta liga, o valor de ΔE é quase 400 mV mais baixo que para a liga binária de NiTi. Baseado no ΔE , a resistência à corrosão localizada das ligas pesquisadas, cresce na seguinte ordem: NiTiCu < NiTiFe < NiTiPd < NiTi, indicando uma maior resistência à corrosão localizada da liga binária em relação às ligas ternárias.

O valor de i_{pass} apresentado na tabela 3 foi determinado a 200 mV_{Ag/AgCl}. Neste potencial, todas as ligas estavam passivas. A liga binária de NiTi apresentou um i_{pass} levemente inferior comparado às ligas ternárias.

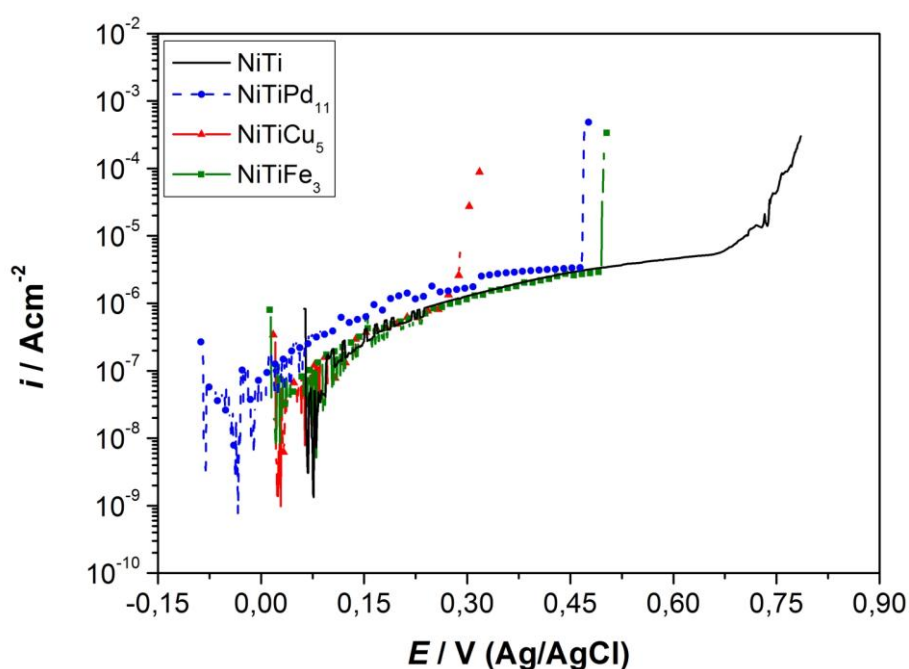


Figura 15. Curva de polarização para as ligas ternárias à base de NiTi e para a liga binária de NiTi realizadas em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 3. Média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} da liga binária e das ligas ternárias à base de NiTi. Os valores são referentes ao eletrodo de Ag/AgCl.

Liga	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} (μVcm^{-2})
NiTi	32	696	664	0,5
NiTiCu	12	292	280	0,6
NiTiFe	14	482	468	0,6
NiTiPd	-76	461	537	1

Uma análise qualitativa da impedância do NiTi e das ligas ternárias foi realizada. Os gráficos de impedância (Figura 16) revelam arcos capacitivos tanto para a liga de NiTi quanto para as ligas ternárias à base de NiTi. No entanto, os valores de impedância do óxido formado obtidos para a liga de Cu são significativamente menores que os valores obtidos para a liga de NiTi, NiTiFe e NiTiPd. Isso sugere a formação de um óxido de natureza menos protetora formado na superfície do NiTiCu. Esse resultado está de acordo com um estudo anterior, que comparou as ligas de NiTi e NiTiCu em solução de NaCl 0,9% e encontrou-se pites ocorrendo em potenciais mais baixos em presença de Cu (RONDELLI & VICENTINI, 2002). Há ainda, estudos *in vitro* sobre a citotoxicidade das ligas de NiTi e NiTiCu que revelam a menor biocompatibilidade da liga de NiTiCu. Na presença de NiTiCu houve mudanças mais significativas em culturas de células epiteliais (ES-SOUNI et al., 2001) e em cultura de fibroblasto (GIL et al. 2004 -b). Também já se demonstrou que os íons de Cu são mais ativos que os de Ni em saliva artificial. Depois da imersão de NiTiCu nesse meio por 120 dias, a dissolução do Cu foi duas vezes maior que a dissolução do Ni e 10 vezes maior que a dissolução do Ti (GIL & PLANNEL, 1999).

Estudos eletroquímicos anteriores realizado com ligas de NiTiFe₃ relataram que esta liga ternária apresenta uma ampla faixa de passivação, com E_{pite} acima de 1000 mV_{ecs} em solução de NaCl 0,9% (RONDELLI, 1996) e em solução de Hank (LI & ZHENG, 2006). A melhor resistência à corrosão comparada com o resultado aqui encontrado está, provavelmente, relacionada à melhor qualidade superfície das ligas testadas pelos autores. Estes realizaram o acabamento de superfície até obter uma superfície

espelhada, enquanto as amostras aqui testadas foram polidas mecanicamente com lixas até grau #500.

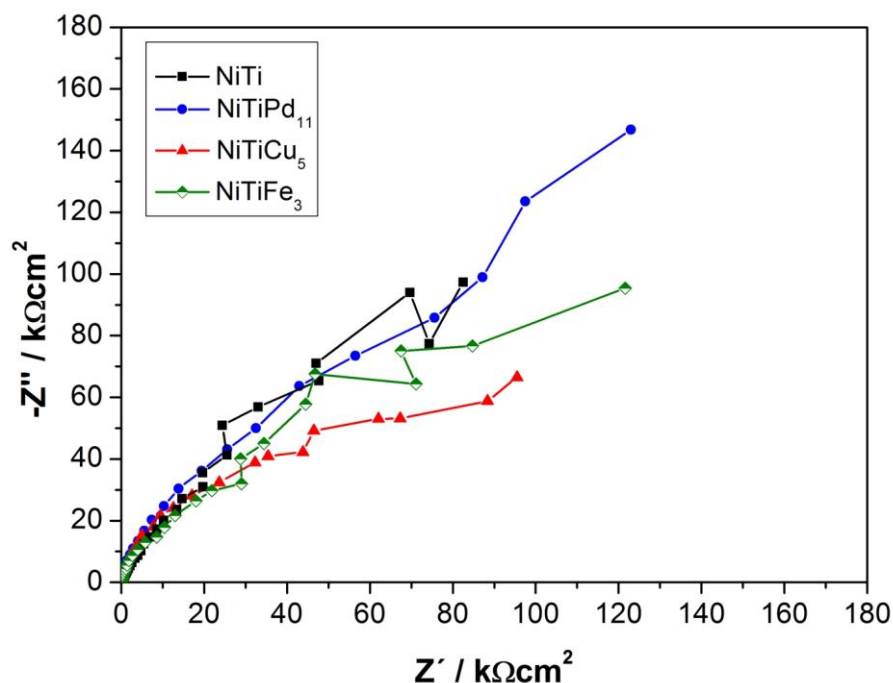


Figura 16. Diagrama de Nyquist para as ligas de NiTi, NiTiCu, NiTiFe e NiTiPd em NaCl 0,9%.

Para as polarizações potencioestáticas, a densidade de corrente foi obtida ao aplicar-se um potencial constante de 200 mV_{Ag/AgCl} por 30 min e a curva corrente versus tempo é mostrada na Figura 17. As ligas de NiTi e NiTiPd revelaram um rápido decréscimo da densidade de corrente de passivação. Esta se mantém estável a aproximadamente 0.3 μAcm⁻². Já a liga de NiTiCu apresentou um comportamento bastante diferente, uma vez que a densidade de corrente de passivação diminuiu até certo tempo e a partir de aproximadamente 170 s aumenta rapidamente. Este comportamento indica que, após a passivação inicial da liga NiTiCu, o rápido aumento da densidade de corrente de passivação é devido à formação e crescimento de pites estáveis. Isto confirma a baixa estabilidade do óxido formado sobre as ligas de NiTi contendo Cu. Um ponto a ser observado, é que nos testes de polarização potenciodinâmica, a média do E_{pite} foi de 292 mV_{Ag/AgCl}, mas os pites nos testes de polarização potencioestática ocorreram mesmo a 200 mV_{Ag/AgCl}. Provavelmente, um potencial constante de 200 mV_{Ag/AgCl} por uma duração de 30 min leva a uma maior chance de induzir pites na liga de NiTiCu. A baixa estabilidade do filme de passivação da liga de NiTiCu em soluções que simulem fluidos

corporais foi também descrita por OH et al. (2006), que encontraram um aumento da densidade de corrente da liga de NiTiCu em testes potencioestáticos a 0 mV_{ecs} em saliva artificial.

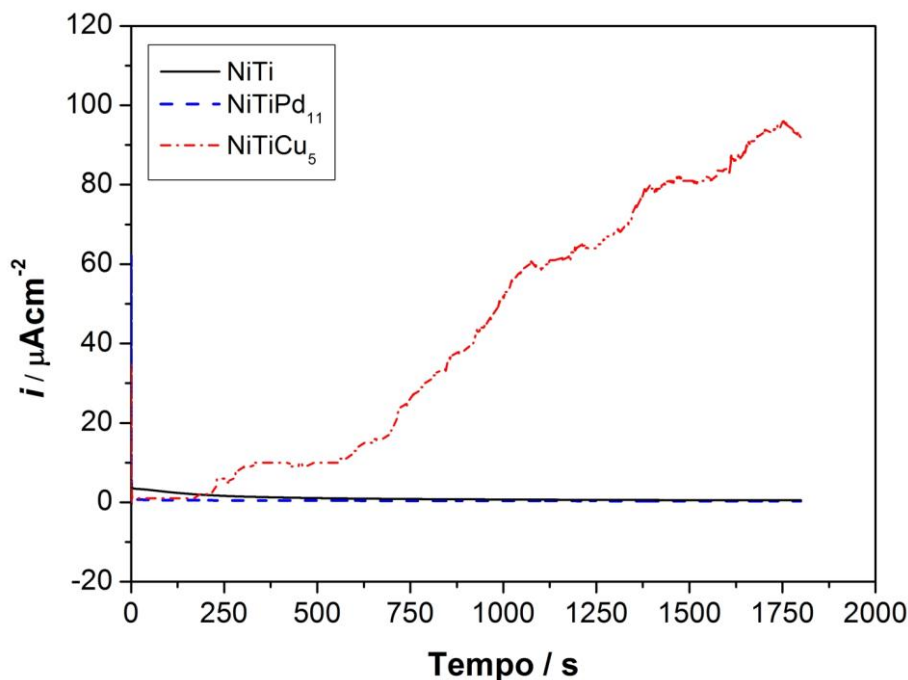


Figura 17. Polarização potencioestática a 200 mV_{Ag/AgCl} para o NiTi, NiTiPd e NiTiCu em eletrólito de NaCl 0,9%.

Para identificar as razões das diferenças observadas no comportamento eletroquímico, foi realizada a caracterização dos óxidos formados sobre as ligas de NiTi, NiTiPd e NiTiCu através de XPS. O espectro obtido para o NiTi é mostrado na Figura 18.

O espectro para o Ti2p aparece na forma de dubletos, que correspondem aos picos Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2}. Na superfície, os picos possuem energia de ligação de aproximadamente 459 e 465,0 eV para os picos de Ti 2p_{3/2} e Ti 2p_{1/2}, respectivamente, e sugerem que a superfície está coberta por TiO₂ (Ti⁺⁴). Esses valores estão de acordo com os valores de energia de ligação reportados na literatura para a formação de TiO₂: 458.8 – 459.6 eV para o pico de Ti 2p_{3/2} e 464.6-465.28 eV para Ti 2p_{1/2} (ERDEM et al. 2001; HEßING et al., 2004; CHU et al., 2009). Na superfície não há picos correspondentes ao Ti metálico (Ti⁰). Com o *sputtering*, o espectro obtido em camadas mais profundas revela a transição do TiO₂ para o Ti⁰. Há também a formação de óxidos intermediários, como Ti₂O₃ e TiO (Ti⁺³ e Ti⁺). Baseado na distribuição do

espectro Ti2p, pode-se observar que a espessura da camada de óxido formado sobre a superfície é de 3-4 nm. A Figura 18.b mostra o espectro de Ni obtido para a superfície e as subsuperfícies. A ausência de um sinal de Ni na superfície revela que a superfície é desprovida de Ni. No entanto a partir da profundidade de 0.5 nm, o pico de Ni2p3/2 pode ser identificado apresentando uma energia de ligação de 853.1 eV, o que mostra a presença de Ni metálico no filme de TiO₂.

A Figura 19 mostra o espectro de XPS obtido para a liga de NiTiPd. Basicamente, o espectro de Ti2p mostra que a camada mais externa do óxido é formada predominantemente por TiO₂. Nas subcamadas há a presença de óxidos intermediários, assim como observado para a liga binária de NiTi. Além disso, a presença de Ni metálico ocorreu com o *sputtering*, sendo o Ni⁰ ausente na camada mais externa do filme. O espectro para o Pd3d obtido nas regiões de superfície e subsuperfícies está representado na Figura 19.c. A energia de ligação para os picos de Pd 3d5/2 e Pd 3d3/2 estão localizadas em aproximadamente 336.3 e 341.6 eV, respectivamente, e são atribuídas à presença de Pd metálico. Pode-se também notar que a intensidade do espectro de Pd3d aumenta significativamente nas regiões de subsuperfície (até a profundidade de 2,5 nm), o que indica certa concentração de Pd metálico dentre a camada de TiO₂. Além disso, o XPS da liga de NiTiPd após polarização revela que a espessura do óxido é de aproximadamente 2-3 nm.

O espectro de Cu2p (Figura 20) mostra a presença de cobre metálico dentre o filme predominante de TiO₂. Assim como para as ligas de NiTi e NiTiPd, a camada mais externa do óxido é formada, predominantemente, por dióxido de titânio. Com o *sputtering* é possível observar que a concentração de cobre metálico, assim como a concentração de titânio e níquel metálico, aumentam nas regiões de subsuperfície. A energia de ligação para o Cu⁰ é de 932,8 eV. Valor semelhante, de 932,3 eV, foi também relatado na literatura para o cobre metálico (MALUF et al. 2004). A espessura do óxido de Ti é de aproximadamente 2-3 nm.

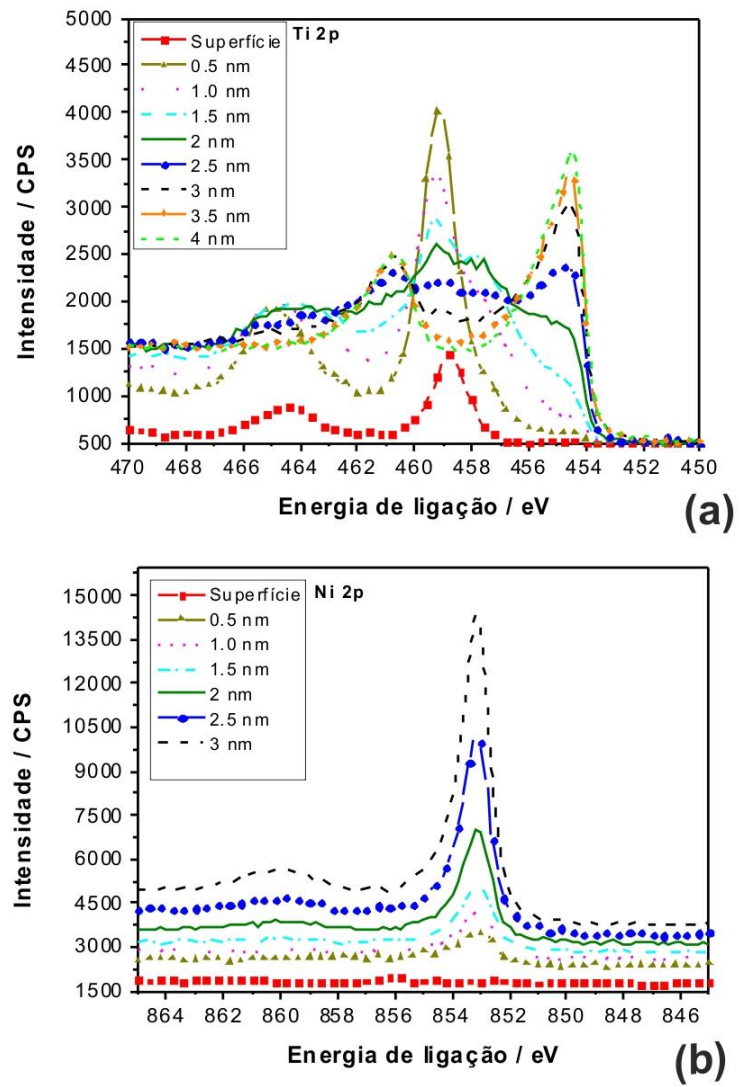


Figura 18. Espectro de XPS para a liga de NiTi. **(a)** Espectro de Ti 2p, **(b)** espectro de Ni 2p.

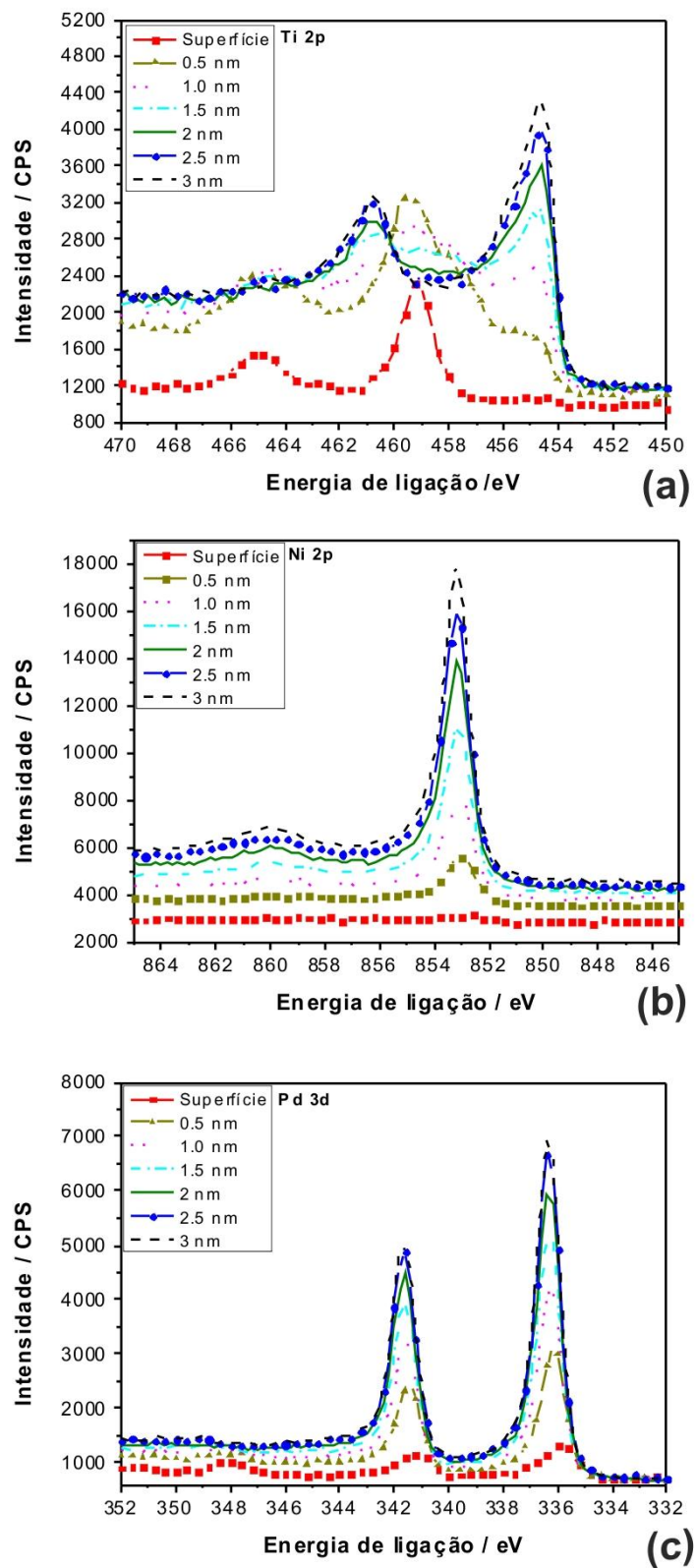


Figura 19. Espectro de XPS para a liga de NiTiPd. **(a)** Espectro de Ti 2p, **(b)** espectro de Ni 2p, **(c)** espectro de Pd 3d.

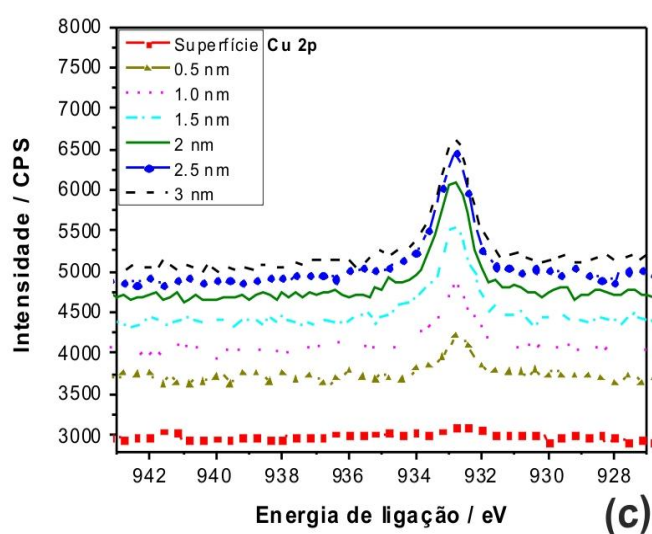
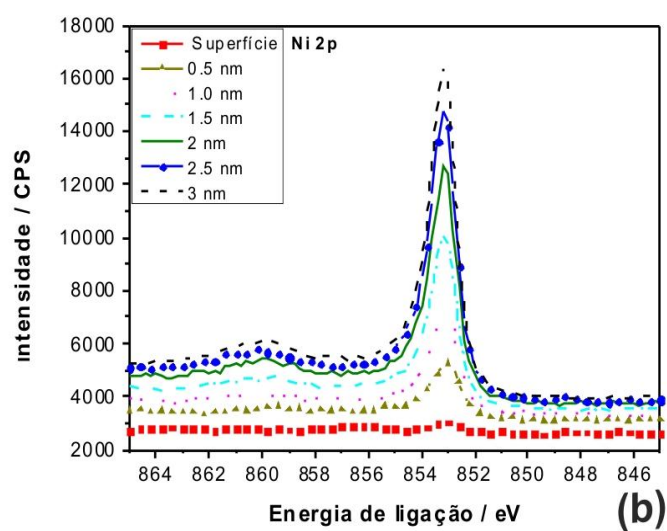
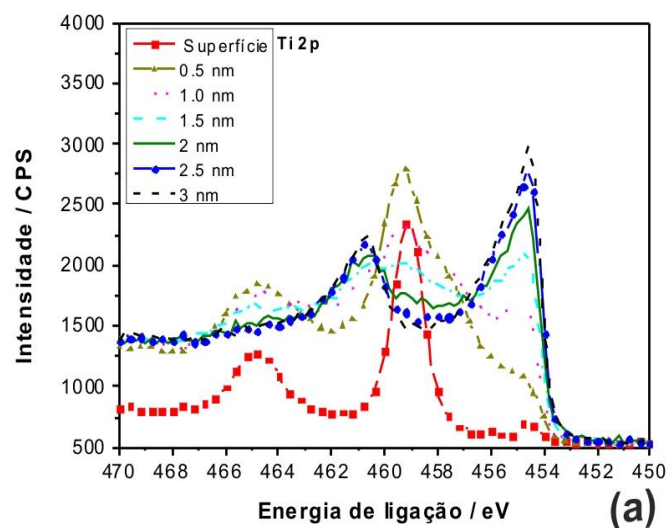


Figura 20. Espectro de XPS para a liga de NiTiCu. **(a)** Espectro de Ti 2p, **(b)** espectro de Ni 2p, **(c)** espectro de Cu 2p.

3.3.3. Efeito da adição de um quarto elemento à liga de NiTi

As curvas de polarização das ligas quaternárias à base de NiTi realizadas em solução fisiológica de NaCl 0,9% (Figura 21) revelam que a adição de outros elementos à liga binária de NiTi reduz a sua resistência à corrosão. Como pode ser visto na Tabela 4, o E_{corr} não varia de forma significativa entre a liga de NiTi e as ligas quaternárias de NiTi, permanecendo num valor próximo de zero. No entanto há a redução do valor de E_{pite} e ΔE para as ligas quaternárias. Pode-se também observar, que os dois valores (E_{pite} e ΔE) se aproximam bastante, uma vez que o E_{corr} das ligas foi próximo de zero. Esta queda nos valores de E_{pite} e E_{corr} indica uma maior susceptibilidade à corrosão localizada das ligas quaternárias se comparadas à liga de NiTi. Para a liga de NiTiCuCr a menor resistência à corrosão localizada é bastante significativa, uma vez que esta liga apresenta ΔE de valor aproximadamente 350 mV mais baixo que a liga binária.

O valor de i_{pass} apresentado na Tabela 4 foi determinado a 200 mV_{Ag/AgCl}. Neste potencial, todas as ligas testadas estavam passivas. A liga quaternária de NiTiCuCr, apesar do baixo valor de E_{pite} , apresentou um i_{pass} levemente inferior comparado às ligas de NiTiCuCo e NiTiCuV e de valor semelhante ao da liga binária de NiTi.

Baseado nos valores de ΔE , pode-se estabelecer uma sequência de susceptibilidade à corrosão localizada da liga binária de NiTi e das ligas quaternárias à base de NiTi, que cresce na seguinte ordem: NiTiCuCr < NiTiCuV < NiTiCuFe < NiTiCuCo < NiTi.

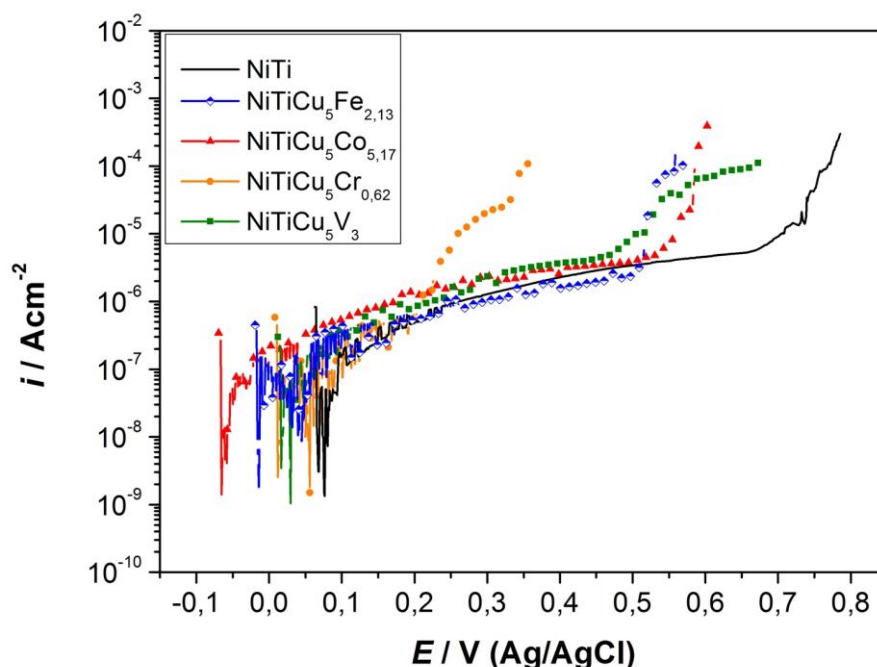


Figura 21. Curvas de polarização anódica para a liga binária de NiTi e para as ligas quaternárias à base de NiTi.

Tabela 4. Média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} da liga binária e das ligas quaternárias à base de NiTi. Os valores são referentes ao eletrodo de Ag/AgCl.

Liga	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} (μVcm^{-2})
NiTi	32	696	664	0,5
NiTiCuCo	-6	532	538	1,2
NiTiCuCr	-22	296	318	0,5
NiTiCuV	-5	454	459	1
NiTiCuFe	-10	512	522	0,5

Os ensaios de impedância eletroquímica realizados em solução de NaCl a 0,9% revelam arcos capacitivos com formato e valores aproximados, para a liga de NiTi, NiTiCuCo e NiTiCuFe (Figura 22). Para a liga contendo V, há a formação de um arco um pouco menor, mas com a mesma tendência das outras ligas quaternárias. Uma menor resistência à polarização é percebida, no entanto, para as ligas com Cr, para as quais a

tendência do arco é de fechar em um valor de R_p inferior ao das outras ligas quaternárias.

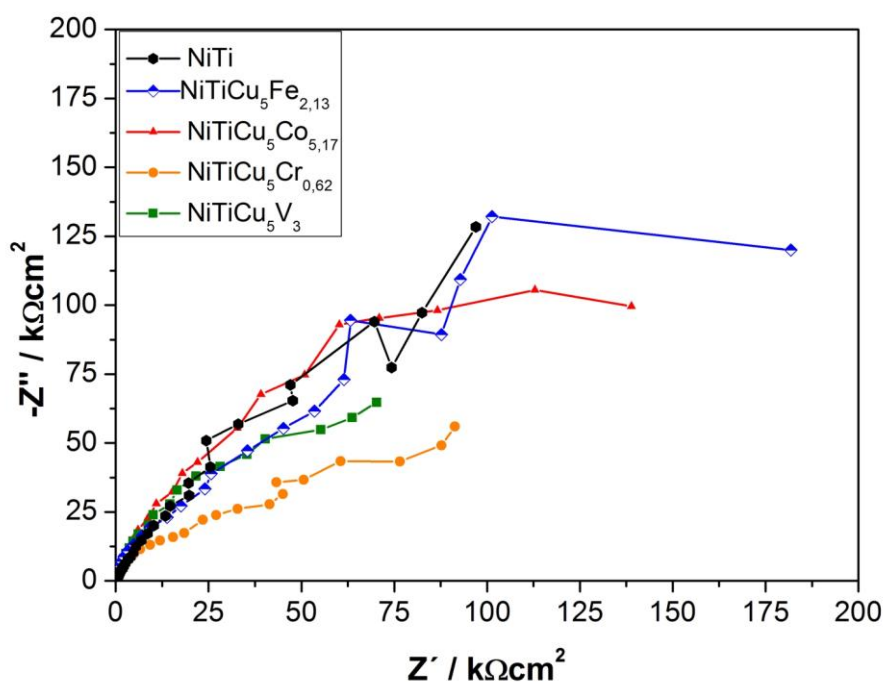


Figura 22. EIS para a liga binária de NiTi e para as ligas quaternárias à base de NiTi em solução de NaCl 0,9%.

A queda da resistência à corrosão localizada para a liga quaternária de NiTiCuCr encontra suporte na literatura. Um estudo anterior relata que potencial de pite da liga de Ni_{45,1}Ti_{49,6}Cu_{4,97}Cr_{0,29} é 200 mV mais baixo que da liga binária de NiTi em meio de NaCl 0,9% (IIJIMA et al., 1998). O mesmo trabalho não encontrou diferença significativa na resistência à corrosão do NiTi e NiTiCr. Desta forma, a maior susceptibilidade à corrosão localizada pode ser atribuída à adição de cobre na liga.

O efeito da adição de Co na resistência à corrosão localizada do NiTi foi avaliado por SHIFF et al. (2002). A liga de NiTiCo apresentou E_{corr} mais negativo se comparado à liga binária de NiTi, o que indicaria menor estabilidade do filme de passivação formando sobre a liga contendo Co. Já os valores de resistência à polarização do NiTiCo foram maiores que as da liga de NiTi para as soluções de saliva artificial e menores para as soluções fluoretadas, indicando uma resistência à corrosão melhor, mas pouco significativa, da liga de NiTiCo na presença de saliva artificial. Em presença de flúor, no entanto, a liga binária de NiTi apresentaria melhor comportamento frente à

corrosão. Os valores de densidade de corrente de passivação confirmam esta tendência, já que foram suavemente menores para a liga de NiTiCo em saliva artificial, e menores para a liga de NiTi em soluções contendo flúor. A comparação entre o comportamento eletroquímico da liga de NiTi e liga de NiTiCo também foi realizada em saliva artificial com diferentes valores de pH (WANG & ZHENG, 2008). Testes potencioestáticos e potenciodinâmicos revelaram uma resistência à corrosão bem próxima das ligas de NiTi e NiTiCo. Os resultados obtidos nesta tese mostram uma queda do ΔE de 126 mV para a liga de NiTiCuCo, se comparada à liga binária de NiTi. Como visto anteriormente com as ligas ternárias, a adição de Cu resultou em uma queda significativa do ΔE . Desta forma, deve-se considerar que esta queda no ΔE da liga de NiTiCuCo pode estar relacionada à presença de Cu.

Comparando-se as curvas de polarização das ligas quaternárias com a liga de NiTiCu₅ (Figura 23, Tabela 5), é possível verificar o efeito da adição de V, Cr, Fe e Co na liga ternária de NiTiCu₅, uma vez que as ligas quaternárias analisadas possuem 5 at.% de cobre em sua composição.

A adição de 0,62 at.% Cr não altera, de forma significativa, a resistência à corrosão da liga de NiTiCu. A adição de Cr aumentou o ΔE em menos de 40 mV. Diferentemente, quando Fe, V ou Co estiveram presentes na liga, o potencial de pite aumenta consideravelmente. Enquanto para a liga de NiTiCu₅ a média do ΔE é de 280 mV_(Ag/AgCl), para as ligas de NiTiCuFe, NiTiCuV e NiTiCuCo a média do ΔE varia entre 459 e 538 mV.

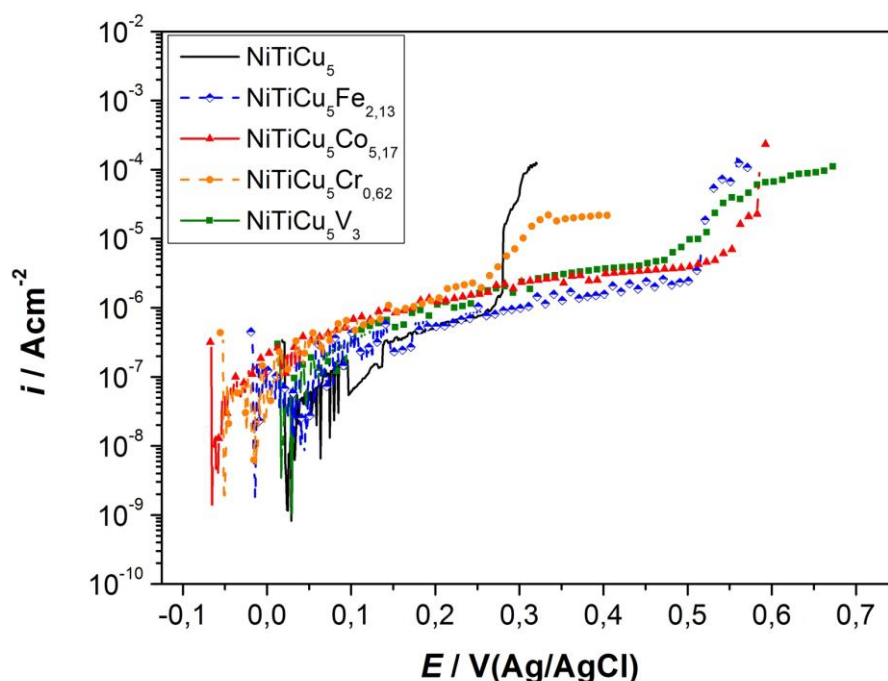


Figura 23. Curvas de polarização anódica para as ligas de NiTiCu₅ e para as ligas quaternárias de NiTiCu₅X (X=V, Fe, Co e Cr) realizadas em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 5. Comparação da média dos valores de E_{corr} , E_{pite} , ΔE e i_{pass} NiTiCu₅ e para as ligas quaternárias de NiTiCu₅X (X=V, Fe, Co e Cr). Os valores dos potenciais são relativos ao eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Liga	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} (μAcm^{-2})
NiTiCu	12	292	280	0,6
NiTiCuCo	-6	532	538	1,2
NiTiCuCr	-22	296	318	0,5
NiTiCuV	-5	454	459	1
NiTiCuFe	-10	512	522	0,5

A boa reputação da liga de NiTi como biomaterial está, dentre outros fatores, relacionada à boa resistência à corrosão apresentada pela liga. A resistência à corrosão do NiTi ocorre devido à formação de um filme de passivação protetor constituído, principalmente, de TiO₂. Alguns autores reportam a presença de vestígios de óxido de Ni ou Ni metálico entre o filme de TiO₂ (HEßING et al. 2004). Os resultados do XPS

realizado para esta pesquisa mostraram um filme de TiO_2 livre de Ni na liga binária de NiTi, com o Ni aparecendo apenas nas subcamadas do óxido.

A maior susceptibilidade à corrosão localizada das ligas ternárias pode ser explicada pela presença de elementos metálicos ternários dentro o óxido de passivação (KASSAB et al., 2012) . Apesar da formação predominante de óxido de titânio nas ligas à base de NiTi, a análise de XPS confirmou a presença de Pd e Cu metálico no filme formado sobre a superfície de NiTiPd e NiTiCu, respectivamente. Além disso, a espessura do óxido formado sobre a superfície da liga binária de NiTi foi ligeiramente maior do que o óxido formado sobre as superfícies das ligas ternárias de NiTiPd e NiTiCu. Para as ligas ternárias e quaternárias, há relatos na literatura na presença de elementos metálicos no óxido de passivação formado sobre a liga. IJIMA et al. (1998) analisaram a superfície da liga quaternária de NiTiCuCr e relataram a presença de cobre metálico na interface metal óxido em solução de NaCl 0,9%. ZHENG et al. (2008) verificaram que para a liga de NiTiCuCr há a presença de cobre metálico nas subcamadas do óxido. A presença de Co metálico nas subcamadas do filme de TiO_2 foi verificada em um estudo anterior, com análise de XPS para a liga ternária de NiTiCo (WANG & ZHENG. 2008).

3.4. Conclusões

O presente estudo investigou a influência da adição de elementos ternários e quaternários na resistência à corrosão das ligas de NiTi. Para as ligas ternárias, a adição de Pd, Fe e Cu provocou a redução no ΔE nas curvas de polarização, efeito ainda mais evidente para a liga de NiTiCu. Dentre as ligas ternárias estudadas, a resistência à corrosão localizada aumentou na seguinte ordem: NiTiCu < NiTiFe < NiTiPd < NiTi.

Além da polarização potenciodinâmica, testes potencioestáticos e medidas de impedância foram realizados para avaliar a resistência à corrosão das ligas ternárias à base de NiTi. Polarizações potencioestáticas a 200 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ por 30 minutos induziram a corrosão localizada na liga de NiTiCu. As ligas de NiTi e NiTiPd, em contrapartida, apresentaram correntes baixas e estáveis a 200 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. As medidas de impedância revelam a menor resistência do óxido formado sobre a superfície do NiTiCu, se comparado com as ligas de NiTi, NiTiPd e NiTiFe. Isso confirma a baixa estabilidade do óxido de passivação formado sobre a superfície da liga contendo Cu.

Os espectros de XPS mostram a formação de um óxido sobre a superfície do NiTi contendo predominantemente TiO_2 . As ligas de NiTiPd e NiTiCu apresentaram Pd e Cu metálicos distribuídos no filme de TiO_2 .

As ligas de NiTiCu, em função da menor resistência à corrosão apresentada, apresentam um potencial problema para aplicações sob a forma de biomateriais que estarão por um longo tempo ou mesmo permanentemente em contato com fluidos corporais. Como exemplos de dispositivos para aplicações biomédicas em que a liga de NiTiCu seria contraindicada pode-se citar de stents ou implantes.

Para as ligas quaternárias, os valores de ΔE obtidos a partir das polarizações anódicas em solução de NaCl 0,9% mostram que a resistência à corrosão localizada das ligas quaternárias à base de NiTi é inferior a da liga binária de NiTi. A resistência à corrosão localizada cresce na seguinte sequência: $\text{NiTiCuCr} < \text{NiTiCuV} < \text{NiTiCuFe} < \text{NiTiCuCo} < \text{NiTi}$. Os testes de impedância confirmam a menor estabilidade do filme de passivação formado sobre a liga de NiTiCuCr, uma vez que esta liga apresenta menores valores de impedância.

Comparando-se o ΔE da liga de, verifica-se que a adição de um quarto elemento aumenta a resistência à corrosão localizada da liga de NiTiCu₅.

3.4. A. Conclusions

The present study ascertains the influence of the addition of ternary and quaternary elements on the corrosion behaviour of NiTi binary alloys. For ternary alloys, polarization behaviour revealed that the ΔE decreased as an effect of addition of ternary element and the localized corrosion resistance of the studied alloys increases in the following order: $\text{NiTiCu} < \text{NiTiFe} < \text{NiTiPd} < \text{NiTi}$.

Potentiostatic test at $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ for 30 min induced localised corrosion on the NiTiCu alloy. On the other hand, NiTiPd and the binary NiTi presented lower and stable passive current values. EIS measurements revealed a lower resistance for the oxide formed on NiTiCu as compared with NiTi and NiTiPd alloys. This confirms the poor stability of the passive layer formed on the NiTiCu surface.

The XPS sputter profiles show the main formation of TiO_2 on NiTi surface. NiTiPd and NiTiCu alloys exhibited metallic Pd and Cu distributed within TiO_2 layer.

Due to their lower corrosion resistance, NiTiCu alloys applications as biomaterials could be a potential problem. This is especially true for NiTi devices that will be in contact with body fluid environments for a long period of time, or permanently, such as stents or implants.

Regarding the quaternary alloys, ΔE obtained from polarization curves revealed that localised corrosion resistance of quaternary alloys is inferior to the binary NiTi alloy. Localized corrosion resistance of the studied alloys increases in the following order: $\text{NiTiCuCr} < \text{NiTiCuV} < \text{NiTiCuFe} < \text{NiTiCuCo} < \text{NiTi}$. EIS measurements confirm a lower resistance for the oxide formed on NiTiCuCr, since this alloy presented lower impedance values.

Comparing ΔE values obtained from NiTiCu₅ and from the quaternaries alloys NiTiCu₅X (X=V, Fe, Co e Cr), it is possible to observe that adding a fourth element increases the corrosion resistance of the NiTiCu₅ alloy.

4. POLIMENTO ELETROQUÍMICO DOS STENTS TÊXTEIS

4.1. Materiais

Para essa parte da pesquisa foram utilizados stents têxteis fabricados no *Institut für Textiltechnik (ITA)* da universidade *Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH Aachen)*, Aachen, Alemanha. Para o trançamento do stent foram utilizados fios superelásticos de ligas binárias de NiTi. Os fios apresentavam uma superfície com a presença de óxido termicamente formado durante o tratamento térmico e foram adquiridos pela empresa *Fort Wayne Metals Ireland Ltd. (Castlebar, Irlanda)*. Para a usinagem dos stents, os fios foram trançados no entorno de um núcleo de aço, resultando em uma stent com ângulos constantes de 45°. Antes de serem removidos do núcleo, os stents foram submetidos a um tratamento térmico a 450°C durante 20 minutos, para conferir memória de forma sob a forma de stent. Foram utilizados os seguintes stents

- diâmetro externo de 3 mm, fios com diâmetro de 0,1 mm, com 16 fios.
- diâmetro externo de 3 mm, fios com diâmetro de 0,1 mm, com 48 fios.
- diâmetro externo de 3mm, fios com diâmetro de 0,05 mm, com 48 fios.

4.2. Metodologia

Desenho e construção do dispositivo para o polimento eletroquímico do stent

Com o objetivo de facilitar o manuseio do stent durante o polimento eletroquímico e garantir que os parâmetros utilizados para o polimento sejam reproduzíveis, uma célula eletrolítica foi construída (Figura 24). Essa célula é constituída por um recipiente de 600 ml, um catodo circular de níquel e um suporte para fixar o stent. A célula eletroquímica possui parede dupla para permitir o controle de temperatura do eletrólito. O suporte para o stent (Figura 24.b) contém uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE) e uma haste de vidro, que funcionam para fixar e centralizar o stent. Tanto o PTFE quanto o vidro são materiais não condutores. Um adaptador de alumínio, conectado ao stent, proporciona o contato elétrico necessário. Este adaptador não entra em contato com o eletrólito. A placa de níquel (de espessura de 1 mm), utilizada como catodo, foi confeccionada de forma circular e fixada a suportes. Dessa forma, o suporte para o stent de PTFE pode ser

encaixado no suporte para o catodo de níquel. As peças do dispositivo apresentam simetria rotacional, de modo que as distâncias entre o stent e o catodo sejam mantidas constantes e o stent permaneça no centro do dispositivo para o polimento eletroquímico. Além disso, o dispositivo permite que o stent seja comprimido. A compressão do stent tem por objetivo expor as áreas de entrelaçamento do stent têxtil, a fim de permitir que o eletrólito entre em contato com todo o stent.

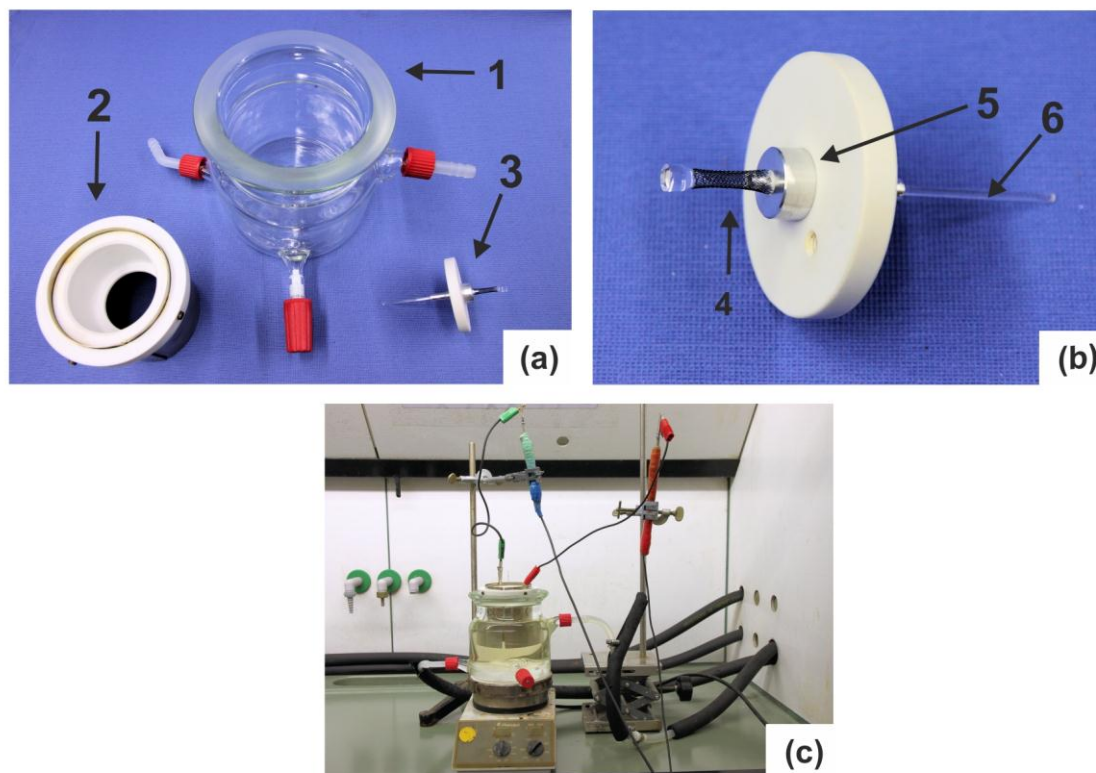


Figura 24. (a) Dispositivo criado para polimento dos stents têxteis (1) célula eletroquímica com parede dupla, (2) catodo de Ni e (3) suporte para o stent de PTFE. (b) Suporte para o stent em detalhes: (4) stent, (5) adaptador metálico e (6) haste de vidro. (c) Célula eletroquímica completa para o polimento eletroquímico.

Parâmetros utilizados para o polimento eletroquímico

O polimento eletroquímico dos stents têxteis foi conduzido em solução de ácido acético a 79 vol. -% e ácido perclórico 21 vol.-%. A temperatura do eletrólito foi mantida a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e um potencial de 10 V foi aplicado. Um estudo prévio demonstrou que estes parâmetros geram bons resultados para o polimento eletroquímico de NiTi em sua forma austenita (POHL et al. 2002). Para o dispositivo de dois eletrodos, o stent de NiTi foi o eletrodo de trabalho e o Ni, o contra-eletrodo. Adicionalmente, utilizou-se um

agitador magnético. Para amostras selecionadas, reduziu-se a temperatura para $10 \pm 1^\circ\text{C}$ para testar melhor controle da taxa de dissolução em temperaturas mais baixas. Outra variável testada foi o stent sem compressão ou em seu estado comprimido. O tempo do polimento eletroquímico variou de 15 a 120 s. Depois do polimento, os stents foram lavados com água destilada, limpos ultrasonicamente em álcool etílico e secos.

Análise da superfície

A superfície das amostras dos stents foi analisada através de MEV (Leo1530VP). Os stents têxteis foram examinados nas condições de como recebido e após polimento eletroquímico. Depois da análise por MEV, fios unitários foram removidos do stent e submetidos à análise por microscopia confocal a laser, para uma análise da rugosidade da superfície do stent polida e não polida.

Avaliação da resistência à corrosão dos stents têxteis

Experimentos eletroquímicos foram realizados com o objetivo de comparar a resistência à corrosão dos stents como recebidos e depois do polimento eletroquímico. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para os testes, com Ag/AgCl (3 M KCl) e ouro como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Como eletrólito, foi utilizada solução de NaCl 0,9%, que foi mantida a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ para simular a temperatura corporal. Esta célula foi conectada a um potenciostato (Ivium Technologies IviumStat XR). Antes da realização dos experimentos eletroquímicos, os eletrodos de trabalho foram imersos por 90 minutos para a estabilização do potencial de corrosão. A resistência à corrosão foi, em seguida, estudada através de polarização potenciodinâmica através da varredura do potencial de -100 mV a 1 V, com uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} . Devido à geometria complexa dos stents trançados, os testes de corrosão foram realizados com o stent e com fios individuais retirados do stent. Com o objetivo de igualar a área dos stents, foi definido um comprimento de 1 cm para colocar sob imersão, em contato com o eletrólito.

4.3. Resultados e Discussão

Stents com 16 fios

Os primeiros polimentos eletroquímicos foram realizados com stents de NiTi com 16 fios. Ensaios foram realizados variando o tempo de 15 a 120 segundos. A Figura 25 ilustra as amostras de stents têxteis com 16 fios como recebido e depois do polimento eletroquímico. O stent como recebido apresentou sua superfície coberta por um óxido preto. Esse óxido foi, provavelmente, formado durante o tratamento térmico de recozimento. O polimento eletroquímico removeu essa camada de óxido, levando a uma superfície polida e brilhante.

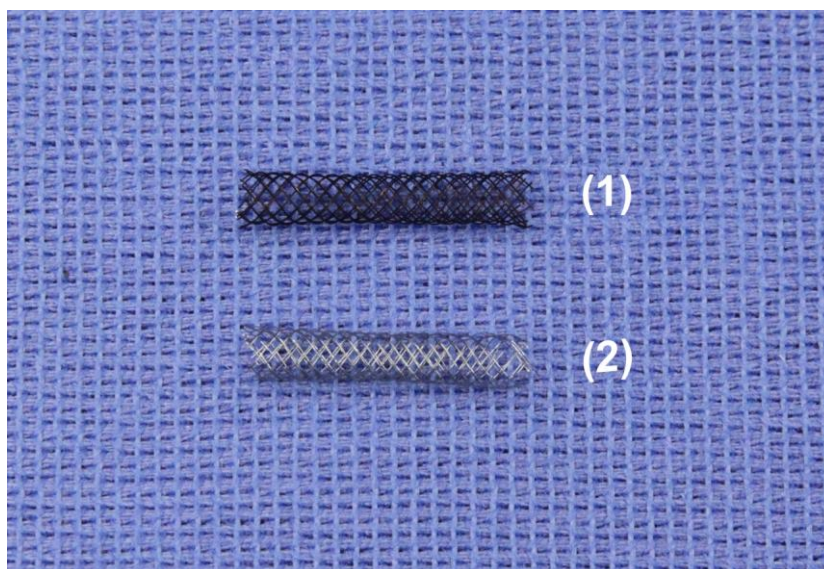


Figura 25. Fotografia do stent têxtil (1) como recebido e (2) após polimento eletroquímico.

As superfícies dos stents foram analisadas por MEV (Figura 26). O stent sem polimento apresenta irregularidades em sua superfície, provavelmente decorrentes do processo de fabricação do material e da manufatura do stent. Estudos anteriores demonstraram que o processo de fabricação do stent geralmente resulta na incorporação de defeitos como a presença de TiC, de arestas e poros (FROTSCHER et al., 2008 - a, b). O MEV do stent como recebido revela a necessidade de um tratamento de superfície que promova uma superfície de melhor qualidade. A variação da qualidade do polimento eletroquímico com o tempo está apresentada na Figura 26 de b - i. A partir do menor tempo de polimento (15 segundos) já se inicia a remoção do óxido preto e macroscopicamente o

stent apresenta a superfície brilhante característica de uma superfície polida. No entanto, através do MEV, é possível verificar que o óxido termicamente formado não foi ainda totalmente removido. O mesmo acontece para as amostras polidas por 30, 45 e 60 s. Ao aumentar o tempo de polimento para 75 e 90 s, percebe-se uma qualidade de superfície superior ao do stent como recebido, com considerável remoção do óxido e uma superfície mais lisa. Se o tempo de polimento continuar a aumentar, provoca-se uma dissolução excessiva do stent e verifica-se a perda de material (que não é homogênea) e a presença de pites. Desta forma, nota-se que, para os parâmetros de polimento eletroquímico testados, o tempo que resultou em melhor qualidade de superfície foi entre 75 e 90s.

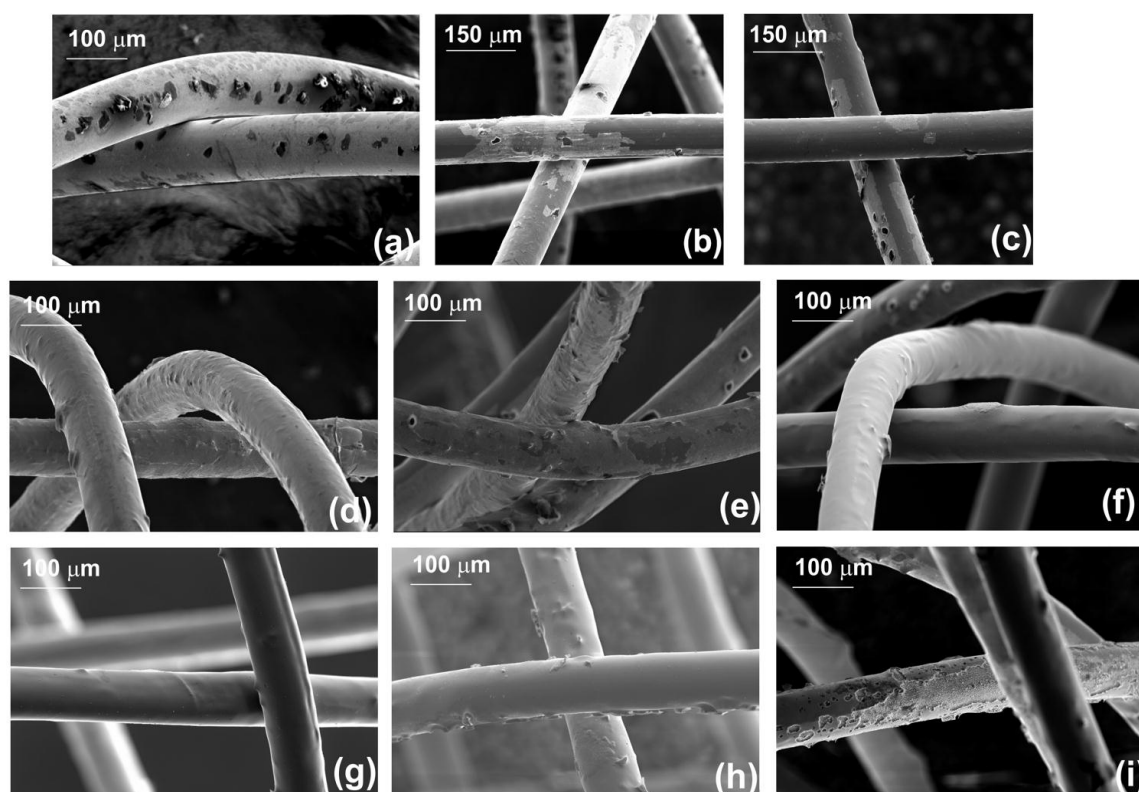


Figura 26. MEV dos stents têxteis com 16 fios **(a)** como recebidos. Após polimento eletroquímico de **(b)** 15 s, **(c)** 30 s, **(d)** 45 s, **(e)** 60 s, **(f)** 75 s, **(g)** 90 s, **(h)** 105 s e **(i)** 120 s.

Para fazer uma análise qualitativa da rugosidade de superfície do stent polido e não polido, foi realizada microscopia confocal a laser. Em função da geometria do stent, não foi possível realizar a microscopia com este dispositivo. Desta forma, após o polimento, fios unitários foram removidos dos stents. Os resultados da microscopia confocal a laser

do fio de um stent não polido e após 60 s de polimento eletroquímico (Figura 27) mostram uma superfície mais rugosa do fio sem polimento, e uma superfície mais lisa após o polimento. Esse resultado indica uma redução na rugosidade de superfície após o polimento, melhorando a qualidade da mesma. Uma análise quantitativa desta microscopia não foi realizada em função da superfície arredondada dos fios, enquanto a condição ideal seria a de uma superfície plana. Além disso, o processo de remoção do fio do stent poderia levar a ranhuras no fio, e o valor da rugosidade de superfície poderia ser alterado. Desta forma, priorizou-se uma análise qualitativa e comparativa da superfície dos fios removidos dos stents.

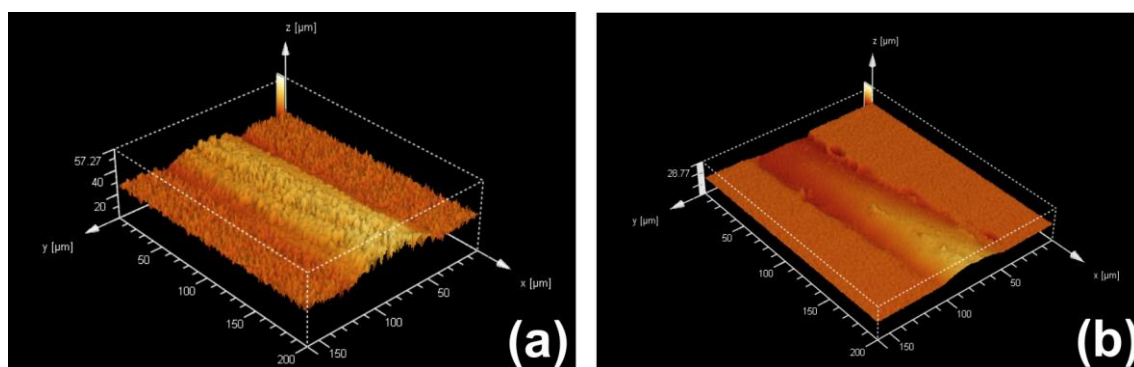


Figura 27. Microscopia confocal a laser, stent com 16 fios, aumento de 100 x. **(a)** Fio de um stent como recebido. **(b)** Fio de um stent após 75 s de polimento eletroquímico.

Stents com 48 fios

A partir dos resultados obtidos com os stents de 16 fios, foi dada continuidade ao estudo sobre polimento eletroquímico dos stents têxteis com stents de 48 fios, com diâmetro dos fios de 0,01 mm. A análise por MEV dos stents que não foram polidos revela a presença de defeitos de superfície, como inclusões de carbeto de titânio (TiC) e ranhuras ao longo do fio, decorrentes do processo de produção do material (Figura 28). Tais irregularidades presentes na superfície do stent revelam a necessidade de um tratamento de superfície, como o polimento eletroquímico, para obter uma melhor uniformidade e qualidade de superfície.

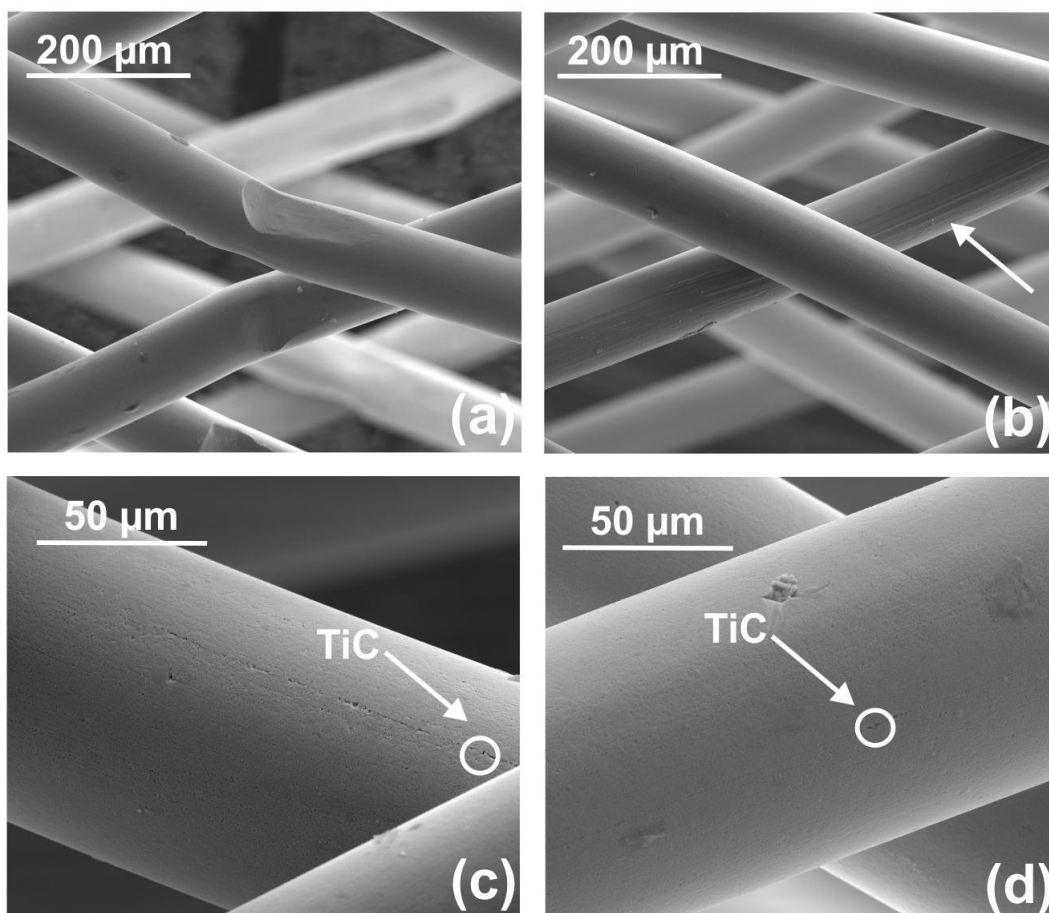


Figura 28. Microscopia eletrônica. Stent têxtil como recebido, mostrando irregularidades em sua superfície: **(a)** defeito provavelmente resultante do atrito das áreas sobrepostas do fio durante o processamento dos stents, **(b)** ranhuras na superfície decorrentes do processo de fabricação do stent **(c)** a seta indica uma partícula de TiC posicionada dentre as ranhuras longitudinais resultantes da laminação a frio, **(d)** a seta indica uma partícula de TiC.

Após o polimento utilizando os mesmos parâmetros anteriores, os stents foram avaliados por microscopia eletrônica. A análise de superfície de acordo com diferentes tempos de polimento eletroquímico pode ser vista na Figura 29. É possível verificar que, de 15 a 60 s, não houve remoção completa do óxido preexistente (crescido através do tratamento térmico). A melhor condição de superfície ocorreu para um polimento entre 75 e 90 s. Entretanto, em alguns casos, foi verificado que o óxido não foi completamente removido mesmo para este intervalo de tempo. Entre 105 e 120 s, o polimento eletroquímico levou à formação de pites na superfície do stent, sendo, dessa forma, considerado um tempo excessivo. O polimento eletroquímico, para estes

parâmetros utilizados, não foi considerado uniforme. Após o polimento, foram verificadas superfícies lisas, mas também a presença de óxidos, mesmo a 75 e 90 s.

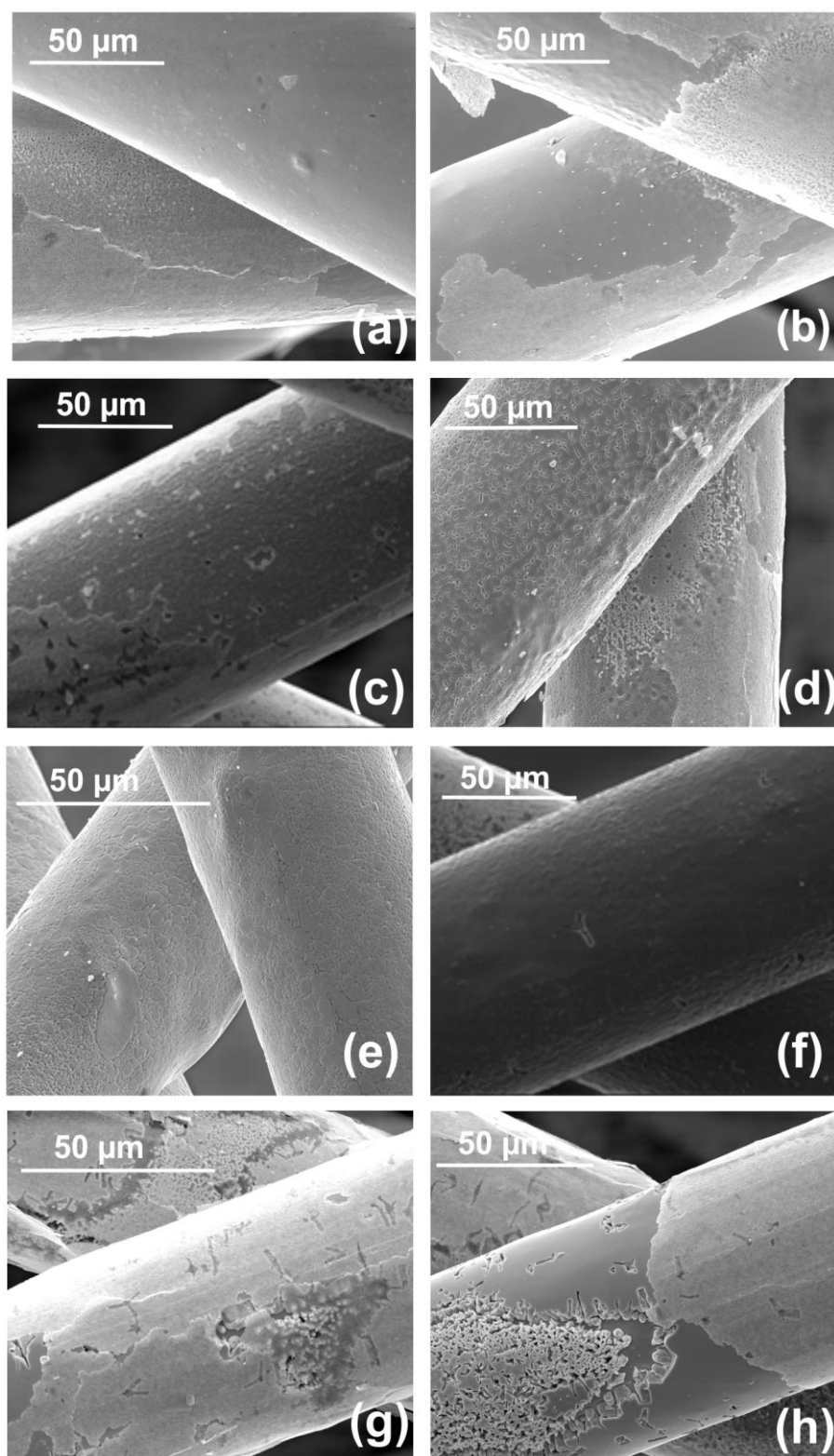


Figura 29. MEV dos stents têxteis com 48 fios, fios com 0,01 mm de diâmetro **(a)** 15 s **(b)** 30 s, **(c)** 45 s, **(d)** 60 s, **(e)** 75 s, **(f)** 90 s, **(g)** 105 s, **(h)** 120 s.

Para avaliar o efeito da área do stent sobre o polimento, os stents com fios mais finos (de 0,05 mm) foram polidos por 75 e 90 s, tempos nos quais se obteve o melhor acabamento de superfície para os stents contendo fios de 0,1 mm. A análise por MEV, representada na Figura 30, mostra que a superfície do stent apresenta-se bastante irregular e que houve perda significativa de material. Dessa forma, para stents com fios mais finos, o tempo de 75 e 90 s foi considerado excessivo. Os stents com fios de 0,05 mm foram utilizados somente para comparação e nesta etapa da pesquisa. Os resultados seguintes voltam a apresentar stents de 48 fios, com fios de 0,1 mm de diâmetro.

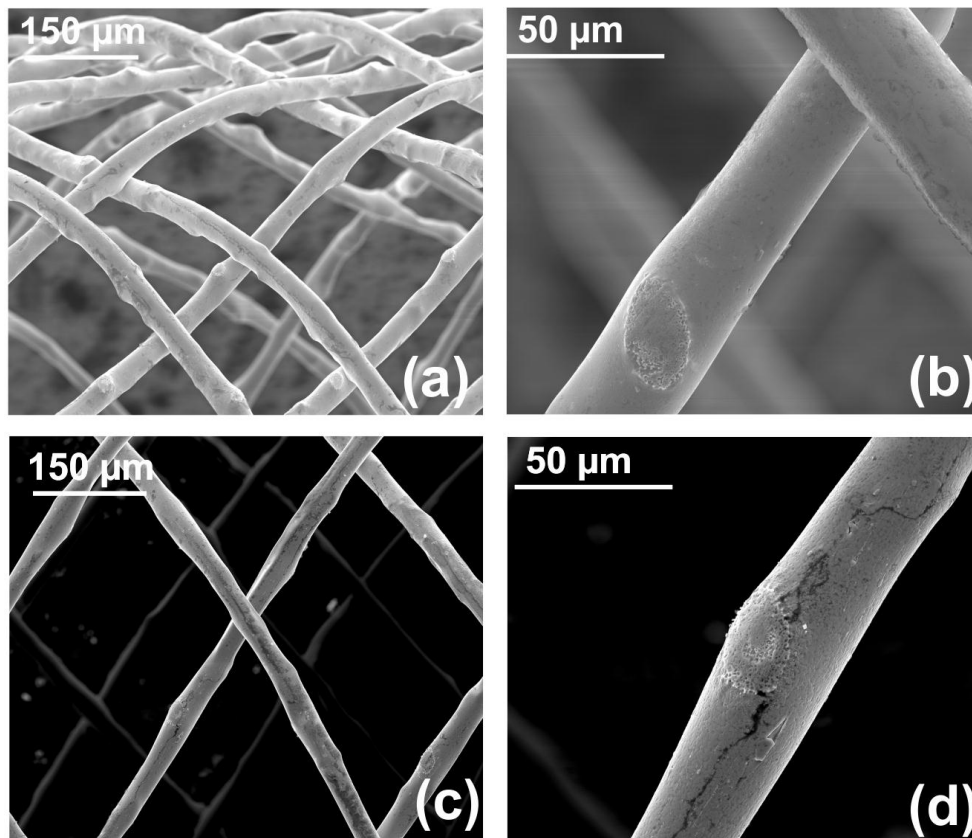


Figura 30. Superfície do stent com 48 fios, com fios de 0,05 mm de diâmetro depois do polimento por 75 s, aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e depois de 90 s, aumento de (c) 200 x e (d) 800 x.

A temperatura do eletrólito é uma importante variável que afeta o resultado do polimento eletroquímico. MURALI et al. (1997) mostraram que menores valores de densidade de corrente estão relacionados a temperaturas mais baixas da solução eletroquímica. Com o objetivo de atingir um maior controle da dissolução de íons durante o polimento, a temperatura do eletrólito foi reduzida de 20°C para 10°C e os

stents foram polidos por 75 e 90 s. Ao contrário do esperado, a redução de temperatura não implicou a melhora da qualidade de superfície do stent polido. De forma contrária, resultou em maior número de pites sobre o stent (Figura 31). Um fator a ser também considerado, é o quanto o eletrólito já foi utilizado. Inicialmente, para esta tese, foram realizados repetidos ensaios com o mesmo eletrólito. Ao longo do tempo, foi verificado que os resultados não eram mais compatíveis com os primeiros. Decidiu-se, então, descartar esses primeiros resultados e utilizar um eletrólito novo a cada série de ensaios. Nos ensaios para investigar qual o melhor tempo para o polimento eletroquímico, foi utilizado um maior número de stents para o mesmo eletrólito. Diferentemente, para avaliar a influência da temperatura, 4 stents foram testados, 2 polidos por 75 s e 2 stents por 90 s. O fato de o eletrólito ser menos utilizados para estes testes e por isso apresentar menos íons na solução, decorrentes da dissolução do anodo, pode ter contribuído para a presença de pites nos tempos de 75 e 90 s a temperatura de 10°C.

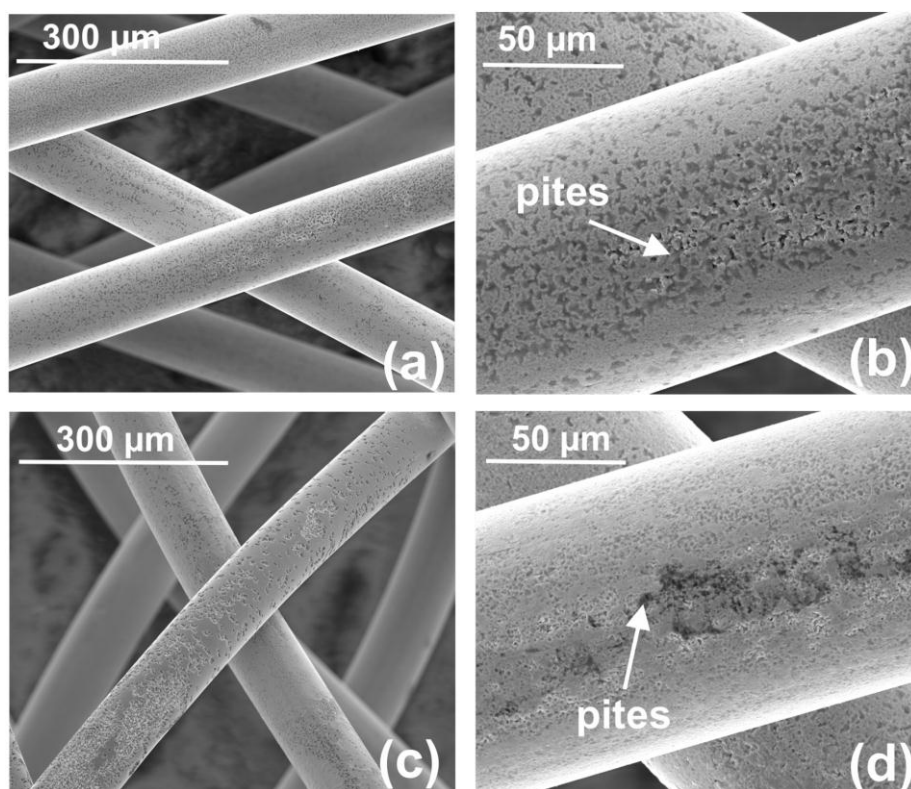


Figura 31. Temperatura reduzida para 10°C. Análise por MEV dos stents depois de 75 s de polimento eletroquímico com aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e após 90 s com aumentos de (c) 200 x e (d) 800 x.

Um dos maiores desafios para o polimento dos stents têxteis é a sobreposição dos fios e a posição não uniforme dos 48 fios individuais na trança que deverão ser expostos ao eletrólito. Com o intuito de separar os fios sobrepostos durante o polimento, comprimiram-se os stents, de modo que, visualmente, os fios não estivessem mais em contato. A célula eletroquímica construída, permitiu que o stent fosse comprimido ao puxar a haste de vidro no sentido do adaptador metálico. Os stents foram polidos em seu estado comprimido durante 75 s e 90 s (Figura 32). A compressão do stent, no entanto, não foi suficiente para a remoção do óxido de forma uniforme. Em alguns pontos de sobreposição, ainda foi possível encontrar o óxido termicamente formado, na análise por MEV após o polimento.

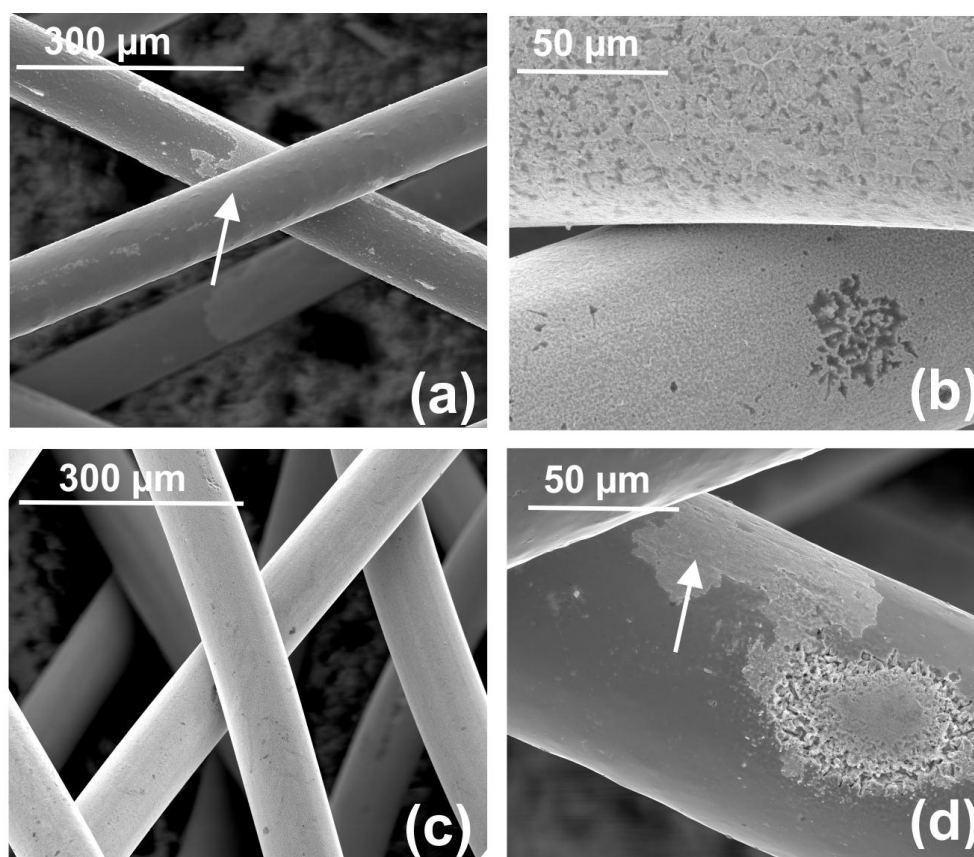


Figura 32. Stents comprimidos. Análise por MEV dos stents depois de 75 s de polimento eletroquímico com aumento de (a) 200 x e (b) 800 x e após 90 s com aumentos de (c) 200 x e (d) 800 x. As setas apontam para óxidos remanescentes na região de entrelaçamento dos fios.

Os resultados da microscopia confocal a laser do fio com diâmetro de 0,1 mm de um stent não polido e após 75 s de polimento eletroquímico (Figura 33) mostram uma

superfície mais rugosa do fio sem polimento, e uma superfície mais lisa após o polimento, indicando uma redução na rugosidade de superfície. Apesar do polimento eletroquímico não ser uniforme, foi suficiente para promover uma superfície mais lisa.

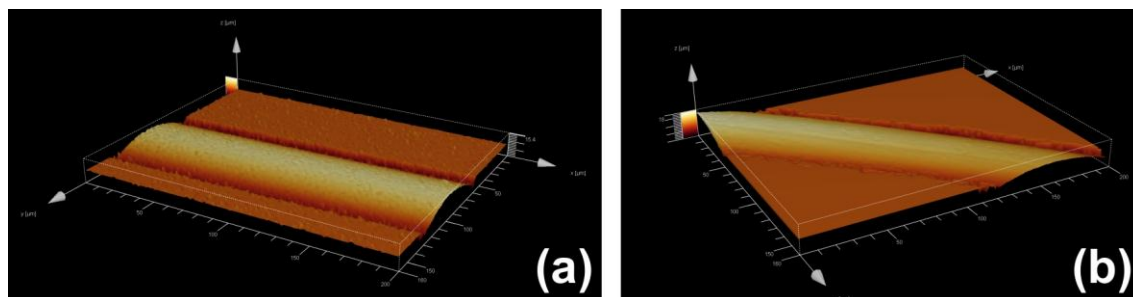


Figura 33. Microscopia confocal a laser, stent com 48 fios, fios com 0,1 mm de diâmetro, aumento de 100 x. **(a)** Fio de um stent como recebido. **(b)** Fio de um stent após 75 s de polimento eletroquímico.

Após o polimento de 75 s, a 20 °C, foram removidos fios dos stents para testes de corrosão. Os fios, nesse caso, possuíam o diâmetro de 0,1 mm. Os dados obtidos a partir dos testes de polarização realizados com fios removidos dos stents, como recebido e após 75 segundos de polimento, são apresentados na Figura 34. Na mesma solução de NaCl 0,9%, é possível notar diferentes comportamentos eletroquímicos para fios como recebidos e fios polidos eletroquimicamente. Depois de 90 minutos de imersão, o E_{corr} do fio de NiTi não polido foi mais nobre do que o do fio polido. A média do E_{corr} dos fios de NiTi como recebidos foi de 67 mV e, após o polimento eletroquímico, de -86 mV. Isso pode indicar uma diferença de composição do filme ou uma melhor estabilidade do óxido formado sobre o material. No entanto, os fios que sofreram polimento eletroquímico, apresentaram uma faixa de passivação consideravelmente maior que os não polidos, provavelmente em função do efeito de redução da rugosidade de superfície devido ao polimento. No caso dos fios polidos, 3 das 4 amostras testadas permaneceram passivas. Apenas 1 amostra sofreu corrosão localizada, que provavelmente se iniciou em uma região onde houve falha no polimento. No caso do material não polido, foi verificada a ocorrência de corrosão localizada em todas as amostras testadas. A média do $E_{\text{píte}}$ foi de 460 mV_{Ag/AgCl}.

Analisando os potenciais de corrosão dos fios removidos de stents polidos e não polidos, percebe-se que a diferença entre os potenciais de corrosão dos dois materiais

testados é significativa, de aproximadamente 150 mV. Isso indica que um potencial efeito galvânico poderia ocorrer em um stent que apresentasse áreas polidas e não polidas, reforçando a necessidade de um polimento uniforme em toda a extensão do stent. Como o maior potencial é o do fio removido como recebido, este agiria como catodo, e a região polida como anodo. Uma situação mais grave seria ainda, se o E_{corr} do fio polido fosse mais alto do que o do fio como recebido. Neste caso, as regiões não polidas poderiam sofrer com os efeitos da corrosão galvânica e com a alta rugosidade de superfície que favorece o ataque corrosivo.

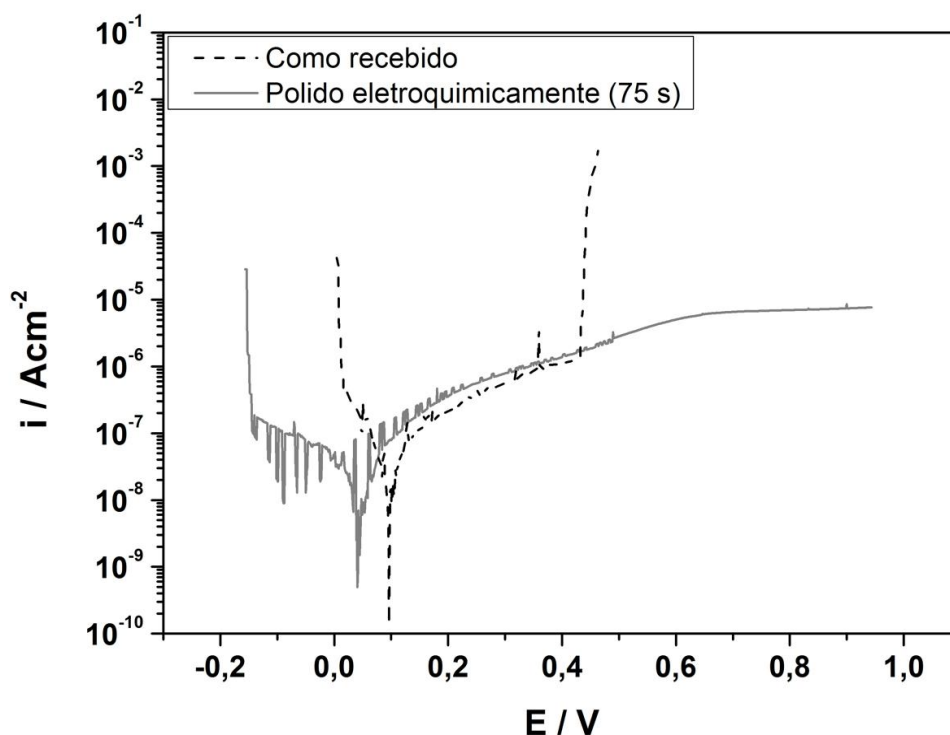


Figura 34. Polarização potenciodinâmica de fios removidos de stents têxteis, com e sem polimento eletroquímico, em solução de NaCl 0,9%.

Os ensaios de corrosão foram também realizados nos stents de NiTi. Antes dos ensaios, os stents foram polidos em solução de ácido acético e ácido perclórico a 20 °C em sua forma comprimida, por 75 e 90 segundos. A Figura 35 compara o comportamento sob polarização em NaCl 0,9% de stents polidos e não polidos eletroquimicamente. Os stents que sofreram polimento eletroquímico apresentam uma ampla faixa de passivação, com baixos valores de corrente e não há corrosão localizada. Em contrapartida, os stents como recebidos apresentam altos valores de corrente, mesmo em potenciais baixos, o que poderia indicar que não há formação de filme de passivação

sobre a superfície do stent. Entretanto, a formação do filme de passivação ocorre, como pode ser comprovado nos testes de polarização realizados com fios removidos dos stents, onde há a faixa de passivação e aumento da corrente apenas em potenciais mais altos, com a presença de corrosão localizada. Os altos valores de corrente em baixos potenciais devem estar relacionados a defeitos de superfície do stent têxtil, que iniciam o processo de corrosão. Qualquer defeito na superfície do stent pode funcionar como sítio para um ataque corrosivo, uma vez podem levar à formação de um óxido de passivação menos estável. A relação entre altos valores de corrente e o processo de corrosão só podem ser confirmados através da avaliação da superfície. O efeito da geometria na distribuição da corrente não pode ser descartado. No caso dos stents, o alto valor da corrente poderia estar relacionado ao desgaste das pontas do dispositivo.

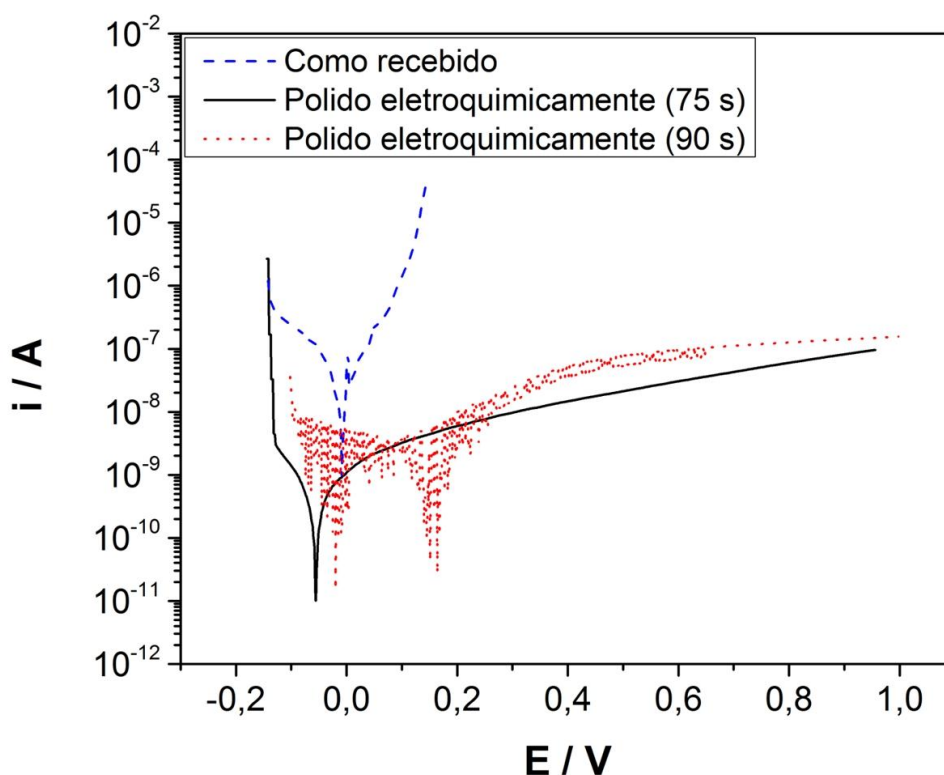


Figura 35. Polarização potenciodinâmica de stents têxteis, polido eletroquimicamente por 75 e 90 s, e sem polimento eletroquímico, em solução de NaCl 0,9%.

Após os ensaios de corrosão, os stents foram analisados por MEV. A Figura 36 mostra imagens do stent não polido após a polarização potenciodinâmica em diferentes aumentos. É evidente a presença de pites sobre a superfície do stent, os quais se encontram em uma quantidade numérica considerável. Através das figuras em aumento

de 20 e 50 vezes (Figura 36 a e b), é possível verificar que os pites não foram induzidos pela geometria do stent, pelo fato das pontas do stent não estarem desgastadas. Sendo assim, independentemente de um efeito de geometria, pode-se concluir que o material sofre corrosão localizada quando se polariza os stents.

As microscopias eletrônicas após a polarização potenciodinâmica dos stents que foram polidos eletroquimicamente por 75 e 90 s estão representadas nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Pode-se observar que não houve ataque à superfície do stent, uma vez que não há a presença de pites. O MEV, dessa forma, confirma os resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica com os stents têxteis polidos, uma vez que nos testes de corrosão não houve aumento de corrente, indicando que o material com superfície polida manteve-se passivo na solução de NaCl 0,9%.

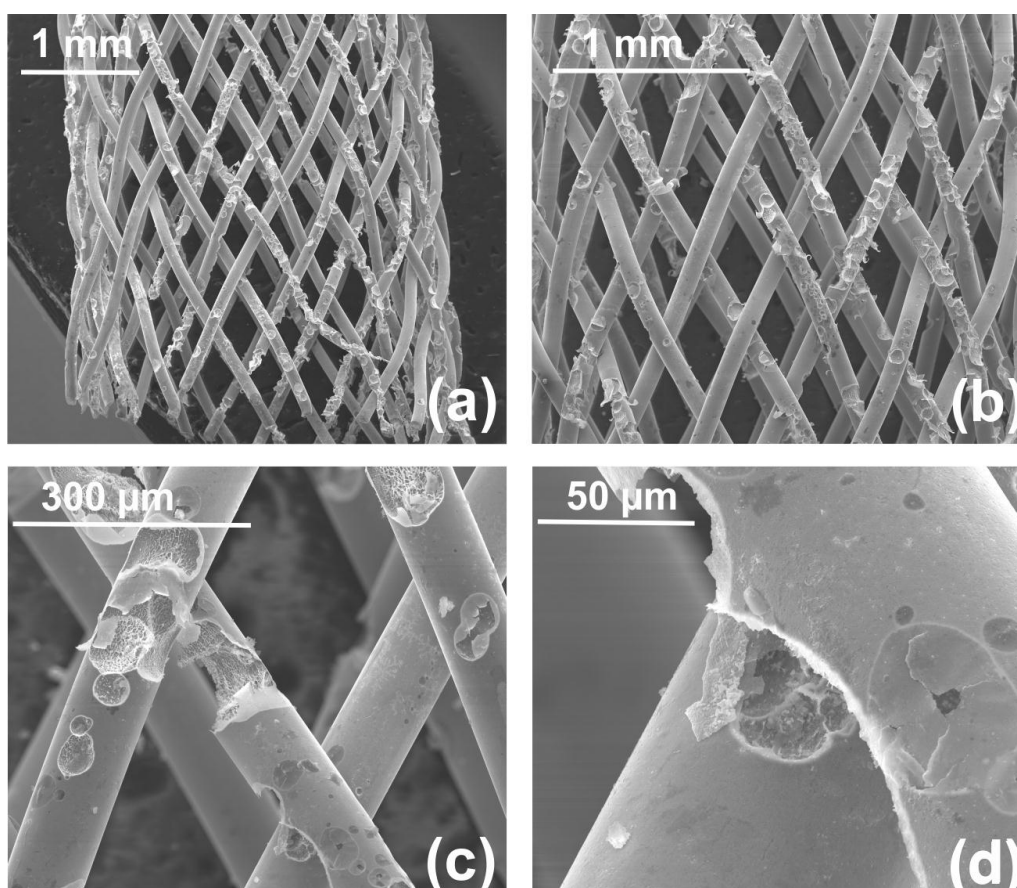


Figura 36. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis como recebidos depois da polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%, revelando a extensa presença de pites.

Aumento de (a) 20 x, (b) 50 x (c) 200 x e (d) 800 x.

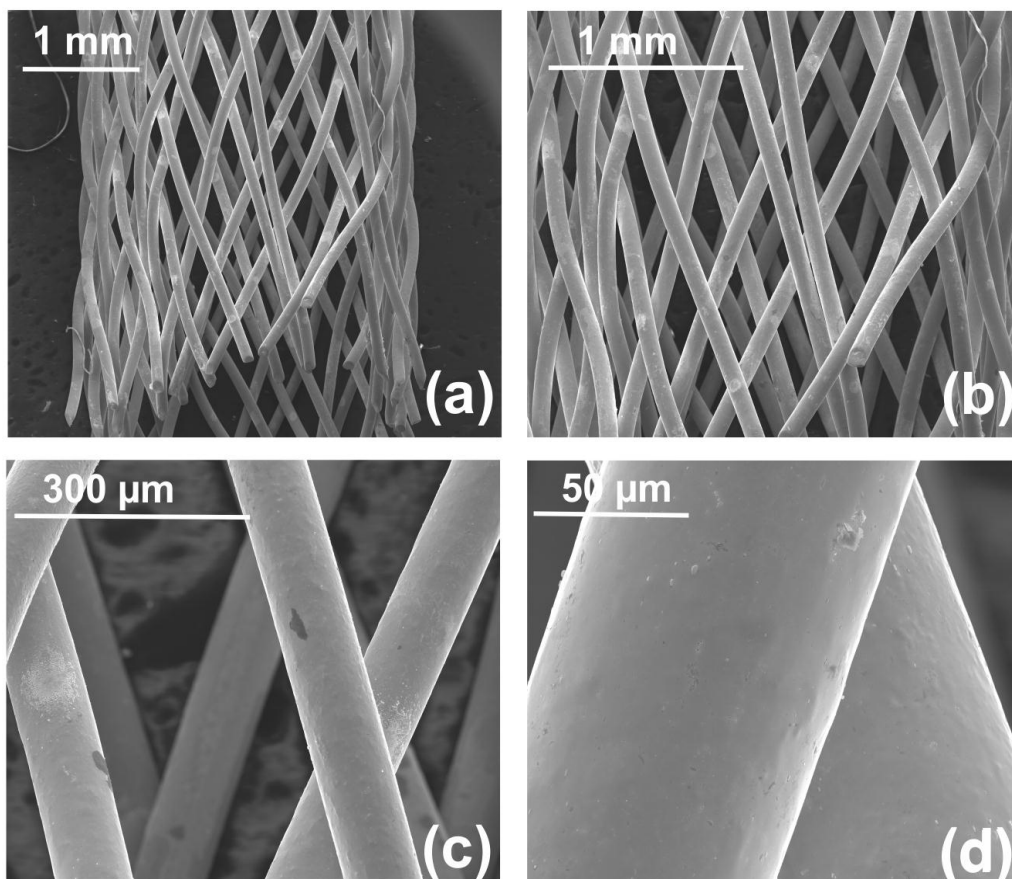


Figura 37. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis. Os stents foram polidos eletroquimicamente em solução de ácido perclórico e ácido acético, a 20°C, sob sua forma comprimida, por 75 s e depois submetidos à polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%. Aumento de **(a)** 20 x, **(b)** 50 x **(c)** 200 x e **(d)** 800 x.

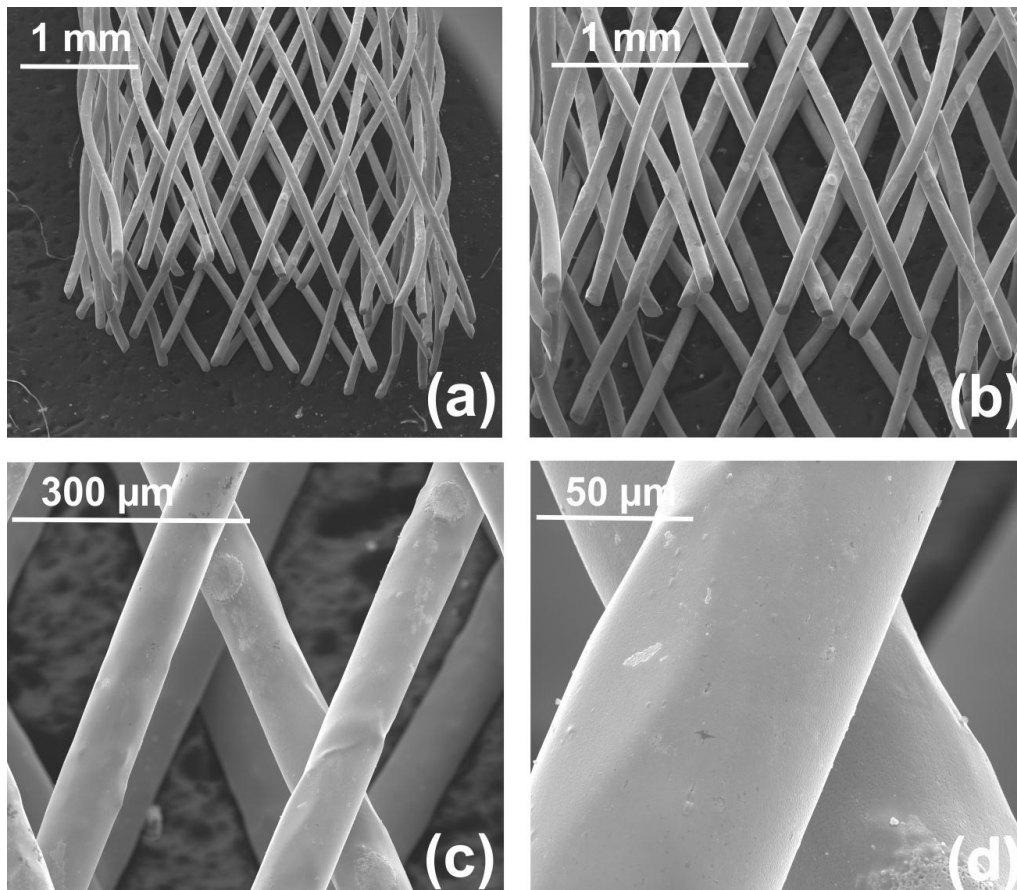


Figura 38. Análise por MEV da superfície dos stents têxteis. Os stents foram polidos eletroquimicamente em solução de ácido perclórico e ácido acético, a 20°C, sob sua forma comprimida, por 90 s e depois submetidos à polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9%. Aumento de (a) 20 x, (b) 50 x (c) 200 x e (d) 800 x.

A diferença do comportamento à corrosão do NiTi como recebido e polido, sob a forma de fios removidos dos stents ou sob a forma de stents têxteis, confirma a melhor qualidade de superfície dos stents depois do polimento eletroquímico em solução de ácido acético a 79 % e ácido perclórico 21 %. A relação entre resistência à corrosão e a qualidade de superfície já é bem estabelecida na literatura, com uma grande quantidade de estudos relacionando uma maior resistência à corrosão quando o acabamento de superfície era melhor (HUANG et al., 2003; SHABALOVSKAYA et al. 2004; POUND, 2008). Os resultados aqui apresentados vão ao encontro dos resultados obtidos por RONDELLI et al. (2006). Os autores avaliaram a resistência à corrosão de stents de diferentes fabricantes em solução fisiológica e verificaram uma significativa diferença de potenciais de pite entre os stents. Ao analisarem as superfícies por MEV, observaram

que os menores valores de E_{pite} estavam relacionados à stents com grande quantidade de defeitos em sua superfície.

Além do alisamento da superfície do material, a melhora na resistência à corrosão também está relacionada à remoção de um óxido plasticamente deformado durante o tratamento mecânico e o crescimento de um óxido novo, mais uniforme e com uma quantidade mínima de Ni em sua composição (TREPANIER et al., 1998). Isso pode ser explicado através da dissolução preferencial de Ni durante o polimento eletroquímico (ARMITAGE & GRANT, 2003).

Um fator a ser considerado para melhorar a qualidade do polimento e atingir uma superfície mais lisa e uniforme do stent é fazer outro tratamento de superfície antes do polimento eletroquímico. SHABALOVSKAYA et al. (2008) apontam que a limpeza a jato de areia é comumente utilizada para remover o óxido preto resultantes do processo de manufatura e dos tratamentos térmicos a que o NiTi é submetido. Uma alternativa seria a realização do jateamento para a remoção do óxido seguido pelo polimento eletroquímico para remover irregularidades e uniformizar a superfície.

4.4. Conclusões

O tratamento electroquímico é o tratamento de superfície padrão para os dispositivos biomédicos à base de NiTi. Desta forma, faz-se necessário o polimento eletroquímico dos stents têxteis. Dentre os desafios para atingir um polimento de qualidade estão: o ajuste dos parâmetros eletroquímicos (como a solução, o potencial aplicado, a temperatura e o tempo), a manipulação do stent para o polimento, a geometria complexa do stent (com 48 fios que se sobrepõe) e a dificuldade de se obter uma uniformidade do polimento eletroquímico diante desta geometria.

Uma célula eletroquímica foi confeccionada para o polimento eletroquímico dos stents. Além de facilitar o manuseio durante o polimento, o dispositivo garante que o stent seja mantido no centro da célula eletroquímica, determina uma mesma distância entre o anodo e o catodo e permite que o stent seja comprimido.

O polimento eletroquímico foi realizado no dispositivo projetado. Foram utilizados stents têxteis, de diâmetro de 3 mm, contendo 16 e 48 fios de 0,1 mm de diâmetro de fio de NiTi superelástico. O tempo mostrou ser um fator crítico para a qualidade do

polimento eletroquímico. Para o polimento em solução de ácido acético (79 vol.-%) e ácido perclórico (21 vol.-%) a 20°C e com a aplicação de um potencial de 10 V, o tempo ideal foi entre 75 e 90 s, que leva a uma melhor qualidade de superfície, apesar da presença de algum óxido remanescente.

Este tempo, no entanto, se mostrou excessivo para os stents de diâmetro de 3 mm, contendo 48 fios de 0,05 mm. Para uma menor área dos fios, houve uma dissolução excessiva levando a uma perda significativa do material.

A redução de temperatura do eletrólito de 20°C para 10°C, foi feita com o objetivo de atingir um maior controle da dissolução do metal. Os resultados não foram promissores, uma vez que mais pites puderam ser observados na superfície do stent.

A compressão do stent para expor seus fios sobrepostos, não se mostrou suficiente para promover um polimento mais uniforme do stent. Mesmo em seu estado comprimido, os stents apresentaram óxido remanescente nas regiões de entrelaçamento dos fios.

Apesar do polimento eletroquímico não ter sido uniforme, ele promoveu uma melhora na qualidade de superfície dos stents. A análise por microscopia confocal a laser, mostrou uma menor rugosidade de superfície para fios de 0,1 mm removidos dos stents que foram polidos por 75 s, quando comparados a fios dos stents como recebidos.

A melhor qualidade de superfície resultou em uma melhor resistência à corrosão do material após polimento eletroquímico. Ensaio de polarização potenciodinâmica realizada com fios de 0,1 mm removidos dos stents têxteis de NiTi em solução de NaCl 0,9%, mostraram que a faixa de passivação das amostras após polimento era consideravelmente maior do que do fio como recebido. Além disso, todos os fios dos stents como recebidos sofreram corrosão localizada, enquanto 3 das 4 fios dos stents polidos mantiveram-se passivos durante os testes de polarização.

Quando os testes de corrosão foram realizados nos stents têxteis, os stents como recebidos apresentaram aumento de corrente mesmo em baixos potenciais, indicando baixa resistência à corrosão. Os stents polidos, no entanto, apresentaram uma ampla faixa de passivação e ausência de corrosão. As microscopias eletrônicas, revelam uma superfície amplamente atacada por pites para stents como recebidos e uma superfície livre de ataque corrosivo para os stents após polimento eletroquímico.

4.4. A. Conclusions

In order to achieve a medical grade surface finish and be commercially applicable, the braided stents have to be electropolished. Amongst the challenges of the electropolishing of braided stents, the following can be found: find the electropolishing parameters (such as solution, applied potential, temperature and time), the handling of the device during electropolishing, the complex geometry of the stent (with overlapping of wires) and the non-uniform position and exposure of the wires in the electrolyte.

In order to facilitate the handling of the braided stents and guarantee some repeatable electropolishing parameters, a custom-designed electrolytic cell was constructed. This setup maintains the stent at its centre, fixes the same distance between the anode and the cathode and allows the stent to be compressed.

Stents with outer diameter of 3 mm and wires with a diameter of 0.1 mm containing 16 and 48 wires were used. The polishing time seems to be the most critical factor. For electropolishing in 79 vol-% acetic acid and 21 vol.-% perchloric acid, electrolyte at 20°C and a potential of 10 V, the optimal time is between 75 and 90 s, which leads to a better surface quality. In certain cases some localized oxides in the form of spots were still found.

For stents with outer diameter of 3 mm and wires with a diameter of 0.05 mm containing 48 wires, the above mentioned polishing time seemed to be excessive. For the lower area of the wires, the polishing time between 75 and 90 s lead to dissolution and loss of material.

Temperature was reduced from 20°C to 10°C in order to obtain more control of the dissolution rate. The effect was not promising, as more pits on the stent surface were observed.

The stent compression, performed to expose the overlapping wires to the electrolyte, does not resulted in a uniform electropolishing. Even in these samples, remaining oxides in overlapping areas could still be seen.

Despite the lack of uniformity, electropolishing improved the stents surface quality, leading to a smoother surface. CLSM analysis showed a reduction in surface roughness

of 0.1 mm wires removed from the stents that were electropolished for 75 s, when compared to wires removed from an as-received stent.

Electropolishing of braided stents also increased their corrosion resistance. Potentiodynamic tests performed with 0.1 mm wires removed from the braided stent in NaCl 0.9% solution, showed a wider passive range for the samples after electropolishing. Moreover, localized corrosion was observed in all the wires removed from the as-received stent. In contrast, no breakdown of the passive layer occurred in 3 of 4 of the wires removed from electropolished stents.

The corrosion tests performed with stent devices revealed that as-received stents presented low corrosion resistance. In this case, high current values could be measured even in low potentials. Different corrosion behaviour was observed for electropolished stents. Electropolished stents exhibit a wide passive range with no breakdown of the passive film. SEM analysis confirms the presence of pits due to localized corrosion attack in as-received stents. For electropolished stents, the stent surface shows no evidence of pits after corrosion tests.

5. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO GALVÂNICA ENTRE LIGAS DE NITI E PALÁDIO, PLATINA E OURO.

5.1. Materiais

Nessa etapa do trabalho, foram utilizados corpos de prova metálicos planos de NiTi, ouro (Au), platina (Pt) e paládio (Pd), assim como stents têxteis de NiTi. A platina usada foi platina pura. A liga de ouro utilizada possui composição em peso (%p) de 73% de Au, 8% de Prata (Pt) e Pd e de 19% de Cu e outros. A liga de níquel titânio superelástico é proveniente da empresa *Memory-Metalle GmbH, Vale do Ruhr, Alemanha*. Possui composição química de 55,94 (%p) de Ni, 227 ppm de C 227, 280 (ppm) de oxigênio e titânio balanceado. Os stents de NiTi possuem diâmetro externo de 3 mm, fios com diâmetro de 0,1 mm, com 48 fios e foram fabricados pela *Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen (RWTH Aachen), Aachen, Alemanha*.

Os corpos de prova planos foram mecanicamente polidos com lixa de carvão de silício (SiC) de #600, depois lavados com água destilada e álcool etílico e secos. Quando os ensaios eletroquímicos foram realizados com stents de NiTi, o comprimento predeterminado dos stents foi de 1 cm.

Como meio de ensaio foram utilizadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) 9 g/l. As soluções foram preparadas com água destilada utilizando como reagente, NaCl da marca *Vetec*.

5.2. Metodologia

5.2.1. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato digital da marca *Autolab*. Como eletrólito foi utilizada solução de NaCl 0,9%.

Polarização potenciodinâmica

Ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em uma célula com três eletrodos, com o eletrodo de prata/cloreto de prata sendo o eletrodo de referência e a platina, o contra-eletrodo. Os eletrodos de trabalho foram os corpos de prova de Au, Pt

e Pd, assim como a liga de níquel titânio. Antes da realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de prova ficaram em imersão por 90 minutos para a estabilização do potencial de corrosão. Foram realizadas medidas de polarização anódica e catódica, respectivamente do E_{corr} até 1 V acima do E_{corr} e do E_{corr} até -1 V abaixo. As curvas anódica e catódica do Au, Pt e Pd foram então superpostas com uma curva anódica de NiTi para encontrar o ponto de interseção entre a parte catódica dos metais Au, Pt e Pd e anódica do NiTi. Nesse ponto de interseção, o valor correspondente ao eixo x foi determinado como o potencial galvânico do par e o valor correspondente ao eixo y foi determinado como a corrente galvânica do par.

Corrosão galvânica

Os ensaios de corrosão galvânica foram realizados com o par com maior potencial galvânico, que foi par de NiTi/Pt. Este par galvânico foi, então, imerso em solução de NaCl 0,9% e colocado em contato elétrico através de um fio externo e o fluxo de corrente foi medido por 24 h. Neste caso, a célula eletroquímica funciona com dois eletrodos: o NiTi como anodo e o metal nobre (Pt) como catodo.

Polarização potencioestática

Os ensaios de polarização potencioestática foram realizados em uma célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi a liga de NiTi, o eletrodo de referência foi prata/cloreto de prata e o contra-eletrodo, a platina. Os ensaios foram realizados aplicando-se o potencial encontrado para o par galvânico NiTi/Pt, de aproximadamente 280 mV_{Ag/AgCl}, durante 24 horas.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de caracterizar a superfície das amostras de NiTi após os ensaios de corrosão galvânica e ensaios potencioestáticos, foi realizada a análise por MEV. Previamente as amostras foram imersas por 10 minutos em solução de acetona em um aparelho de ultrassom, lavadas em água destilada e secas, com o objetivo de remover impurezas presentes na superfície do material. Essa análise foi feita com um microscópio JEOL, modelo JSM 6460LV.

5.3. Resultados e Discussão

As curvas de polarização anódica e catódica do ouro, platina e paládio foram superpostas com uma curva de polarização da liga de NiTi, para análise do par galvânico (Figuras 39-41). A partir da curva, foi possível determinar os valores do potencial do par galvânico (E_{par}) e da corrente do par galvânico (I_{par}), que estão representados na Tabela 6. O E_{par} indica o valor do potencial que será atingido pelo par na solução em que eles estão imersos (NaCl 0,9%). O E_{par} dos pares galvânicos testados variou entre 42 mV_{Ag/AgCl} para o par NiTi-Au e 276 mV_{Ag/AgCl} para o par NiTi-Pt. Em todos os pares o E_{par} foi inferior ao E_{pite} do NiTi, que foi em média de 530 mV_{Ag/AgCl}, o que indica que o E_{par} está dentro da faixa passiva da liga de NiTi. O par NiTi-Au foi o par galvânico que apresentou menor susceptibilidade para corrosão galvânica, uma vez que os valores de E_{par} e I_{par} foram os mais baixos. O par galvânico que apresentou maior E_{par} e maior I_{par} foi o de NiTi-Pt, o que indica maior risco para a corrosão galvânica, e por isso foi escolhido para os ensaios de contato direto do par e medição da corrente e ensaio potencioestático.

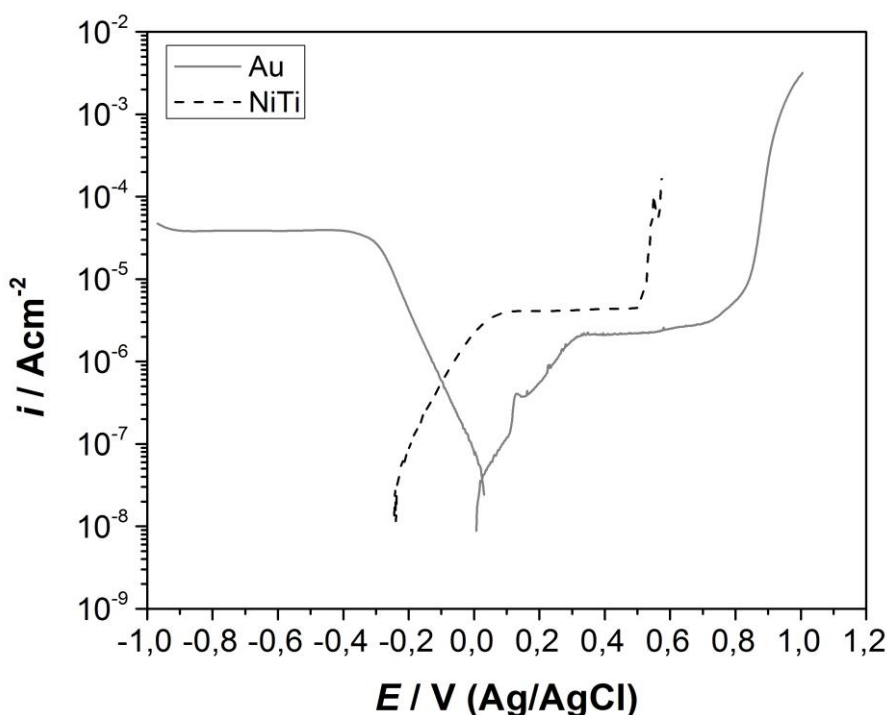


Figura 39. Curva de polarização catódica e anódica para o Au e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.

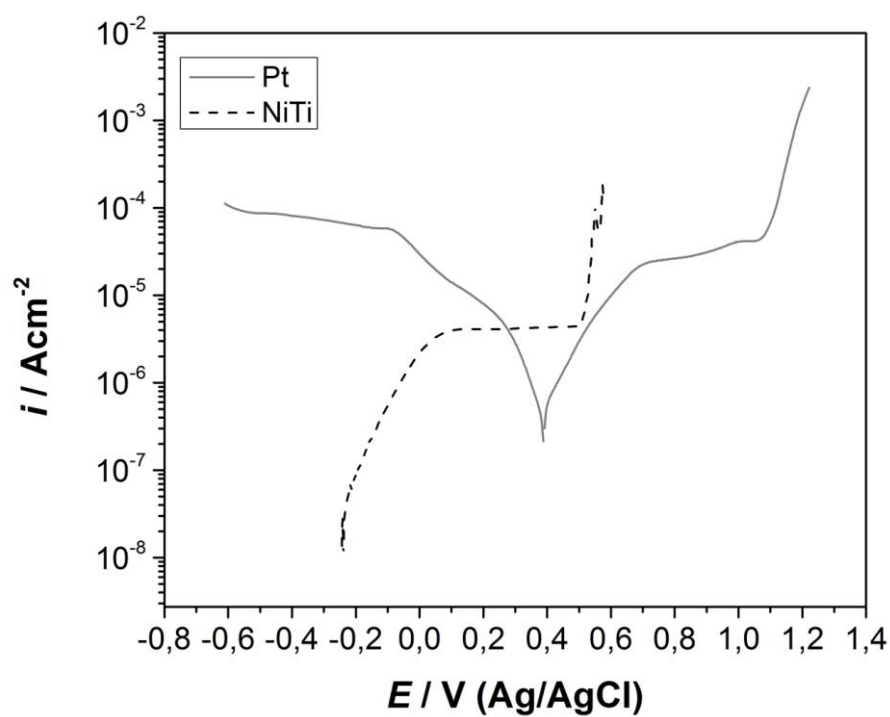


Figura 40. Curva de polarização catódica e anódica para o Pt e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.

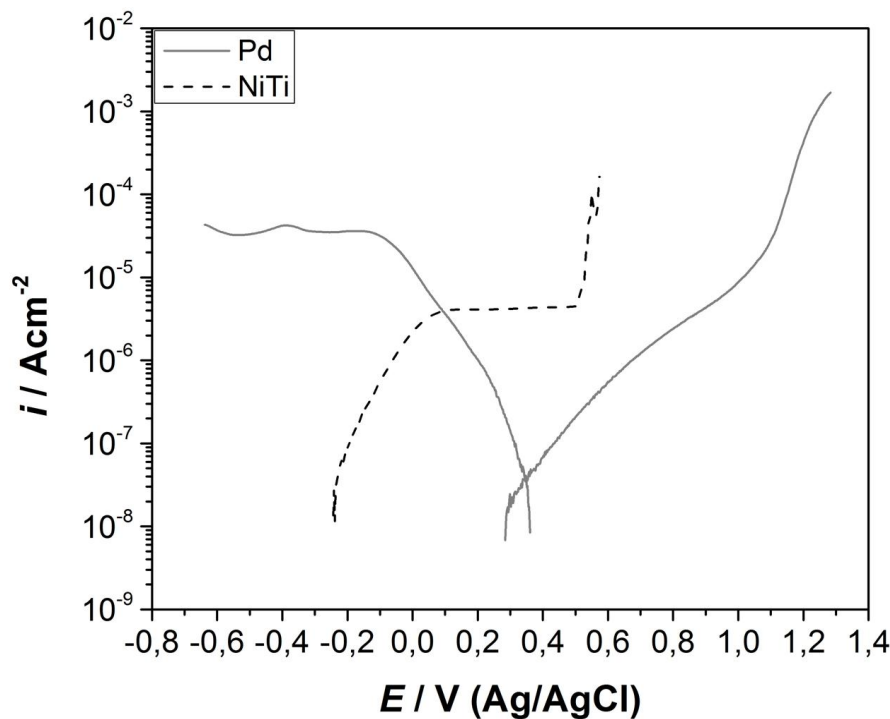


Figura 41. Curva de polarização catódica e anódica para o Pd e anódica para a liga de NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 6. Valores de E_{par} e I_{par} obtidos a partir da superposição das curvas potenciodinâmicas do Au, Pt e Pt com a curva de polarização anódica do NiTi, realizadas em solução de NaCl 0,9%.

Par	E_{par}	I_{par}
galvânico	(mV_{Ag/AgCl})	(μAcm^{-2})
NiTi-Au	42	1,3
NiTi-Pt	276	4,2
NiTi-Pd	93	3,8

Os resultados apresentados são válidos para uma relação de área anodo/catodo 1:1. Se a área do anodo (NiTi) é aumentada, deixará o par menos susceptível à corrosão galvânica. Uma simulação do aumento da área do anodo é feita na Figura 42. É possível verificar que com o aumento de área do anodo, a curva de polarização anódica do NiTi se desloca no sentido de menores valores de corrente. Com esta simulação, o I_{par} passaria de um valor de 4,2 μA para 0,67 μA se a proporção de área NiTi/Pt aumentar de 1:1 para 10:1. PLATT et al. (1997) observaram um aumento da atividade galvânica quando a área do anodo foi reduzida para $\frac{1}{4}$ da área do catodo. Como pode ser visto na Figura 5, a área do stent é consideravelmente maior que a área do marcador radiopaco, o que seria uma proporção de área mais favorável, reduzindo os efeitos da corrosão galvânica.

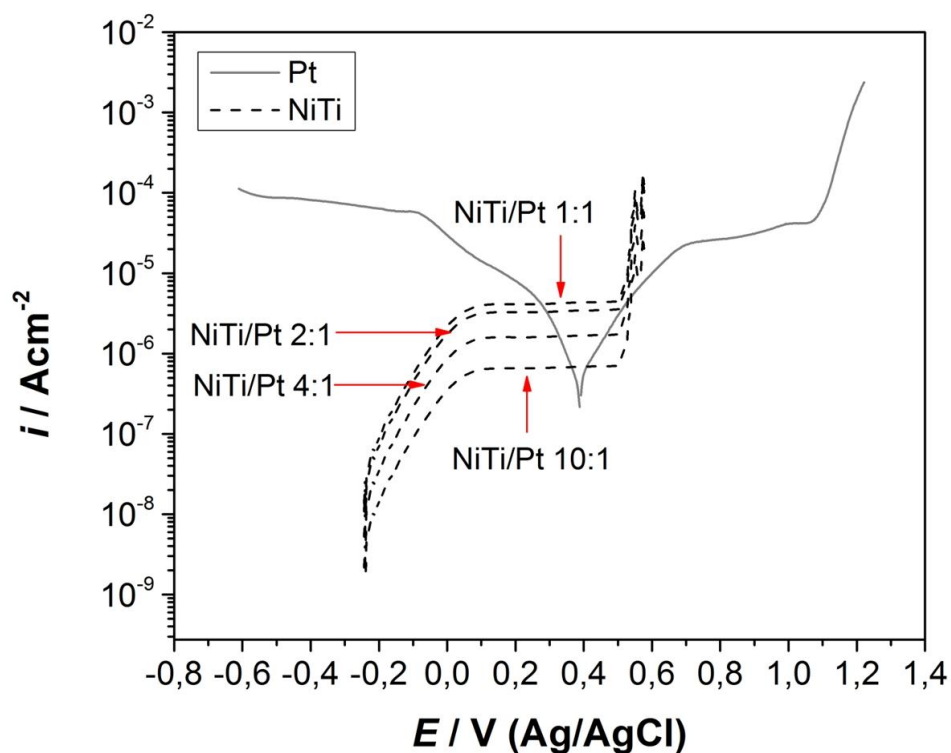


Figura 42. Simulação da variação da proporção de área entre o anodo (NiTi) e o catodo (Pt). Ao aumentar a proporção de área NiTi/Pt de 1:1 para 2:1, 4:1, e 10:1 há um deslocamento da curva anódica do NiTi em direção a menores valores de densidade de corrente.

Em seguida, ensaios para investigar a corrosão galvânica do par NiTi/Pt foram realizados. A liga de NiTi foi colocada em contato elétrico com a Pt em solução de NaCl 0,9% durante 2 horas e mediu-se o fluxo de corrente. A liga de NiTi foi utilizada inicialmente sob a forma de corpo de prova plano metálico. Para entender o efeito da complexa geometria do stent têxtil na variação do fluxo de corrente, a liga de NiTi sob a forma de stent foi também testada. Os resultados estão representados na Figura 43. Para a liga sob a forma de disco plano, a corrente apresenta um pico no momento em que há contato entre os dois materiais. Com o tempo, a corrente vai reduzindo e aproximando-se de zero. Quando a liga de NiTi está sob a forma de stents há oscilações do fluxo de corrente durante o tempo medido. Apesar dos valores de corrente terem sido baixos, percebe-se que há processos de despassivação e repassivação da liga de NiTi. O pico de corrente chega a atingir um valor máximo de aproximadamente 7,2 μA e depois retorna a valores próximos de zero. Esse comportamento sugere a formação de pites instáveis, que são pites que se formam, mas que se repassivam logo em seguida. Nota-se,

portanto, que sob a forma de stents, a corrosão galvânica é mais agressiva para a liga de NiTi que sob a forma de discos metálicos planos.

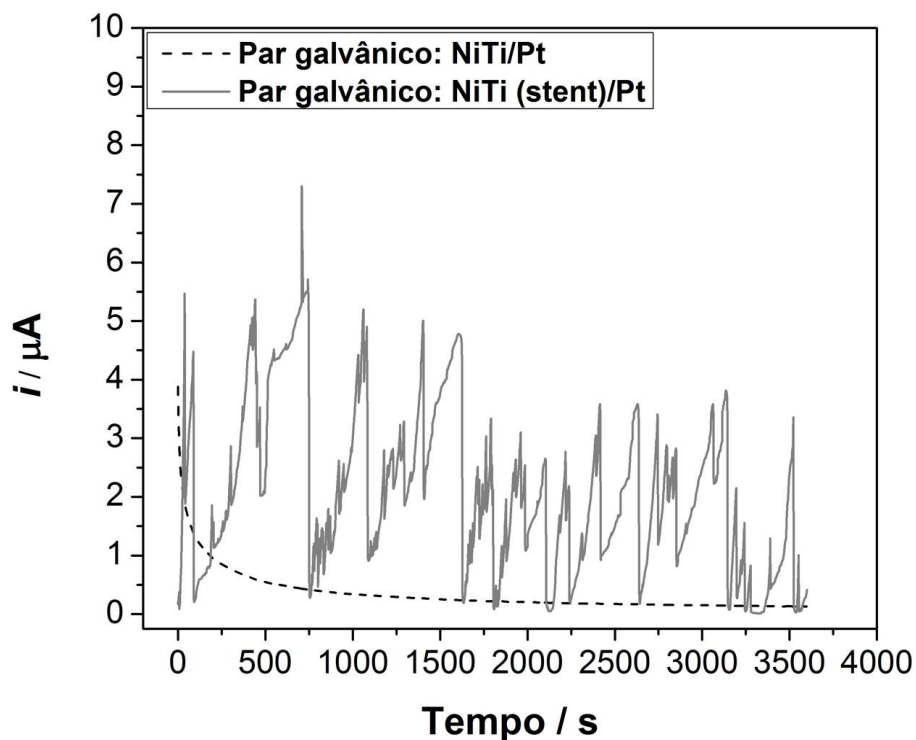


Figura 43. Variação da corrente com o tempo (2 horas) para o par galvânico de NiTi/Pt em solução de NaCl 0,9%.

O ensaios de medição de corrente para o par galvânico (NiTi sob a forma de stents) foram em seguida realizados mantendo-se o par em contato elétrico por 24 horas em solução de NaCl 0,9%. A Figura 44 mostra que mesmo se aumentando o tempo, o comportamento do par galvânico foi semelhante ao apresentado no ensaio de 2 horas de duração realizado com stents. Durante o ensaio, ocorre flutuação da corrente, provavelmente em decorrência da formação de pites instáveis. No entanto, ao contrário do observado no ensaio de 2 h de duração, a corrente não atinge valores próximos de zero nos picos mais baixos de valores de corrente, apesar de ter mantido valores na ordem de 10^{-6} A. A corrente varia entre aproximadamente 7 μA e 4 μA .

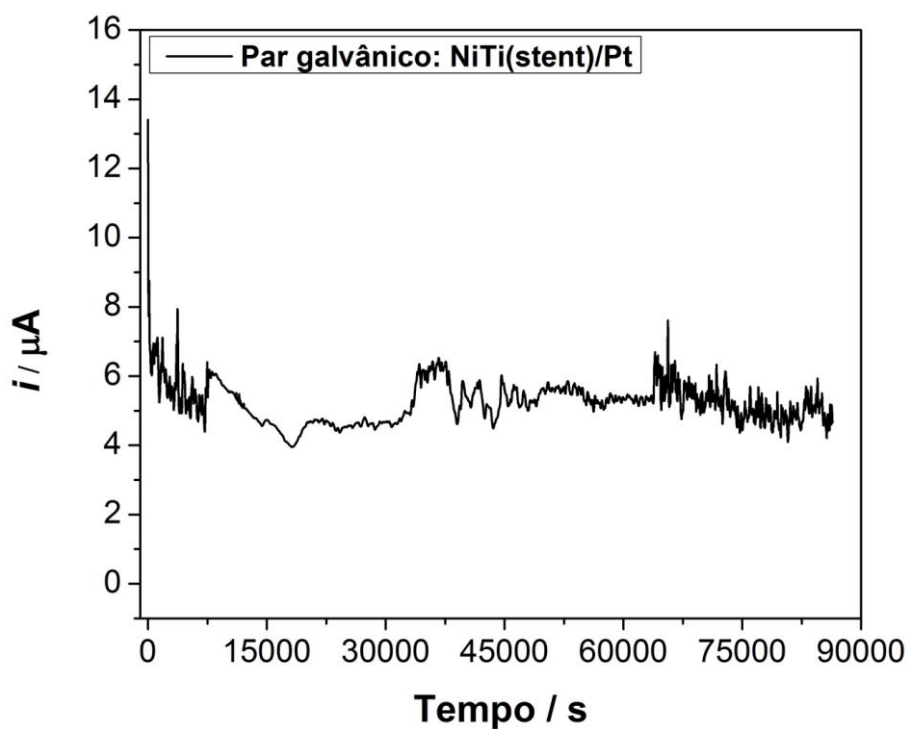


Figura 44. Variação da corrente com o tempo (24 horas) para o par galvânico de NiTi (stent) /Pt em solução de NaCl 0,9%.

A análise da superfície do stent de NiTi após o ensaio do par galvânico por 24 horas em solução de NaCl 0,9% (Figura 45) mostra a ausência de ataque corrosivo após os ensaios. Isso confirma que não houve formação de pites estáveis durante o ensaio com o par galvânico e que houve repassivação dos pites que teriam sido formados nos picos de corrente, mantendo a integridade do óxido de passivação e da superfície do NiTi.

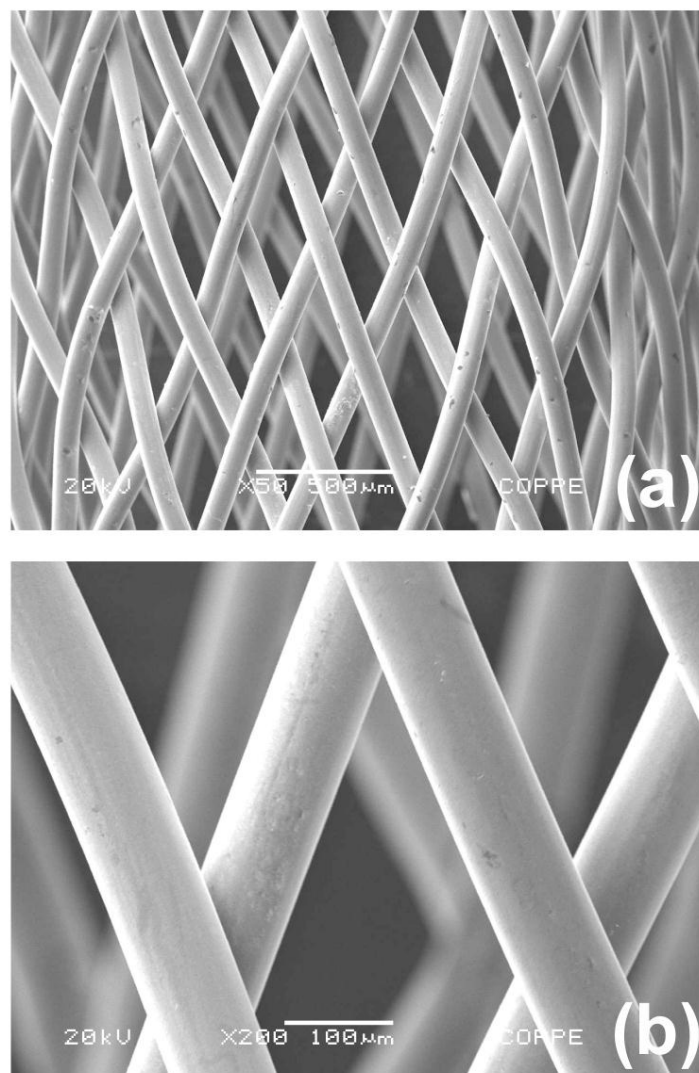


Figura 45. MEV da superfície do stent de NiTi após ensaio do par galvânico NiTi (stent)/Pt em solução de NaCl 0,9% por 24 horas.

Testes potencioestáticos foram realizados com stents de NiTi. O valor encontrado para o E_{par} nas curvas potenciodinâmicas do NiTi com a platina (Figura 41, Tabela 6) foi de $280 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Esse valor foi então aplicado e mantido na liga de NiTi sob a forma de stent durante 24 horas na solução de NaCl 0,9% e o valor do fluxo da corrente foi medido.

A Figura 46 mostra a variação da corrente apresentada pelo NiTi de acordo com o tempo. Inicialmente a corrente oscila mas permanece baixa, na ordem de 10^{-9} A . A partir de aproximadamente 14.0000 s os valores de corrente aumentam de forma significativa, atingindo valores da ordem de 10^{-3} A . Segundo a ASTM F146 (2009) - que descreve métodos padrões para testes de corrosão por pites ou crêvice para

implantes cirúrgicos metálicos-, para testes potencioestáticos, a corrosão localizada ocorrerá quando os valores de densidade de corrente excederem $500 \mu\text{Acm}^{-2}$. Apesar dos valores referente à Figura 46 estarem representados em corrente e não em densidade de corrente, os valores de corrente foram altos, com picos próximos a $1600 \mu\text{A}$.

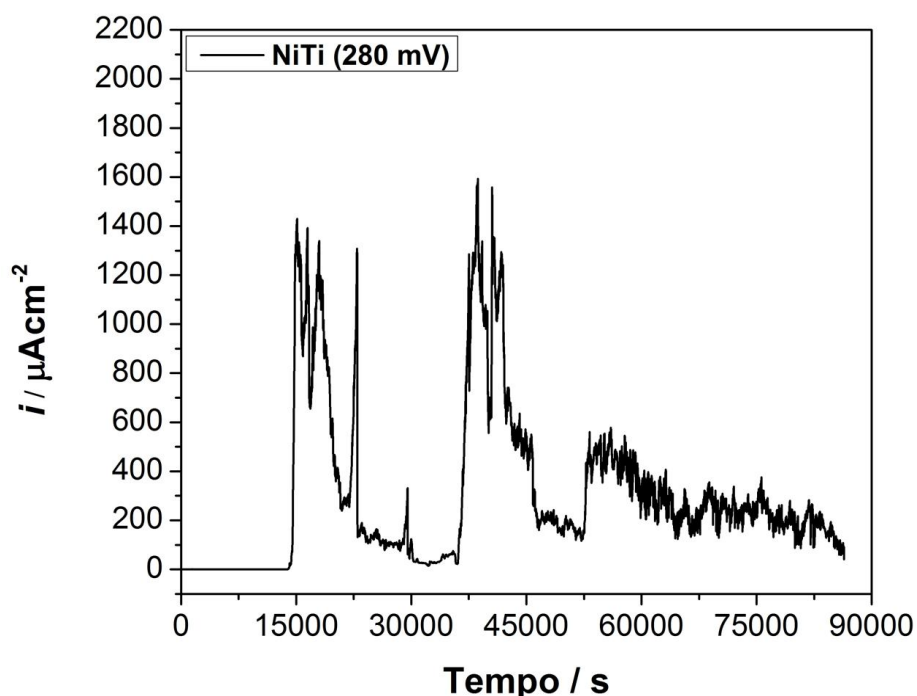


Figura 46. Variação da corrente apresentada pela liga de NiTi sob a forma de stents têxteis quando um potencial de $280 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ foi mantido por 24 horas em solução de NaCl 0,9%.

A análise da superfície do stent de NiTi após o ensaio potencioestático aplicando-se $280 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ por 24 horas em solução de NaCl 0,9% (Figura 47) confirma que houve o rompimento do filme de passivação formado sobre o stent. Dessa forma, houve ataque localizado à superfície do stent, com a presença de numerosos pites. Na Figura 47, observa-se que as pontas do stent não foram preferencialmente atacadas. Isso indica que o aumento da corrente observado no teste de polarização potencioestática não ocorreu em função da geometria do stent.

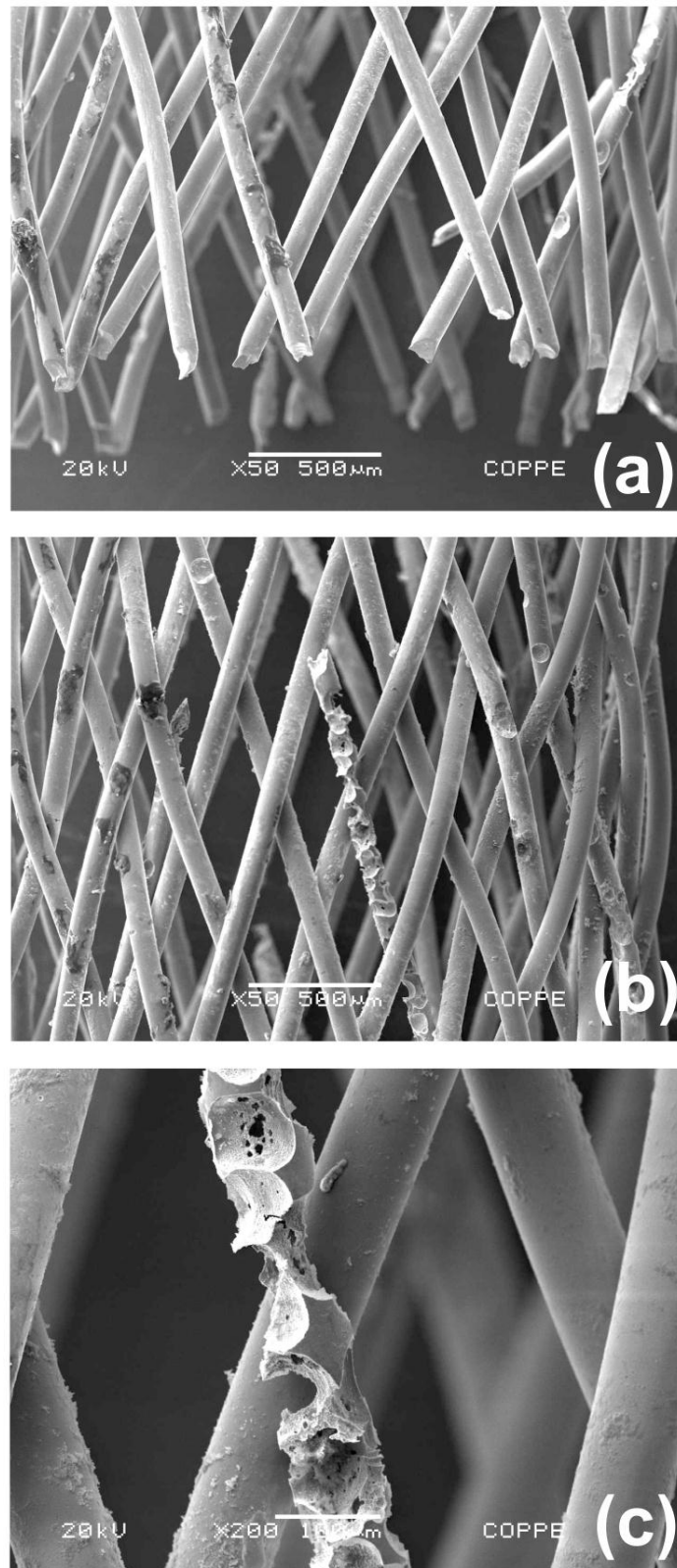


Figura 47. MEV da superfície do stent de NiTi após ensaio potenciostático a 280 mV em solução de NaCl 0,9% por 24 horas.

Os testes com o par galvânico NiTi (stent) /Pt e o teste potencioestático a $280 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ com a liga de NiTi deveriam ter resultados semelhantes, uma vez que são duas diferentes formas de se testar a mesma hipótese, a de ocorrência de corrosão galvânica. Foi verificado, entretanto, que houve corrosão galvânica do stent de NiTi submetido à polarização potencioestática a $280 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto não houve ataque corrosivo no teste direto com o par galvânico. Neste caso, houve nucleação seguida de repassivação do filme. A diferença na resistência à corrosão por pites está, provavelmente relacionada a variações da natureza do filme de passivação e da cinética de formação desse filme sob diferentes condições de aplicação do potencial (STAROSVETSKY & GOTMAN, 2001).

A severidade da corrosão galvânica depende, dentre outros fatores, da diferença de potencial entre os metais ou ligas e do comportamento sob polarização de metais ou ligas (BABOIAN & POHLMAN, 1992). Dessa forma, a maior a diferença de potencial entre os metais, torna o processo de corrosão galvânica mais provável de ocorrer. A maior diferença de potencial e, conseqüentemente, a maior probabilidade de ocorrer corrosão galvânica dentre os pares de NiTi/Au, NiTi/Pt e NiTi/Pd foi quando o NiTi e a Pt entraram em contato.

A maior diferença de potencial entre os metais pode justificar porque os efeitos da corrosão galvânica foram fracos ou insignificantes quando materiais não nobres como titânio, tântalo ou aço inoxidável foram colocados em contato com o NiTi em estudos anteriores (VENUGOPALAN & TREPANIER, 2000; CHIU et al., 2006, KASSAB & GOMES, 2013). Comportamento diferente pode ser observado quando o NiTi está em contato com metais nobres, como ligas de Au e de Pt, em que há aumento significativo da corrente, sugestivo de corrosão galvânica (VENUGOPALAN & TREPANIER, 2000; CARROLL & KELLY, 2003).

5.4. Conclusões

O presente estudo investigou a corrosão galvânica do NiTi quando em contato com Au, Pt e Pd, materiais que são utilizados como marcadores de stents para aumentar a radiopacidade do dispositivo. Dentre os materiais testados, o par galvânico NiTi/Pt foi o mais susceptível à corrosão galvânica, por apresentar maiores valores de E_{par} e I_{par} . O

ouro foi o material com menor probabilidade de provocar corrosão galvânica quando em contato com o NiTi.

O ensaio com o par galvânico NiTi/Pt em solução de NaCl 0,9% gerou correntes da ordem de, no máximo, microA. Os ensaios foram realizados com o NiTi sob a forma de corpos de prova planos metálicos e stents por 2 h e com stents por 24 h. Para o corpo de prova plano, a corrente se estabilizou próxima de zero. Nos ensaios com os stents houve flutuação dos valores de corrente, num processo de despassivação e repassivação do material. A análise da superfície por MEV revelou que a superfície do material se manteve íntegra, sem indicativo de ataque por pites.

Para a liga de NiTi, foram realizados testes potencioestáticos a $280 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, potencial correspondente ao E_{par} do par galvânico NiTi/Pt, por 24 h. Os valores de corrente registrados foram consideravelmente altos, da ordem de miliA, o que indica a quebra de passivação do filme formado sobre a liga de NiTi. A análise da superfície por MEV confirma o amplo ataque da superfície por pites. Dessa forma, o contato da liga de NiTi com a platina pode causar corrosão galvânica.

Considerando os resultados aqui apresentados, a utilização de stents com marcadores radiopacos deve ser adotada com cautela, uma vez que os pares galvânicos formados podem ser susceptíveis ao processo de corrosão galvânica levando a danos no NiTi. A utilização de ligas ternárias de NiTiPd, como forma de aumentar a radiopacidade, pode constituir uma alternativa interessante. A liga ternária sugerida para este fim é a liga de NiTiPd. Apesar da menor susceptibilidade se comparada à liga binária de NiTi, a liga contendo Pd apresentou uma extensa amplitude da faixa de passivação (ΔE), com valores acima de $500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. A resistência à corrosão da liga de NiTiPd pode ser ainda aumentada através de tratamentos de superfície como o polimento eletroquímico, que é um tratamento padrão para as ligas à base de NiTi para aplicações biomédicas.

5.4. A. Conclusions

The present study investigated the galvanic corrosion behaviour of NiTi in combination with other biomaterials, such as Au, Pt and Pd. These materials are commonly used as stents markers to increase radiopacity. Among the materials tested, the galvanic couple NiTi/Pt was more susceptible to galvanic corrosion, since this couple presented the

highest E_{couple} and I_{couple} values. The smallest values were obtained for gold alloy coupled with NiTi.

The currents measured for the galvanic combination NiTi/Pt were of a maximum value in the scale of microA. The tests were performed with NiTi as a flat disc and as a stent for 2 hours, and as a stent for 24 h. For the flat disc sample the current stabilized at values near zero. When stents were tested, current fluctuations were observed, suggesting that the passivation–depassivation phenomena had taken place on the surface. SEM surfaces analysis after galvanic tests showed that the stent surface was free of pits.

Potentiostatic test at 280 mV, potential corresponding to the E_{couple} from NiTi/Pt, were performed for a period of 24h. The high current values measured, being in miliA order, indicate that the potentiostatic test induced localised corrosion. SEM analysis after corrosion test confirms pits attacks on NiTi stent surfaces.

According to our results, the use of stents with radiopaque markers must be used with precaution, since the galvanic couples formed might be susceptible to galvanic corrosion process and could damage the NiTi stent. An interesting alternative could be the utilization of the ternary alloy NiTiPd to improve radiopacity. Despite the lower corrosion resistance compared to the binary NiTi, the NiTi alloy with Pd addition presented a wide passive range (ΔE), with values above 500 mV_{Ag/AgCl}. The NiTiPd corrosion resistance could be improved with surface treatments such as electropolishing, which is used as final surface treatment for almost all NiTi products presently being used in medicine.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMITAGE, D.A.; GRANT, D.M., 2003, "Characterization of surface-modified nickel titanium alloys", *Mater Sci Eng A*, v. 349, pp. 89-97.

ASTM F746-04, 2009, *Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials*, ASTM International, pp 1-6.

AZEVEDO, L.B.S., 2003, *Avaliação da resistência à corrosão de fios de Ni-Ti termotratado e superelástico em presença de íons fluoreto*. Tese* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BISCARINI, A., MAZZOLAI, G., TUISSI, A., 2008, "Enhanced Nitinol Properties for Biomedical Applications", *Recent Pat Biomed Eng*, 2008, v. 1, pp. 180-196.

BISHARA, S.E., BARRETT, R.D., SELIM, M.I., 1993, "Biodegradation of orthodontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel", *Am J Orthod Dentofac Orthop*, v. 103, pp. 115-119.

BABOIAN, R., POHLMAN, S.L., "Galvanic Corrosion". In: *ASM Handbook Corrosion*, 9 ed., ASM International, 1992.

BOYLAN, J. F., COX, D.L.: US 6 855 161 (2005)

BOYLAN, J. F., COX, D.L.: EP 1 355 685 B1 (2009)

CAMPISTA, C.S., 2005, *Comportamento mecânico de ligas com efeito memória – relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico*. Tese* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARROL, W.M., KELLY, M.J., 2003, "Corrosion behaviour of nitinol wires in body fluid environments", *J Biomed Mater Res A*, v. 67, n. 4, pp. 1123 – 1130.

CHENG, Y., CAI, W., ZHAO, L. C., 2003, "Effects of Cl⁻ ion concentration and pH on the corrosion properties of NiTi alloy in NaCl solution", *J Mater Sci Lett*, v. 22, pp. 239-240.

CHIU, K.Y., CHENG, F.T., MAN, H.C., 2006, "Corrosion behaviour of AISI 316L stainless steel surface-modified with NiTi", *Surf Coat Tech*, v. 200, pp. 6054-6061.

CHU C.L., WANG, R.M., HU, T., YIN, L.H., PU, Y.P., LIN, P.H., WU, S.L., CHUNG C.Y., YEUNG, K.W.K., CHU P. K., 2008, "Surface structure and biomedical properties of chemically polished and electropolished NiTi shape memory alloys" *Mater Sci Eng C*, v. 28, pp. 1430–1434.

CHU C.L., WANG, R.M., HU, T., YIN, L.H., PU, Y.P., LIN, P. H., DONG, Y.S., GUO, C., CHUNG, C. Y., YEUNG, K.W.K., CHU, P.K., 2009, XPS and biocompatibility studies of titania film on anodized NiTi shape memory alloy, *J Mater Sci: Mater Med*, v. 20, pp. 223-228.

CHUAPETCHARASOPON, C., WRIGHT, K.C., WALLACE, S. DOBBEN, R.L., 1992, "Treatment of Experimentally Induced Atherosclerosis in Swine Iliac Arteries: A Comparison of Self-Expanding and Balloon-Expanded Stents", *Cardiovasc Intervent Radiol*, v.15, pp. 143-150.

CISSE, O., SAVADOGO, O., WU, M., YAHIA, L.H., 2002, "Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behaviour in Hanks' solution", *J Biomed Mater Res*, v. 61, pp. 339 – 345.

DAVID, A., LOBNER, D., 2004, "In vitro cytotoxicity of orthodontic archwires in cortical cell cultures." *Eur J Orthodont*, v. 26, n. 4, pp. 421-426.

DAYANANDA, G.N., SUBBA RAO, M., 2008, "Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires", *Mater Sci Eng A*, v. 486, pp. 96–103.

DRUGACZ, J., LEKSTON, Z., MORAWIEC, H., JANUSZEWSKI, K., 1995, "Use of TiNiCo Shape-Memory Clamps in the Surgical Treatment of Mandibular Fractures", *J Oral Maxillofac Surg*, v. 53, pp. 665-671.

DUERIG, T., PELTON, A., STOECKEL, D., 1999, "An overview of nitinol medical applications", *Mater Sci Eng A*, v. 273–275, pp. 149-160.

DUERIG, T.W., PELTON, A., TREPANIER, C. "Alloying and Composition". In: *Nitinol*, chapter 9, ASM International, book-in-progress, 2012.

EL MEDAWAR, L., ROCHER, P., HORNEZ, J.C., TRAISNEL, M., BREME, J., HILDEBRAND H.F., 2002, "Electrochemical and cytocompatibility assessment of NiTiNOL memory shape alloy for orthodontic use", *Biomol Eng*, v. 19, pp. 154-160.

ERDEM, B., HUNSICKER, R.A., SIMMONS, G.W., SUDOL, E.D., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., 2001, "XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation", *Langmuir*, v.17, pp. 2664 – 2669.

ESENWEIN, S.A., BOGDANSKI, D., HABIJAN, T. POHL, M., EPPLER, M. MUHR, G. KÖLLER, M., 2008, "Influence of nickel ion release on leukocyte activation: a study with coated and non-coated NiTi shape memory alloys", *Mater Sci Eng A*, v. 481-482, pp. 612-615.

ES-SOUNI, M., ES-SOUNI, M., FISCHER-BRANDIES, H., 2001, "On the transformation behaviour, mechanical properties, and biocompatibility of two NiTi-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7", *Biomaterials*, v. 22, pp. 2153-2161.

ES-SOUNI, M., ES-SOUNI, M., FISCHER-BRANDIES, H., 2002, "On the properties of two binary NiTi shape memory alloys", Effects on surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility", *Biomaterials*, v. 23, pp. 2887-2894.

FASCHING, A., NORWICH, D., GEISER, T., PAUL, G.W., 2010, "An Evaluation of a NiTiCo Alloy and its Suitability for Medical Device Applications", *J Mater Eng Perform*, v. 20, pp. 641- 645.

- FIGUEIRA, N., SILVA, T. M., CARMEZIM, M. J. FERNANDES, J.C.S., 2009, "Corrosion behaviour of NiTi alloy", *Electrochim Acta*, v. 54, n. 3, pp. 921-926.
- FORS, R., PERSSON, M., 2006, "Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances", *Eur J Orthodont*, v. 28, pp. 292-297.
- FRENZEL, J., GEORGE, E. P. DLOUGHY, A., SOMSEN, C., WAGNER, M.F., EGGELER, G., 2010, "Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys", *Acta Mater*, v. 58, pp. 3444-3458.
- FROTSCHER, M., KRÖGER, A., SOMSEN, C., NEUKING, K., STEEGMÜLLER, R., SCHÜBLER, A., EGGELER, G., 2007, "Scanning Electron Microscopic Investigations on the microstructure of pseudoelastic NiTi stents", *Prakt Metallogr*, v. 44, n. 5, pp. 208-220.
- FROTSCHER, M., NEUKING, K., BÖCKMANN, R., WOLFF, K.D., EGGELER, G. - a, 2008, "In situ scanning electron microscopic study of structural fatigue of struts, the characteristic elementary building units of medical stents", *Mater Sci and Eng A*, v. 481-482, pp. 160-165
- FROTSCHER, M., NÖRTERSHÄUSER, P., SOMSEN, C., NEUKING, K. BÖCKMANN, R., EGGELER, G. -b, 2008, "Microstructure and structural fatigue of ultra-fine grained NiTi-stents", *Mater Sci and Eng A*, v. 503, pp. 96-98.
- FROTSCHER, M., SCHREIBER, F., NEELAKANTAN, L., GRIES, T., EGGELER, G., 2011, Processing and characterization of braided NiTi microstents for medical applications, *Mat-wiss u Werkstofftech*, v. 42, n. 11, pp. 1002-1012.
- FROTSCHER, M., SCHREIBER, F. 2011, "Stents einfach flechten", *MED Engineering*, v. 3-4, pp. 62-65.
- GIL, F. J., PLANELL, J. A., 1999, "Effect of Copper Addition on Superelastic Behaviour of Ni-Ti Shape Memory Alloys for Orthodontic Applications", *J Biomed Mater Res B*, v. 48, pp. 682-688.
- GIL, F. J., SOLANO, E., PEÑA, J., ENGEL E., MENDOZA, A., PLANELL, J.A. (a), 2004, "Microstructural, Mechanical and cytotoxicity evaluation of different NiTi and NiTiCu shape memory alloys", *J Mater Sci: Mater Med*, v. 15, pp. 1181-1185.
- GIL, F. J., SOLANO, E., MENDOZA, A. PENA, J. (b), 2004, "Inhibition of Ni release from NiTi and NiTiCu orthodontic wires by nitrogen diffusion treatment", *J Appl Biomater Biom*, v. 2, pp. 151-155.
- HEIDER, W., MUNROE, N., PULLETIKURTHI, C., GILL, P.K.S., AMRUTHALURI, S., 2009, "A Comparative Biocompatibility Analysis of Ternary Nitinol Alloys", *J Mater Eng Perform*, v. 18, pp. 760 – 764.

- HENKES, H., MILOSLAVSKI, E. LOWENS, S., REINARTZ, J., LIEBIG, T., KÜHNE, D., 2005, "Treatment of intracranial atherosclerotic stenoses with balloon dilatation and self-expanding stent deployment (WingSpan)", *Neuroradiology*, v. 47, pp. 222–228.
- HEßING, C., GABERT, S., POHL, M., PAREZANOVIC, I., 2004, "High-Temperature Corrosion of NiTi-Shape-Memory Alloys", *Mat-wiss u Werkstofftech*, v. 35, n. 5, pp. 332-337.
- HODGSON, D. E., WU, M. H., BIERMANN, R. J., "Shape Memory alloys". In: ASM Handbook-properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, 2nd ed., 1992.
- HOSODA, H., HANADA, S. INOUE K., FUKUI, T., MISHIMA, Y., SUZUKI, T., 1998, "Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions", *Intermetallics*, v. 6, n. 4, pp. 291-301.
- HUANG, H., 2002, "Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva", *J Biomed Mater Res A*, v. 66, pp. 829-839.
- HUANG, H., CHIU, Y., LEE, T., WU, S., YANG, H., SU, K., HSU, C. 2003, "Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various wires", *Biomaterials*, v. 24, pp. 3585-3592.
- HUHN, G., TAVERNIER, B. JORDAN, L., 2001, "Influence of Structure on Nickel-Titanium Endodontic Instruments Failure", *J Endodont*, v. 27, n. 8, pp. 516–520.
- IJIMA, M., ENDO, K. OHNO, H. MIZOGUCHI, I., 1998, "Effect of Cr and Cu Addition on Corrosion Behaviour of Ni-Ti alloys", *Dental Mater J*, v. 17, n.1, pp. 31-40.
- KHALIL-ALLAFI, J., AMIN-AHMADI, B., ZARE, M., 2010, "Biocompatibility and corrosion behaviour of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications", *Mater Sci Eng C*, v. 30, pp. 1112-1117.
- KASSAB, E., NEELAKANTAN, L., FROTSCHER, M., SWAMINATHAN, S., MAAß, B., ROHWERDER, M., GOMES, J., EGGELER, G., 2012, "Effect of ternary element addition on the corrosion behaviour of NiTi shape memory alloys", *Mater Corros*, DOI: 10.1002/maco.201206587.
- KASSAB, E. J., GOMES, J. P., 2013, "Assessment of NiTi and Beta Titanium Corrosion Resistance Behaviour in Fluoride and Chloride Environments", *Angle Orthod*, DOI: 10.2319/091712-740.1
- KRÖGER, A., DZIASZYK, S., FRENZEL, J., SOMSEN, C. DLOUHYB, A. EGGELER, G., 2008, "Direct transmission electron microscopy observations of martensitic transformation in Ni-rich NiTi single crystals during in situ cooling and straining", *Mater Sci Eng A*, v. 481-482, pp. 452-456.

KUMAR P.K., LAGOUDAS, D.C. "Introduction to Shape Memory Alloys". In Lagoudas, D.C. (Ed.), *Shape Memory Alloys, Modeling and Engineering Applications*, Springer, 2008.

LI, X., WANG, J., HAN, E., KE, W., 2007, "Influence of chloride on corrosion behaviour of NiTi orthodontic wires", *Acta Biomater*, v. 3, n. 5, pp. 807-815.

LI, C. ZHENG, Y.F., 2006, "The electrochemical behaviour of a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ shape memory alloy", *Mater Lett*, v. 60, pp. 1646-1650.

LIN, H.C., LIN, K.M., CHANG, S.K., LIN C.S., 1999, "A study of TiNiV ternary shape memory alloys", *J Alloys Compd*, v. 284, pp. 213-217.

LIU, I.H., LEE, T.M., CHANG, C.Y., LIU, C.K., 2007, "Effect of load deflection on corrosion behaviour of NiTi wire", *J Dental Res*, v. 86, n. 6, pp. 539-543.

LOPES, H.P., ELIAS, C.N., VIEIRA, V.T.L., MOREIRA, E.J.L., MARQUES, R.V.L., MACHADO DE OLIVEIRA, J.C., DEBELIAN, G., SIQUEIRA JR., J.F., 2010, "Effects of Electropolishing Surface Treatment on the Cyclic Fatigue Resistance of BioRace Nickel-Titanium Rotary Instruments", *J Endodont*, v. 36, pp. 1653-1657.

MANGELL, P., MALINA, M., VOGT, K., LINDH, M., SCHROEDER, T., RISBERG, B., BRUNKWALL, J., LÄNNE T., 1996, "Are self-expanding Stents Superior to Balloon-expanded in Dilating Aortas? An Experimental Study in Pigs", *Eur J Vasc Endovasc Surg*, v. 12, pp. 287-294.

MAAß, B., 2008, *Werkstoffliche Untersuchung zur Herstellung und zur funktionellen Stabilität ternärer NiTi(X)-Formgedächtnislegierungen*. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Nordrhein-Westfalen, Deutschland.

MALUF, S.S., GOBBI, A.L., PAULIN-FILHO, P.I., NASCENTE, P.A.P., 2003, "XPS and atomic force microscopy analyses of thin Au and Cu films on Pd", *Surf Interface Anal*, v. 36, pp. 931-934.

MCKAY, G. C., MACNAIR, R. MACDONALD, C., GRANT, M.H., 1996, "Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line", *Biomaterials*, v.17 pp. 1339-1344.

MCMAHON, R.E., MA, J., VERKHOTUROV, S.V., MUNOZ-PINTO, D. KARAMAN, I., RUBITSCHKE, F., MAIER, J.M., HAHN, M.S., 2012, "A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel-titanium and titanium-niobium shape memory alloys", *Acta Biomater*, v. 8 pp. 2863-2870.

MILOŠEV, I., KAPUM, B., 2012, "The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions, Part 1: The effect of surface preparation", *Mater Sci Eng C*, v. 32, pp. 1087-1096.

MOBERLY, W. J., MELTON, K., N., "Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys". In: Duerig,

T. W., Melton, K.N. Stöckel D., Wayman, C.M. (eds), *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, London, 1990.

MOHLIN, B.; MÜLLER, H.; ODMAN, J., 1991, "Examination of NiTi Chinese wire by combined clinical and laboratorial approach", *Eur J Orthodont*, v. 13, pp. 386-391.

MORGAN, N. B., 2004, "Medical shape memory alloy applications – the market and its products", *Mater Sci Eng A*, v. 378, pp. 16-23.

MURALI, S., RAMACHANDRA, M., MURTHY K.S.S., RAMAN, K.S., 1997, "Electropolishing of Al-7Si-0.3Mg Cast Alloy by Using perchloric Nitric Acid Electrolytes", *Mater Charact*, v. 38, pp. 273-286.

NEELAKANTAN, L., MONCHEV, B., FROTSCHER, M., EGGELER, G., 2012, *Mater Corros*, DOI: 10.1002/maco.201106402.

OH, K., JOO, U., PARK, G., HWANG, C., KIM, K., 2006, "Effect of Silver Addition on the Properties of Nickel–Titanium Alloys for Dental Application", *J Biomed Mater Res B*, v. 76, pp. 306-314.

OUSEHAL, L., LAZRACK, L., 2012, "Change in nickel levels in the saliva of patients with fixed orthodontic appliances", *Int Orthodont*, v. 10, n. 2, pp. 190-197.

OTSUKA, K., KAKESHITA, T., 2002, "Science and Technology of shape-memory alloys: new developments", *MRS Bulletin*, v. 27, pp. 91-100.

OTSUKA, K., REN, X., 2005, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys", *Prog Mater Sci*, v.50, pp. 511–678

PATOOR, E., LAGOUDAS, D.C., ENTCHEV, P.B, BRINSON, L.C., GAO, X., 2006, "Shape memory alloys, Part I: General properties and modelling of single crystals", *Mech Mater*, v. 38, pp. 391-429.

PELTON, STOECKEL, DUERIG, 2000, "Medical uses of Nitinol", *Mater Sci Forum*, v. 327-328, pp. 63-70.

PLATT, A., GUZMAN A., ZUCCARI A., THORNBURG D.W., RHODES B.F., OSHIDA Y., MOORE, B.K., 1997, "Corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel." *Am J Orthodont Dentofacial Orthop*, v. 112, pp.69-79.

POHL, M., HEßING, Ch., FRENZEL, J., 2002, "Elektrolytisches Bearbeiten von NiTi-Formgedächtnislegierungen", *Mater Corros*, v. 53, pp. 673-679.

POUND, B.G., 2008, "The electrochemical behaviour of nitinol in simulated physiological solutions", *J Biomed Mater Res A*, v. 85, pp.1103-1113.

PUN, D. K., BERZINS, D. W., 2007, "Corrosion behaviour of shape memory, superelastic, and nonsuperelastic nickel–titanium-based orthodontic wires at various temperatures", *Dent Mater*, v. 24, n. 2, pp. 221-227.

ROCHER, P., EL MEDAWAR, L., HORNEZ, M., TRAISNEL, M., BREME, J., HILDEBRAND H.F., 2004, "Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys", *Scripta Mater*, v. 50, pp. 255-260.

RONDELLI, G., 1996, "Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy", *Biomaterials*, v. 17, pp. 2003-2008.

RONDELLI, G., BRUNELLA, M.F., DE NARDO, L., CIGADA, A., 2006, "Corrosion Behaviour of Nitinol Vascular Stents", *Adv Sci Tech*, v. 59, pp. 252-257.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., 1999, "Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires", *Biomaterials*, v. 20, pp. 785-792.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., 2002, "Effect of copper on the localized corrosion resistance of Ni-Ti shape memory alloy", *Biomaterials*, v. 23, pp. 639-644.

RYHANEN, J. NIEMI, E., SERLO, W., NIEMELA, E. SANDVIK, P., PERNU, H. SALO, T., 1997, "Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behaviour in human cell cultures", *J Biomed Mater Res*, v. 35, pp. 451-457.

SCZERZENIE & PAUL, 2011, "Ni-Ti semi-finished products and related methods", WO 2011/053737.

SHABALOVSKAYA, S. A., 1996, "On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys", *Bio-Med Mater Eng*, v. 6, pp. 267-289.

SHABALOVSKAYA, S. A., 2001, "Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial", *Int Mat Rev*, v. 46, n. 4, pp. 230-250.

SHABALOVSKAYA, S. A., 2002, "Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol", *Bio-Med Mater Eng*, v. 12, pp. 69-109.

SHABALOVSKAYA, S. RONDELLI, G., ANDEREGG, J., XION, J.P., WU, M., 2004, "Comparative Corrosion Performance of Black Oxide, Sandblasted, and Fine-Drawn Nitinol Wires in Potentiodynamic and Potentiostatic Tests: Effects of Chemical Etching and Electropolishing" *J Biomed Mater Res B*, v. 69, pp. 223-231.

SHABALOVSKAYA, S., ANDEREGG, J., VAN HUMBEECK, J., 2008, "Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications", *Acta Mater*, v. 4 pp. 447-467.

SCHÄFER, T. E. BÖHLER, E. RUHDORFER, S., 2001, Epidemiology of contact allergy in adults", *Allergy*, v. 56, pp.1192-1196.

SCHEERDER, I., SOHIER, J., VERBEKEN, E., FROYEN, L., HUMBEECK, J., 2001, "Biocompatibility of Coronary Stent Materials: Effect of Electrochemical Polishing" *Mat-wiss u Werkstofftech*, v. 32, pp. 142-148.

SCHIFF, N., GROSGOGEAT, B., LISSAC, M., DELARD, F. 2002, "Influence of fluoride content and ph on the corrosion resistance of titanium and its alloys", *Biomaterials*, v. 23, pp. 1995-2002.

SCHUESSLER, A. BAYER, U. SIEKMEYER, G., STEEGMUELLER, R., STROBEL, M., SCHUESSLER, A., 2007, "Manufacturing of Stents: Optimize the Stent with New Manufacturing Technologies". In: *5th European Symposium of Vascular Biomaterials ESVB*, pp. 1-14, Strasbourg.

SILVA, M.A.C., GOMES, J.A.C., ORMIGA, F.O., 2011, "Influence of electrochemical polishing on the mechanical behaviour of nickel-titanium rotary files", *Aust Endod J*, DOI: 10.1111/j.1747-4477.2011.00308.x.

SIMKA, W., KACZMAREK, M., BARON-WIECHE, A., NAWRAT, G., MARCINIAK, J., ZAK, J., 2010, "Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy", *Electrochim Acta*, v. 55, pp. 2437–2441.

STAROSVETSKY, D., GOTMAN, I., 2001, "Corrosion behaviour of titanium nitride coated Ni–Ti shape memory surgical alloy", *Biomaterials*, v. 22, n. 13, pp. 1853-1859.

STEEGMÜLLER, R., FLECKENSTEIN, T., SCHUESSLER, A., 2006, "Is electropolishing equal electropolishing? A comparison study for nitinol stents". In: *Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference*, pp. 163-168, Boston

STOECKEL, 2000, "Nitinol Medical Devices and Implants" *Min Invas Ther & Allied Technol*, v. 9, n. 2, pp. 81-88.

STOECKEL, D., PELTON, A., DUERIG, T. 2004, "Self-Expanding Nitinol Stents – Material and Design Considerations" *Eur Radiol*, v. 14, n. 2, pp. 292-301.

THIERRY, B., MERHI, Y., BILODEAU, L., TREPANIER, C., TABRIZIAN, M., 2002, "Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an *ex vivo* porcine mode", *Biomaterials*, v. 23, pp. 2997-3005

TREPANIER, C., TABRIZIAN, M., YAHIA, L., BILODEAU, L., PIRON, D., 1998, "Effect of Modification of Oxide Layer on NiTi Stent Corrosion Resistance", *J Biomed Mater Res B*, v. 43, pp. 433- 440.

VANDENKERCKHOVE, R., CHANDRASEKARAN, M., VERMAUT, P., PORTIER, R., DELAEY, L., 2004, "Corrosion behaviour of a superelastic Ni-Ti alloy", *Mater Sci Eng A*, v. 378, pp. 532-536.

VAN HUMBEECK J., CHANDRASEKARAN M., DELAEY L., 1991, "Shape Memory alloys: materials in action", *Endeavour*, v. 15, n. 4, pp. 148-154.

VENUGOPALAN, R., TREPANIER, C., 2000, "Assessing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasive device design", *Min Invas Ther& Allied Technol*, v. 9, n. 2, pp. 67-73.

- WANG, Q.Y., ZHENG, Y.F., 2008, "The electrochemical behaviour and surface analysis of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47.2}\text{Co}_{2.8}$ alloy for orthodontic use", *Dent Mater*, v. 23, pp. 1207-1211.
- WEVER, D. J., VELDHUIZEN, A. G., SANDERS, M. M., SCHAKENRAAD J.M., VAN HORN J.R., 1997, "Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy", *Biomaterials*, v. 18, n. 16, pp. 1115-20.
- WIDU, F., DRESCHER, D., JUNKER, R., BOURAUUEL, C., 1999, "Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires", *J Mater Sci - Mater Med*, v. 10, pp. 275-281.
- WU, W., LIU, X., HAN, H., YANG, D. LU, S., 2008 "Electropolishing of NiTi for Improving Biocompatibility", *J Mat Sci Technol*, v. 24, n. 6, pp. 926 -930.
- ZINELIS, S., ELIADES, T., PANDIS, N., ELIADES G., BOURAUUEL C., 2007, "Why do nickel-titanium archwires fracture intraorally? Fractographic analysis and failure mechanism of in-vivo fractured wires", *Am J Orthodont Dentofacial Orthop*, v. 132, pp. 84-89.
- ZHENG, I.F., WANG, Q.Y., LI, L., 2008, "The Electrochemical Behaviour and Surface Analysis of $\text{Ti}_{49.6}\text{Ni}_{45.1}\text{Cu}_{5}\text{Cr}_{0.3}$ Alloy for Orthodontic Usage" *J Biomed Mater Res B*, v. 86, pp. 335- 340.