



**COPPE/UFRJ**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL TITÂNIO EM  
SOLUÇÕES DE CLORETO E FLUORETO DE SÓDIO**

Elisa Janzen Kassab

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Rio de Janeiro

Março de 2009

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL TITÂNIO EM  
SOLUÇÕES DE CLORETO E FLUORETO DE SÓDIO

Elisa Janzen Kassab

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

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

---

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Maria Guiomar de Azevedo Bahia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2009

Kassab, Elisa Janzen

Avaliação da corrosão sob tensão em ligas de níquel titânio em soluções de cloreto e fluoreto de sódio/ Elisa Janzen Kassab. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

IX, 80 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 74-80.

1. Níquel titânio 2. Corrosão sob tensão 3. Cloreto e fluoreto de sódio. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meu pais, Vera e Miguel.  
Tanto amor, carinho, dedicação e suporte me fazem  
agradecer todos os dias ser filha de vocês.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, **José Antonio da Cunha Ponciano Gomes**, pela orientação cuidadosa e segura desta dissertação. Seu apoio permanente nas diversas etapas deste trabalho foi fundamental para que me aprofundasse nos conhecimentos e técnicas da Engenharia de Materiais.

Aos **professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE, UFRJ**, pelos conhecimentos transmitidos durante meu curso de mestrado. Em especial **Lucio Sathler** e **Miranda** pelos ensinamentos na área de corrosão. Ao professor **Luiz Henrique de Almeida** pelas sugestões, incentivo e atenção, durante a elaboração deste trabalho.

Aos **colegas do laboratório de corrosão**, pelos bons momentos passados juntos. Ao **Alysson Bueno**, agradeço pela atenção na fase inicial de matérias, ao **Jefferson de Oliveira** pela ajuda com programas de computador e ao **Eduardo de Souza** um agradecimento especial por toda a ajuda prestada nesses dois anos de trabalho, desde ajustes de parafusos na máquina de tensão, esclarecimentos de dúvidas de relatórios e utilização dos equipamentos, até uso de programas de processamento de imagem.

À **Fabíola Ormiga Barbosa**, grande amiga e incentivadora para o meu ingresso no PEMM, pela companhia em várias etapas da vida acadêmica e pela ajuda que prestou em muitos desses momentos.

À **Suzana Canetti**, agradeço pelo apoio na vida profissional e acadêmica, além do incentivo e amizade.

Aos **amigos** que me acompanharam neste período, principalmente **Fernanda Campos, Flávia Lopes** e **Marcos Pereira**.

Ao **Rodrigo Gouvea**, agradeço por todo amor e carinho que dedica a mim. Seu caráter, inteligência e entusiasmo com o conhecimento me motivam em diferentes aspectos da minha vida.

Aos meus irmãos, **Marina, Pedro** e **Vitoria**, agradeço pelo apoio, cumplicidade e, principalmente, por serem meus grandes amigos.

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

## AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL TITÂNIO EM SOLUÇÕES DE CLORETO E FLUORETO DE SÓDIO

Elisa Janzen Kassab

Março/2009

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho a resistência à corrosão sob tensão da liga de níquel titânio (NiTi) sob a forma de fio foi avaliada em solução de cloreto e fluoreto de sódio. A realização de medidas eletroquímicas em graus diferentes de deformação do material foi feita através de uma célula eletroquímica acoplada a uma máquina de tração. Comparando-se os potenciais de pites em diferentes graus de deformação, conclui-se que não há influência significativa da deformação da liga de NiTi e de sua estrutura martensita no processo corrosivo. Adicionalmente, foi realizado um estudo comparativo da resistência à corrosão entre as ligas de NiTi e titânio beta através de medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica. Este estudo comprovou a melhor resistência à corrosão do titânio beta quando comparado ao NiTi. A possibilidade de ocorrer corrosão galvânica entre estes materiais também foi analisada. Para caracterização das ligas de NiTi, os corpos de prova utilizados nos ensaios foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STRESS CORROSION CRACKING EVALUATION OF NICKEL TITANIUM ALLOYS  
IN SODIUM CHLORIDE AND SODIUM FLUORIDE SOLUTIONS

Elisa Janzen Kassab

March/2009

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, stress corrosion cracking behavior of nickel titanium alloy (NiTi) as a wire was investigated in sodium chloride and sodium fluoride environments. Electrochemical measurements within different deformation degrees were carried out through an electrochemical cell coupled to a tension machine. Comparing pitting potentials in different deformations degrees, it is possible to conclude that there is no significant influence of NiTi deformation and its martensitic structure in corrosive behavior of the NiTi alloy. Additionally, electrochemical impedance spectroscopy and anodic polarization were used in a comparative study between NiTi and beta titanium alloys, which showed a better corrosion resistance of beta titanium alloy. The possibility of occurring galvanic corrosion was also evaluated. In order to characterize NiTi alloy, the samples used in the experiments were analyzed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1. Flúor.....   | 3         |
| 2.2. Ligas de níquel titânio.....   | 4         |
| 2.2.1. As ligas de NiTi no tratamento ortodôntico.....  | 6         |
| 2.3. Corrosão do NiTi.....  | 11        |
| 2.3.1. Corrosão sob tensão das ligas de NiTi.....   | 17        |
| 2.3.2. Influência do acabamento de superfície na resistência à corrosão.....  | 19        |
| 2.4. Biocompatibilidade da liga.....  | 21        |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>  | <b>24</b> |
| 3.1. Materiais.....   | 24        |
| 3.2. Metodologia .....  | 25        |
| 3.2.1. Ensaio eletroquímico com NiTi e TMA.....   | 25        |
| 3.2.2. Ensaio tração ao ar.....   | 26        |
| 3.2.3. Ensaio mecânico e eletroquímico.....   | 26        |
| 3.2.3.1. Medidas realizadas com tensão no patamar de superelasticidade.....   | 26        |
| 3.2.3.2. Medidas realizadas com tensões correspondentes a diferentes pontos da curva de tensão versus deformação..... | 28        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)..... | 29        |
| 3.2.5. Caracterização dos fios ortodônticos.....   | 29        |
| 3.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva.....                       | 29        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>31</b> |
| 4.1. Comportamento do NiTi em diferentes concentrações de fluoreto.....  | 31        |
| 4.2. Comparação entre o titânio beta e NiTi através de medidas eletroquímicas.....                             | 36        |
| 4.3. Ensaio com par galvânico .....  | 44        |
| 4.4. Ensaio mecânico preliminar.....   | 45        |
| 4.5. Ensaio mecânico e eletroquímico no patamar de superelasticidade.....                                      | 49        |
| 4.6. Ensaio mecânico e eletroquímico nos diferentes pontos da curva tensão versus deformação.....              | 59        |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>  | <b>73</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>74</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

As ligas de níquel titânio (NiTi) são materiais promissores em aplicações biomédicas. 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 da transformação martensítica e permitem que a liga de NiTi retorne a uma forma previamente definida, caso seja deformada até 8%. Essa transformação de fase pode ser induzida por temperatura (efeito de memória de forma) ou por carregamento ou tensão (superelasticidade).

Na odontologia, as ligas de NiTi equiatômicas têm sido amplamente utilizadas como fios para a ortodontia. Suas propriedades mecânicas permitem que o dente seja movimentado com forças mais leves e constantes, além de reduzir a necessidade de ajuste dos fios. No entanto, o comportamento mecânico de uma liga não é o único parâmetro a ser analisado na escolha de um material para fins ortodônticos. Uma vez que o fio encontra-se em contato com tecidos e fluidos biológicos, é importante que a liga de NiTi apresente uma adequada resistência à corrosão nos meios que simulem o ambiente oral.

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 ( $\text{TiO}_2$ ) e pode fornecer uma resistência à corrosão adequada. No entanto, esse filme pode tanto ser atacado quimicamente, como ser mecanicamente rompido. Dentre as substâncias que podem afetar a integridade do óxido de titânio, se inclui o cloreto e fluoreto. O íon cloreto é um componente comum aos fluidos biológicos do organismo e está presente na saliva. O flúor, por sua vez, é apontado como um dos grandes responsáveis pela redução mundial dos índices de cárie e pode estar presente desde nos dentifrícios até na água de abastecimento público.

A presença de corrosão nos fios de NiTi pode prejudicar a evolução do tratamento ortodôntico de diferentes formas. No caso da corrosão localizada há a formação de pites da superfície do material, que afetam o comportamento mecânico do fio, ao atuarem como concentradores de tensão. Na cavidade oral, o fio age tensionado, gerando forças que

realizam a movimentação dentária. Na presença de corrosão localizada, a força tende a ser menor e o tratamento, menos efetivo. Em casos mais extremos, pode ocorrer até mesmo a fratura do fio ortodôntico.

Caso o tipo de corrosão seja generalizada, o efeito sob a força gerada é menos pronunciado, pois há uma perda de massa mais uniforme. Porém, neste caso a liberação de íons pode ser intensa, com possíveis limitações no que se refere a biocompatibilidade do material. O níquel já foi descrito como um íon tóxico e alergênico, e a biocompatibilidade da liga de NiTi, que contém alto teor de níquel, ainda encontra-se em discussão. Embora alguns artigos relatem uma boa biocompatibilidade do material, há também estudos que indicam efeitos negativos da presença de NiTi em soluções biológicas.

A maioria dos estudos referentes à corrosão de ligas de NiTi foi realizada em condições estáticas e através de polarizações anódicas. Tais estudos pouco reproduzem as condições clínicas de aplicação da liga de NiTi como fios de ortodontia, os quais encontram-se tensionados para a movimentação dentária. Como a transformação de fase pode ser induzida pelo carregamento, faz-se necessária a avaliação da resistência à corrosão dos fios de NiTi na fase martensita, que pode ser diferente da apresentada quando em fase austenita. A possibilidade de ocorrer ruptura mecânica do filme de passivação quando o fio está submetido a uma tensão também deve ser investigada. Além disso, os poucos trabalhos que avaliam a corrosão sob tensão das ligas de NiTi foram desenvolvidos em meios contendo cloreto de sódio ou saliva artificial, mas não em meios contendo flúor

O objetivo desse trabalho é investigar e compreender o comportamento sob corrosão de ligas de NiTi em soluções de NaCl 9 g/l com e sem a presença de fluoreto. Além disso, determinar se e de que forma, o tensionamento do material afeta a resistência à corrosão das ligas de NiTi em presença de cloreto e cloreto contendo fluoreto. Adicionalmente foi realizado um estudo eletroquímico comparativo entre as ligas de NiTi e de titânio beta (TMA), uma vez que o titânio beta é descrito na literatura como apresentando uma excelente resistência à corrosão.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Flúor**

O flúor é um dos grandes responsáveis pela queda mundial da manifestação da doença cárie. Quando presente diariamente no meio bucal o pH crítico - o pH no qual a saliva não é mais capaz de proteger os dentes - passa de 5,5 para 4,5, o que reduz a desmineralização dentária. Ele também é capaz de aumentar a capacidade da saliva em repor minerais perdidos pelo dente, na forma de flúorapatita, levando a sua remineralização. Dessa forma o flúor age, principalmente, retardando a progressão da doença cárie (CURY, 2001).

O flúor pode ser utilizado de forma tópica e/ou sistêmica. O flúor sistêmico é encontrado mais freqüentemente na forma de gotas, comprimidos, fluoretação do sal e, sobretudo, na fluoretação da água de abastecimento. Esta última, uma eficiente medida em saúde pública. Além de econômico e independer de colaboração, é um método que, uma vez adotado, atinge todos os segmentos da população. A concentração de flúor ideal para a água de abastecimento sofre influência da temperatura do ar, mas, segundo TOASSI et al. (2007), sua faixa está entre 0,7 e 1,0 ppm para algumas cidades brasileiras. Somado ao flúor ingerido por outras fontes, o consumo diário de flúor pode atingir 0.084 mg F/kg para crianças de comunidades brasileiras (MARTINS et al., 2008).

Topicamente é encontrado nos dentifrícios, bochechos e aplicações profissionais de gel, espuma ou verniz pelo cirurgião dentista, que estabelece a necessidade da freqüência das aplicações. Os enxaguatórios bucais apresentam uma concentração de íons fluoreto em torno de 200 ppm e os dentifrícios variam, em sua maioria, entre 1000 e 1500 ppm (ROBIN & MEIRELIS, 2007 a). Quando aplicado pelo profissional, a concentração pode variar de 9.000 até 23.000 ppm e o flúor pode ser neutro ou acidulado. Sendo o acidulado mais reativo, necessita menor freqüência de aplicação (CURY, 2001).

O uso do flúor, por ser um dos principais responsáveis pela redução significativa dos índices de cárie, faz parte da maioria dos programas de promoção de saúde e prevenção das doenças bucais. Como consequência, a parcela da população que tem acesso aos serviços

de saúde, bens de higiene ou água tratada entra em contato diário com o flúor, seja de forma tópica ou sistêmica.

## **2.2. Ligas de níquel titânio**

As ligas de níquel titânio para fins ortodônticos são ligas binárias geralmente de composição próxima à equiatômica (ES-SOUNI et al., 2002). 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; KAO et al., 2007).

As propriedades de memória de forma e superelasticidade conferem à liga particularidades mecânicas importantes para uso ortodôntico, pois 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 de fase austenita para uma fase martensita auto-acomodada reversível, sob efeito de mudanças na temperatura e tensão (THOMPSON, 2000; DAYANANDA & SUBBA RAO, 2008).

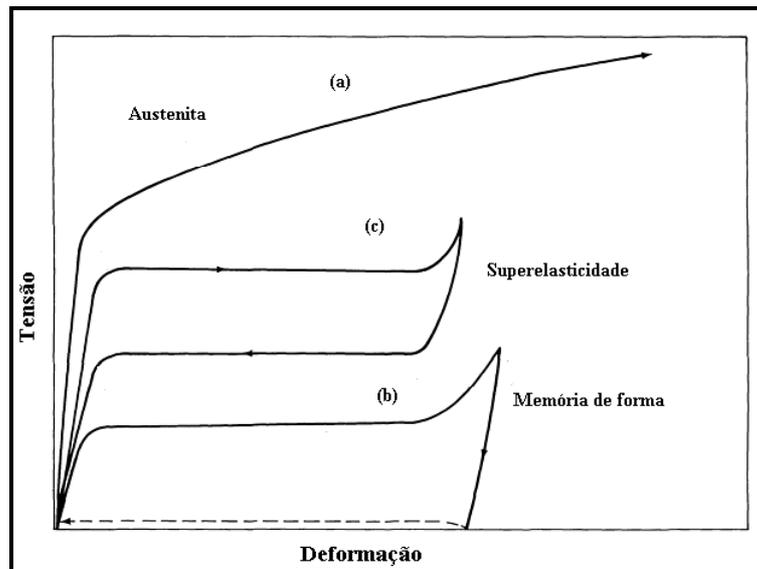
No caso da memória de forma a transformação martensítica é induzida pela redução da temperatura e permite a deformação do material. Quando novamente aquecido o material retorna à fase austenita e recupera a sua forma original. A indução da transformação martensítica também pode ocorrer pela tensão e o retorno para a fase austenita com a remoção da tensão. Quando isso acontece o comportamento é chamado superelástico ou pseudoelástico (HODGSON et al., 1992; THOMPSON, 2000).

A estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) indica a fase austenita e é a forma mais rígida da liga. Durante o resfriamento ou aplicação de uma tensão há um rearranjo atômico referente à transformação martensítica e a estrutura cristalina apresenta-se como hexagonal. Esta transformação é capaz de aumentar a ductilidade da liga de NiTi (THOMPSON, 2000).

A transformação de fase, dependendo do tratamento térmico recebido e da presença de um terceiro elemento na liga, pode ser em uma etapa – da fase B2 (austenita) para a fase B19' (martensita) – ou possuir uma etapa intermediária – fase R – que inclui a participação de precipitados do tipo  $Ni_4Ti_3$ . A fase R, romboédrica, ocorre mais frequentemente durante o resfriamento que durante o aquecimento da amostra e pode ser detectada quando há mais de um pico nos ensaios de Espectroscopia de Energia Dispersiva, também chamado de 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 B19' (KROGER et al., 2008).

Para as ligas com memória de forma existem temperaturas de transformação de fase que são críticas e que dependem da quantidade de níquel presente na liga. A transformação martensítica inicia-se a uma temperatura  $M_s$  (*Martensita Start*) e, em  $M_f$  (*Martensita finish*), a liga apresenta-se inteiramente em sua fase martensita. De forma análoga,  $A_s$  (*Austenita Start*) e  $A_f$  (*Austenita 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 de CCC.

O comportamento mecânico do níquel titânio em função da temperatura é resumido na figura 1. Em (a) se tem o comportamento da liga em sua fase austenita, semelhante a 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  $A_f$  (b). 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. Com a remoção da tensão, a martensita reverte para austenita em tensão mais baixas, resultando no comportamento superelástico (c) (DAYANANDA & SUBBA RAO, 2008).



**Figura 1.** Típica curva de tensão versus deformação em diferentes temperaturas, mostrando o comportamento (a) na fase austenita, (b) memória de forma e (c) superelástico (HODGSON, 1992).

### 2.2.1. As ligas de NiTi no tratamento ortodôntico

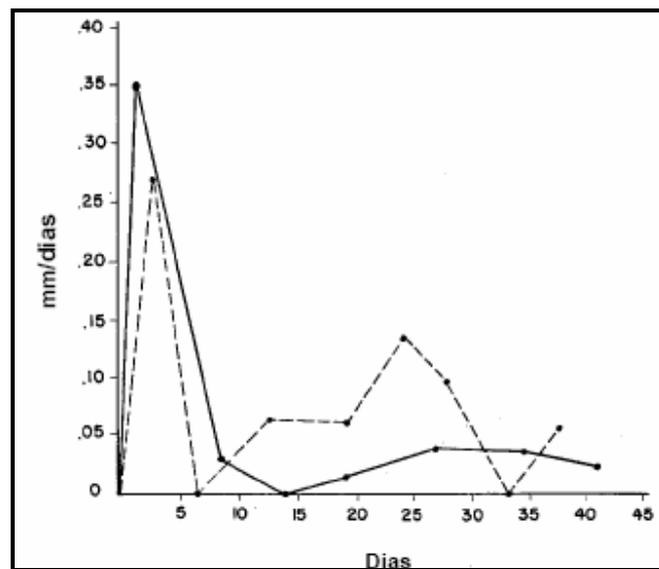
O NiTi tem diversas aplicações biomédicas. Na área de medicina cardiovascular, vem sendo amplamente utilizado como fio guia para angioplastia e como stents. Na odontologia, uma das suas principais formas de aplicação é sob a forma de fios para a ortodontia.

A utilização de fios ortodônticos de NiTi apresenta algumas vantagens em relação a outras ligas utilizadas com o mesmo objetivo: a movimentação dentária ocorre sob força constante em um período longo, o que aumenta o tempo entre as consultas de ativação do aparelho (YOKOYAMA, 2001; WATANABLE & WATANABLE, 2003). Além disso, a superelasticidade permite que a ativação do aparelho seja feita com forças leves (NAKANO et al., 1999), o que favorece o processo de remodelação do osso (WANG et al., 2007).

PROFFIT (2000) dividiu o tratamento ortodôntico em três estágios principais: o *Alinhamento e Nivelamento dos dentes* constitui o primeiro estágio, seguido pela *Correção da Relação Molar e Fechamento de Espaço*, sendo que a *Finalização* representa o terceiro estágio. Cada um desses estágios apresenta uma terapia mecânica diferente e requer,

portanto, arcos com propriedades específicas. Para o estágio inicial o autor indica o fio de NiTi superelástico, gerando uma força de aproximadamente 50 g. Os fios redondos devem ser preferidos aos fios retangulares, pois resultam em menor deslocamento do ápice radicular e, conseqüentemente, são menos danosos às raízes dos dentes.

Durante o tratamento, a movimentação dentária ocorre quando há a aplicação prolongada de uma força e, conseqüentemente, remodelação óssea. Nesse processo, três fases distintas podem ser estabelecidas: a *fase inicial*, na qual há rápido deslocamento do dente dentro do alvéolo; a *fase de estagnação*, em que o movimento dentário cessa ou é bem pequeno; e *fase de pós-estagnação*, em que há aumento do deslocamento do dente (GRABER & VANARSDALL, 2000). A figura 2 representa graficamente as três fases de movimentação do dente.



**Figura 2.** Curva com os três estágios de movimentação dentária para diferentes aplicações de força. A linha pontilhada representa uma força de 200 g e a linha contínua de 10 g (GRABER & VANARSDALL, 2000).

A magnitude da força exerce importante influência na movimentação dentária. Enquanto que, com forças leves a movimentação do dente ocorre gradualmente, com forças pesadas o movimento demora a ser iniciado, mas é seguido por uma movimentação rápida

(GRABER & VANARSDALL, 2000). No entanto, uma relação mais concreta entre força e deslocamento dentário é difícil de ser estabelecida. Dificuldades de medição da força *in vivo*, presença de forças externas (como as da musculatura da boca), assim como a complexidade das modificações teciduais que ocorrem na cavidade oral quando um tratamento ortodôntico é realizado dificultam a correlação entre forças e movimento dentário.

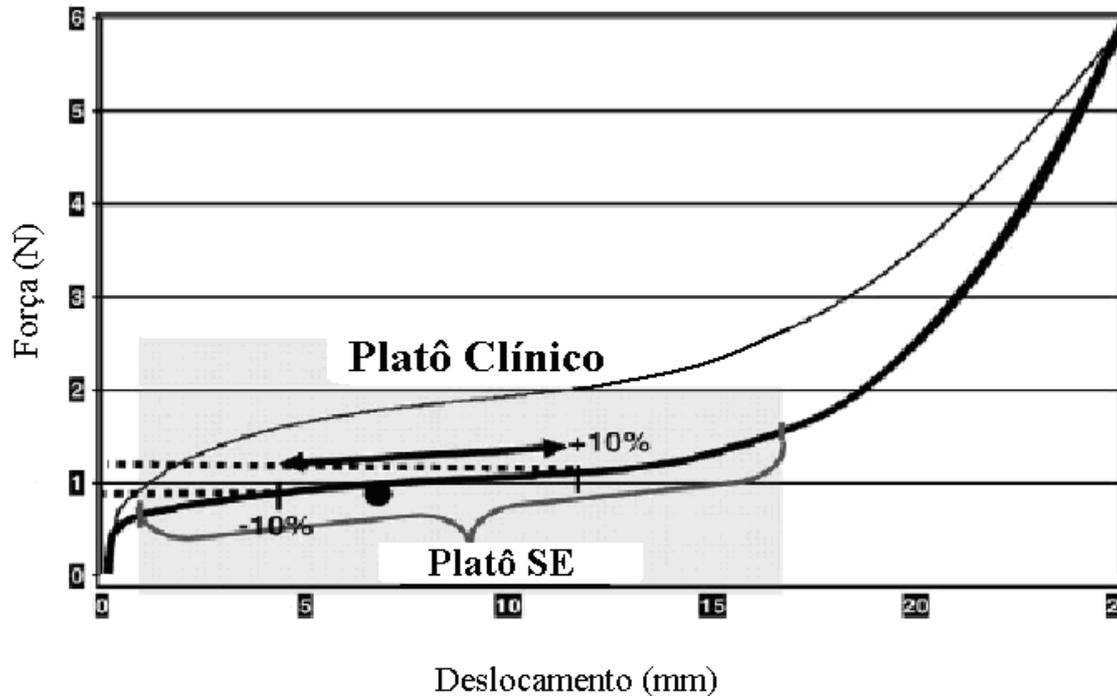
A intensidade da força aplicada também influencia diretamente a resposta biológica ao tratamento. Forças pesadas podem ser traumáticas, pois diminuem excessivamente o fluxo sanguíneo, aumentam as chances de dor, necrose das células do ligamento periodontal e o risco de reabsorção óssea. O ideal são as forças leves e contínuas, que sejam mantidas ao menos 6 horas por dia. Até certo ponto, a aplicação da força cresce proporcionalmente com a movimentação dentária, mas depois desse ponto o aumento de pressão no dente não influi no movimento. A força ótima é a menor força que produz maior movimentação (PROFFIT, 2000).

No entanto, a força gerada pela desativação do fio ortodôntico de NiTi, que deveria ser leve e constante, apresenta grande variação entre fios de diferentes fabricantes, o que dificulta a aplicação da teoria à situação clínica. A disparidade das forças geradas por fios para fins ortodônticos de oito diferentes fabricantes foi significativa, variando de 834 g a 190 g quando os fios foram movimentados de 0,2 a 2 mm (GURGEL et al., 2001). Grande discrepância de forças também foi encontrada por NAKANO et al. (1999) ao avaliarem as propriedades mecânicas de 42 tipos de ligas de NiTi usadas como fio ortodôntico comercializadas por nove diferentes empresas. Os dados foram obtidos durante o processo de descarregamento da força, simulando a força exercida pelo fio ortodôntico para a movimentação de um dente mal posicionado e mostraram níveis de força com uma variação significativa entre os diferentes tipos da liga de NiTi. A maior diferença foi nos fios de NiTi trabalhado a frio, nos quais a força de ativação chegou a variar entre 3 g e 340 g. Esta diferença ocorre porque quando há uma alteração da composição química da liga, há alteração das temperaturas de transformação de fase. Quanto mais afastada a temperatura do ensaio for de  $M_s$ , maior será a força exercida pelo fio.

Além disso, diferentemente do esperado, uma das principais características da liga, o fenômeno de superelasticidade, não foi verificada por todos os autores que estudaram as propriedades mecânicas de fios de NiTi. Enquanto que todas as oito amostras de NiTi de diferentes fabricantes de fios de ortodontia que foram avaliadas através de testes de deflexão apresentaram superelasticidade (GURGEL et al., 2001), um estudo desenvolvido por SEGNER & IBE (1995) mostrou que os materiais ou não apresentavam as características de superelasticidade ou ela não era suficiente para fornecer qualquer vantagem clínica ao material. A análise foi feita através da simulação de uma situação clínica de aplicação de um fio ortodôntico, controlando o deslocamento do bráquete intermediário de um sistema de três bráquetes e através da medição de força durante a curva de desativação. Os autores também atentaram para a dificuldade em se determinar a tensão que é exercida no arco na clínica ortodôntica. Esta dificuldade ocorre porque na situação clínica o movimento do dente depende de outros fatores além da tensão aplicada, como o comprimento do fio entre os bráquetes e a fricção entre fio e bráquete, o que reduz a força efetiva. A aplicabilidade clínica do fenômeno de superelasticidade também foi contestada em um trabalho que simulou os esforços sobre os dentes. Os valores de tensões resultantes da simulação de flexão de arcos de níquel titânio foram menores que os valores de tensão no patamar de superelasticidade da liga, significando que na situação clínica, os fios estariam em seu primeiro regime elástico (CAMPISTA, 2005). Como a superelasticidade ocorre entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_d$ , a temperatura dos ensaios, nestes casos em que o fenômeno de superelasticidade não foi verificado, foi acima de  $M_d$ .

BARTZELA et al. (2007) definiram um platô clínico do material, que representa cerca de 10% em termos de deformação do platô de superelasticidade e que deve fornecer uma força baixa, mas com uma duração constante, como mostrado na figura 3. Os autores utilizaram 48 fios de NiTi de cinco diferentes fabricantes para avaliar as propriedades mecânicas de fios superelásticos. Essa amostra foi submetida a testes mecânicos - teste de flexão em 3 pontos - até formar os platôs de carregamento e descarregamento. As ligas que apresentaram platôs clínicos maiores ou iguais a 0,5 mm foram consideradas superelásticas. Entre 0,5 e 0,05 mm as ligas foram qualificadas no meio termo entre superelásticas e não elásticas e abaixo de 0,05 mm como não elásticas. Como resultado, quatro dos fios analisados deformaram permanentemente após o teste e não foram classificados, 29 fios

apresentaram superelasticidade, nove não apresentaram e 7 fios ficaram no limite da superelasticidade.



**Figura 3.** O platô clínico corresponde a 10% do platô superelástico – platô SE (BARTZELA et al., 2007). A presença desse platô permite que a força aplicada ao dente se mantenha constante durante a movimentação do elemento dentário.

A partir da revisão de literatura apresentada, é possível notar que os fios de NiTi utilizados em ortodontia geram forças variáveis e que essa força exerce considerável influência na fisiologia da movimentação dentária. Uma vantagem das ligas de níquel titânio, por apresentarem a propriedade de pseudoelasticidade, é a geração de um platô de força que não apenas permite a movimentação do dente de forma mais gradual e fisiológica - reduzindo as possibilidades de reabsorção radicular e óssea à distancia, mas também são forças mais duradouras e, conseqüentemente, a reativação assim como a troca do fio ocorrem em maiores intervalos de tempo. Porém, um controle do nível de força desse platô clínico é essencial.

### 2.3. Corrosão do NiTi

As ligas de NiTi apresentam uma boa resistência à corrosão em função da formação de um filme protetor constituído de Ni(OH)<sub>2</sub> ou NiO e, principalmente, TiO<sub>2</sub> (HUANG, 2002; FIGUEIRA et al., 2009). No entanto, assim como a maioria dos biomateriais metálicos, o NiTi pode estar sujeito a corrosão. Apesar de bastante resistente quimicamente, o TiO<sub>2</sub> pode ser atacado por algumas substâncias, como HCl e, principalmente, HF (AZEVEDO, 2003; SCHULTE et al., 2004).

Clinicamente, as conseqüências da corrosão são: alteração da ação mecânica do fio, que pode aumentar o tempo de duração do tratamento ortodôntico; a liberação de íons, que podem afetar a biocompatibilidade da liga (SCHIFF et al., 2006) e, em casos mais extremos, a fratura do fio (YOKOYAMA, 2001; WANG et al., 2007).

Muitos autores realizaram estudos para avaliar a resistência à corrosão das ligas de NiTi em meios potencialmente corrosivos, como os que contém fluoreto e 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). Na maioria dos trabalhos, os estudos foram conduzidos na ausência de tensão e, portanto, com o NiTi em sua fase austenita.

Nesse contexto, a diminuição da resistência à corrosão do NiTi em presença de íons cloreto e fluoreto foi amplamente relatada na literatura. O tipo de corrosão associada ao processo variou entre corrosão localizada em meios de cloreto e fluoreto e dissolução ativa do material, apenas relatada quando a solução continha flúor.

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 (KIM & JOHNSON, 1999; CHENG et al., 2003; VANDENKERCKHOVE et al., 2004; WANG et al., 2006). Resultados semelhantes foram relatados com ligas de NiTi ensaiadas em saliva artificial (HUANG, 2002; AZEVEDO, 2003; LIU et al., 2007), em solução de Ringer (ES-SOUNI et al., 2002; CARROLL & KELLY, 2003) e em solução de Hank (WEVER et al., 1998). A

análise das superfícies das amostras polarizadas revela extensa formação de pites (KIM & JOHNSON, 1999; Li et al., 2007). Em soluções de saliva artificial, a presença de pH mais ácido ou muito alcalino diminui a resistência à corrosão do material (WANG et al., 2006).

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 sete tipos 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 presença de cloreto de sódio, houve corrosão por pites e a média do potencial de pite foi em torno de 400 mV<sub>ecs</sub>.

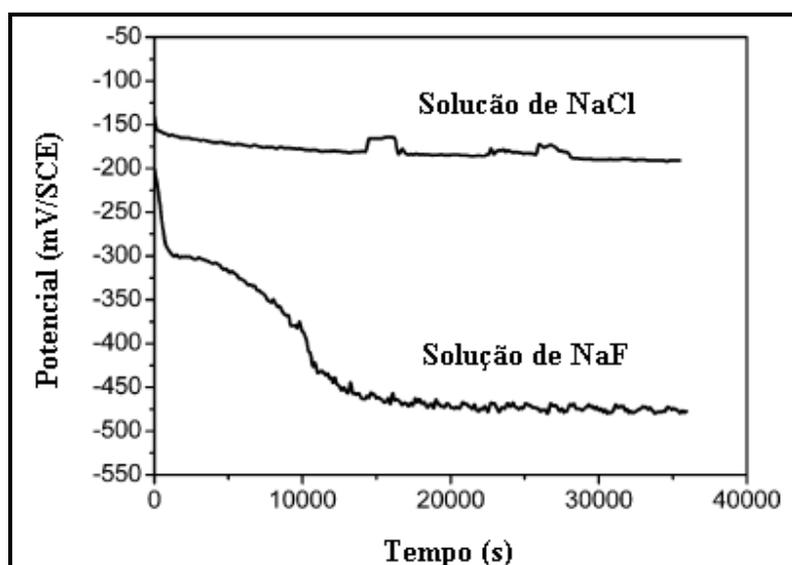
Em presença de flúor, a liga de NiTi pode apresentar corrosão localizada ou, em altas concentrações de fluoreto e/ou pHs muito ácidos, pode não haver a formação do filme de passivação, ocorrendo a dissolução ativa do material. AZEVEDO (2003) testou fios de NiTi superelástico e termoativado de dois diferentes fabricantes em saliva sintética com acréscimo de 2 g/l de fluoreto de sódio ou com gel acidulado a 10%. Foram realizadas curvas de polarização anódica, curvas corrente versus tempo para a avaliação do estado de passividade e avaliação da topografia dos materiais por MEV. Os fios apresentaram corrosão localizada em saliva sintética com fluoreto 2 g/l. A inexistência de passivação foi verificada nos ensaios com saliva artificial e gel de flúor acidulado a 10%, nos quais os materiais apresentaram corrosão uniforme, com dissolução ativa.

SCHIFF et al. (2002) compararam as propriedades eletroquímicas das ligas de TiAl6V4, NiTi e NiTiCo com o titânio puro, em função do pH e do teor do fluoreto no meio. Nesse estudo, as amostras de metal foram colocadas em quatro meios diferentes: saliva artificial; saliva acidificada; saliva fluoretada e saliva fluoretada e acidificada. Para o estudo da resistência à corrosão foram realizadas curvas de potencial versus tempo e curvas de polarização e os autores concluíram que na presença de fluoreto há quebra do filme de passivação do titânio. As ligas de NiTi e NiTiCo apresentaram menor resistência à corrosão do que a liga de TiAl6V4 e o titânio puro. Em todos os casos houve diminuição da resistência à corrosão nos meios fluoretados, especialmente no meio acidificado e fluoretado.

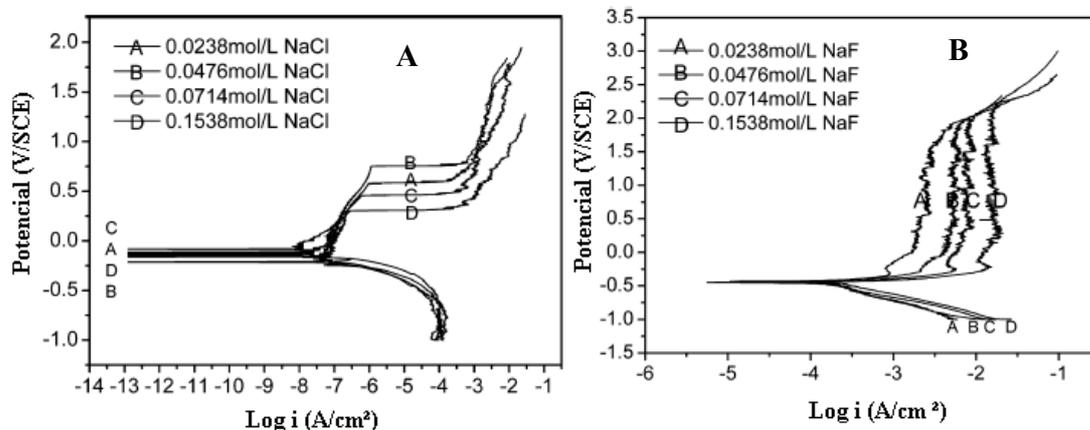
A avaliação da influência de três soluções de enxaguatório bucal fluoretadas (Acorea<sup>®</sup>, Elmex<sup>®</sup> e Meridol<sup>®</sup>) na resistência à corrosão de fios ortodônticos de diferentes ligas a base de titânio – TMA, TiNb, NiTi e CuNiTi – revelou que os fios de NiTi foram os que sofreram a maior taxa de corrosão, particularmente nas soluções de Acorea<sup>®</sup> e Meridol<sup>®</sup>, comprovando um comportamento sob corrosão negativo da liga quando em presença de íons fluoreto (SHIFF et al., 2004).

Comparando-se a ação dos íons cloreto e fluoreto sobre o filme formado na liga de NiTi é possível verificar que o fluoreto é ainda mais agressivo que o cloreto, uma vez que é capaz impedir a formação do filme de passivação. Mesmo quando o filme é formado na presença de fluoreto, ele pode ser mais facilmente rompido e apresentar valores de potenciais de pites mais baixos que em presença de cloreto. Além disso, o potencial de corrosão do NiTi em presença de íons flúor é mais negativo que em soluções de cloreto. Li et al. (2007) investigaram as características da corrosão dos fios ortodônticos superelásticos de níquel titânio em soluções de concentração variada de cloreto (NaCl) e fluoreto (NaF) através de testes de potencial de corrosão, polarizações potenciodinâmica e potenciodinâmica cíclica. Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas a fim de observar a morfologia da superfície antes e depois dos testes. Na medição do potencial de corrosão, houve uma queda pronunciada do potencial na solução contendo NaF quando comparada com a solução de NaCl, sugerindo a não formação do filme de passivação na presença de fluoreto. Enquanto a solução de NaCl permaneceu com o potencial de  $-150 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  durante o tempo, na solução de NaF o potencial inicial foi de  $-200 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  e foi caindo até 12.500 segundos, quando estabilizou em um potencial de cerca de  $-450 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ , como mostra a figura 4. Os resultados da polarização anódica (figura 5) e a análise da superfície após os testes indicaram a ocorrência de corrosão por pite nos fios em solução de cloreto. Já na presença da solução de fluoreto, o comportamento na polarização anódica foi diferente, com densidade da corrente significativamente maior, mostrando não haver a região de passivação. Durante os testes, os fios adquiriram uma coloração marrom escura, contrastando com os fios em solução de cloreto, que continuaram brilhantes. Não foi verificada a presença de corrosão de pites e sim a corrosão atacando o material em toda a sua extensão. Houve também redução do diâmetro do fio após a imersão em NaF se comparada após a imersão em NaCl, o que deixa clara a corrosão generalizada. O resultado

da polarização cíclica em soluções de fluoreto e cloreto individualizadas também indica uma dissolução ativa do fio em presença de fluoreto, pois não há histerese. Ao contrário, em presença de cloreto há um comportamento de histerese, sugerindo uma repassivação de capacidade inferior. O mesmo teste realizado em solução mista de fluoreto e cloreto revelou a corrosão por pites, que é mais evidente quanto maior a concentração de fluoreto e cloreto, além da corrosão generalizada. A partir desses resultados os autores concluíram que a liga de NiTi, em meio de cloreto, possui uma região passiva, com baixa densidade de corrente, baixo potencial de pite e a reprotção do material. Em contrapartida, sofrem corrosão uniforme na presença de fluoreto. A interação entre os dois meios reduziu a resistência à corrosão das ligas, que passaram a apresentar tanto corrosão generalizada como corrosão por pites, sendo por isso mais agressiva do que as soluções individuais de fluoreto e cloreto.

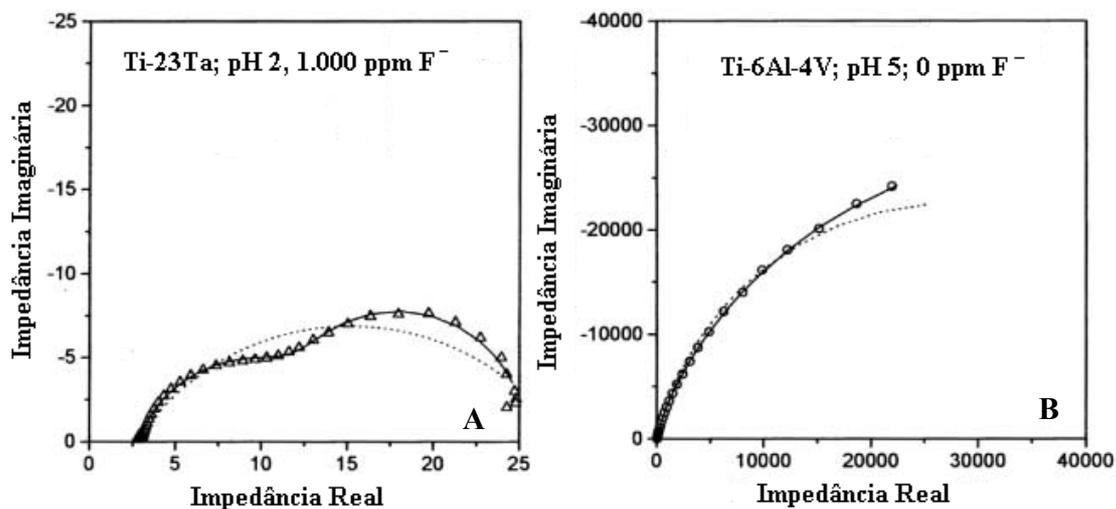


**Figura 4.** Curva Potencial versus Tempo para liga de NiTi em solução de NaCl e NaF. O potencial de corrosão do NaCl é maior que o potencial para a solução de NaF (LI et al., 2007).



**Figura 5. A.** Curvas de polarização para os fios de NiTi em diferentes soluções de cloreto de sódio. O meio menos corrosivo foi em B, pois o potencial de pite é mais alto. **B.** Curvas de polarização para os fios de NiTi em diferentes soluções de fluoreto de sódio mostrando o meio ser bastante corrosivo, pois as correntes são altas e há dissolução ativa do material (LI et al., 2007).

A avaliação da estabilidade do filme de  $\text{TiO}_2$  de ligas de titânio em meios contendo flúor foi feita por ROBIN & MEIRELIS (2007 a), que estudaram a corrosão de Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial em pHs 2, 5 e 7 em diferentes concentrações de fluoreto (0, 1.000, 5.000 e 10.000 ppm). As amostras foram submetidas à medida de potencial versus tempo, avaliadas pelo diagrama de Pourbaix, testes de polarização anódica e impedância. A partir dos resultados, os autores notaram uma menor estabilidade do filme de passivação quando a concentração de fluoreto era maior e/ou o pH era mais ácido. Na presença de pH 2 e concentração de fluoreto entre 1.000 e 10.000 ppm, assim como em pH 5 e concentração de  $\text{F}^-$  entre 5.000 e 10.000 ppm, a liga teve comportamento considerado como ativo. A figura 6 mostra as curvas de impedância das ligas: uma alta resistência à polarização é observada na liga Ti-6Al-4V em saliva artificial e pH 5 sem íons fluoreto, uma vez que na representação da curva de impedância não é possível visualizar o fechamento do arco. De forma oposta, percebe-se uma baixa resistência à polarização da liga Ti-23Ta em saliva artificial em pH ácido na presença de íons fluoreto, que na figura é percebido pelo fechamento do arco em  $25 \text{ Ohm.cm}^2$ .



**Figura 6. A.** Teste de impedância para Ti-6Al-4V em saliva artificial e pH 5 sem íons fluoreto revelando a alta resistência à polarização. **B.** Teste de impedância para Ti-23Ta em saliva artificial e pH 2 contendo 1.000 ppm de íons fluoreto. O fechamento do arco revela uma baixa resistência à polarização (ROBIN & MEIRELIS, 2007 a).

Como o fio encontra-se em contato com bráquetes metálicos, há ainda a possibilidade de ocorrer corrosão galvânica. Este tipo de corrosão ocorre pela diferença de potencial entre dois diferentes metais que estão em contato levando à corrosão mais intensa do material com potencial mais negativo. SCHIFF et al. (2006) estudaram a corrosão galvânica entre fios (NiTi, CuNiTi) e bráquetes (Ti, FeCrNi, CoCr) em saliva artificial Fusayama Meyer e duas soluções de enxaguatório bucal – Elmex e Meridol – com concentração de 250 ppm de flúor e mediram a concentração de íons liberada. A maior liberação de íons foi na presença de fios de NiTi com bráquetes de CrCo, seguida de fio de NiTi com bráquete de FeCrNi e fios de NiTi com bráquetes de Ti (figura 7), indicando maior corrosão quando há presença desses materiais na boca. Em todos os casos, corrosão galvânica e, conseqüentemente, a liberação de íons foi maior na presença de fluoreto se comparada com a saliva artificial.



saliva artificial. A avaliação da resistência a corrosão feita através de curvas de polarização com amostras de NiTi sem carregamento e com carregamentos de 50, 100 e 150 g, revelou que em todas as situações houve a transição dos estados passivo para ativo das amostras, sem diferenças significantes nos potenciais de pites (HUANG, 2002). Em eletrólito semelhante, fios ortodônticos foram submetidos a tensionamento mecânico cíclico e ensaios eletroquímicos. Embora os autores não apresentem os resultados da polarização anódica, afirmam que, na avaliação da resistência à corrosão, não houve diferença de comportamento em relação àqueles ensaiados sem tensões mecânicas (WIDU et al., 1999).

No entanto, há autores que encontraram piora nos resultados do comportamento sob corrosão quando o material é submetido, concomitantemente, a ensaios mecânicos. WANG et al. (2007) avaliaram o processo corrosivo até a fratura de fios de NiTi sob carregamento constante em saliva artificial e concluíram que a liga é mais susceptível à fratura quando submetida a uma tensão elevada e em saliva acidificada. Ao promover a flexão de três pontos de fios ortodônticos e realizar curvas de polarização anódica, LIU et al. (2007) compararam a resistência à corrosão de fios de NiTi sem e com tensionamento e encontraram potenciais de corrosão mais ativos, densidades de correntes mais altas durante a corrosão e menor resistência à polarização nos fios submetidos ao carregamento, resultados que sugerem a degradação do óxido de passivação com o carregamento do material.

Há ainda, relatos na literatura que não descartam a possibilidade da deformação do material afetar de forma positiva o seu comportamento eletroquímico. Fios de NiTi que foram submetidos a tensões mecânicas e deformação de 3% durante a realização de polarização potenciodinâmica em eletrólito de NaCl 0,9% apresentaram correntes três vezes mais baixas no seu estado passivo, apesar de seu potencial de pite ser mais baixo que os das amostras sem deformação (SHABALOVSKAYA et al., 2009).

Em meios que contenham flúor, a avaliação da corrosão sob tensão foi realizada com o titânio puro, que apresentou uma diferença na topografia de superfície e tempo de fratura quando comparado com o material que foi exposto apenas a tensões mecânicas. Em eletrólito de uma marca comercial de flúor tópico – Elmex – as amostras fraturaram em menor tempo, de forma frágil e apresentaram corrosão por pites em sua superfície quando

foram concomitantemente submetidas a tensões mecânicas. O titânio que foi mecanicamente induzido à fratura, por sua vez, apresentou uma superfície de fratura com ampla deformação plástica, caracterizando uma fratura dúctil (KÖNÖNEN, 1995).

De acordo com a literatura, pode-se constatar, que o fio de NiTi apresenta considerável resistência à corrosão, porém afetada na presença de íons cloreto (presente na saliva) e, principalmente, fluoreto. A corrosão pode ser através da quebra do filme de passivação - corrosão de pite - ou pela dissolução ativa do material - corrosão generalizada. A corrosão de pite funciona como um concentrador de tensões e resulta em queda da resistência mecânica. Com a diminuição da força aplicada sobre o fio, este permanece na boca sem tanta efetividade, prolongando o tempo do tratamento ortodôntico. A corrosão generalizada, gerada principalmente em meios com flúor acidulado, causa redução na espessura do fio e libera uma maior quantidade de íons níquel, que podem afetar a biocompatibilidade do material. As avaliações da resistência à corrosão sob tensão não são conclusivas e não foram encontradas pesquisas realizadas em ambiente contendo fluoreto.

### **2.3.2. Influência do acabamento de superfície na resistência à corrosão**

O acabamento de superfície exerce considerável influência na resistência à corrosão da liga de NiTi. 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. No entanto, a qualidade da superfície da liga de NiTi utilizada para fins ortodônticos varia de acordo com fabricante, tipo de tratamento recebido, fabricação e manipulação do material e, pode estar aquém da qualidade esperada para um material que estará em contato direto com o organismo e que, portanto, deve apresentar-se com boa resistência à corrosão.

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. Durante o carregamento mecânico, esses defeitos podem servir como sítios de

iniciação de trinca (FROTSCHER et al., 2008). Por sua vez, é provável que a trinca formada cause a ruptura do filme de óxido de titânio e, conseqüentemente, é possível estabelecer uma associação entre possíveis defeitos na liga de níquel titânio com sítios de iniciação da corrosão localizada (HUANG et al., 2003; SHABALOVSKAYA et al., 2008; HEßING et al., 2008).

Melhores resultados frente à corrosão em superfícies mais lisas foram amplamente relatados. Investigações de amostras de Nitinol (50,8 at.% Ni) mostraram que a liga apresentou partículas ou inclusões, que possuíam composições químicas diferentes da matriz original e tinham como base o Ti, na forma de dióxido de titânio,  $Ti_2NiO$ , carbeto de titânio ou óxido de carbeto de titânio. Essas inclusões tornam a superfície do material mais rugosa e aparentaram ter menor resistência à corrosão, pois a composição química ao redor delas foi modificada após polarização em solução de NaCl 0,9% (SHABALOVSKAYA et al., 2008).

ES-SOUNI et al. (2002) compararam dois fios ortodônticos com acabamentos de superfície diferentes e verificaram uma menor faixa de passivação no fio que com superfície rugosa. Apesar dos dois grupos sofrerem corrosão por pites, os valores do potencial de pite eram mais altos quando havia melhor acabamento de superfície. A análise das superfícies por microscopia eletrônica de varredura mostrou que os pites seguiam ranhuras apresentadas pelo material. Além disso, estudos mostram que a quantidade de Ni liberada por fios de NiTi com superfícies rugosas tendem a ser maiores que fios com superfícies mais lisas (WIDU et al., 1999).

SCHULTE et al. (2004) utilizaram a microscopia eletrônica de varredura com alternância de corrente para explicar os mecanismos envolvidos na iniciação da corrosão de pites. O método permitiu a visualização de irregularidades microscópicas no óxido de passivação formado nas amostras imersas em meio de NaCl e a associação dos pites à falta de homogeneidade do filme.

Dessa forma, um tratamento de superfície adequado deve ser realizado nas ligas de NiTi que forem utilizadas em ambientes agressivos, como os encontrados na cavidade oral. Enquanto polimentos eletroquímicos melhoram o comportamento sob corrosão, o

polimento mecânico pode piorar este comportamento, pela remoção do filme de passivação (MIAU, 2006). CARROL & KELLY (2003) mediram os potenciais de pites de fios de NiTi com e sem polimento mecânico em ambientes simulando os fluidos corporais, dentre eles o meio com 0,9% de NaCl a pH 6,3 e encontraram valores menores dos potenciais de pites dos fios com polimento mecânico de superfície. Outra desvantagem do polimento mecânico é a possibilidade deste procedimento induzir a transformação martensítica do material através da aplicação de uma tensão (POHL et al., 2004). Os autores sugerem procedimentos eletrolíticos para atingir um bom acabamento de superfície. No entanto, a utilização prolongada deste procedimento pode formar ondas no material e, portanto, deve ser evitada.

#### **2.4. Biocompatibilidade da liga**

WIDU et al. (1999) definiram a biocompatibilidade de um material quando este não causa reações tóxicas, alérgicas ou carcinogênicas e, ainda, quando esse material não sofre alteração das suas propriedades físicas quando utilizado *in vivo*. A biocompatibilidade pode ser afetada nos casos em que o material sofre corrosão e libera íons, que podem entrar em contato com diversos tecidos do organismo.

Para a liga de NiTi o processo corrosivo torna-se preocupante pela possível liberação de Ni, que poderia ter efeitos nocivos no organismo. RAHILLY & PRICE (2003) atentaram para o fato de que há pacientes alérgicos ao níquel e que a liberação desse metal é a maior causa de dermatite em ortodontia. Os pacientes podem apresentar injúrias na mucosa oral, ou mesmo lesões na pele.

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 a 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 mostrou-se neurotóxico, ao contrário de outros metais, como elgilloy e aço inoxidável (DAVID & LOBNER, 2004).

Estudos realizados com paciente em tratamento ortodôntico com fios de níquel titânio também apresentaram resultados contraditórios. BISHARA et al. (1993) estudaram o aumento de níquel no sangue de 31 pacientes com aparelhos à base de níquel titânio. 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 níquel nas amostras de sangue dos pacientes. No entanto, 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 foi verificado (FORS & PERSSON, 2006).

Em sua pesquisa de doutorado, FERREIRA (2005) verificou uma liberação de íons Ni superior a 100 ng/g nos aparelhos ortodônticos com arco de NiTi em saliva artificial com e

sem flúor, mas esses valores seriam inferiores àqueles ingeridos diariamente por uma pessoa, em torno de 300 a 600 µg de Ni. Todavia, por ter se verificado maior liberação de níquel nos aparelhos de níquel titânio, em comparação com aparelhos de cromo níquel e TMA - também estudados, pode-se questionar a boa biocompatibilidade deste material se comparado a outros que apresentem melhor resistência à corrosão e/ou menor quantidade de íon níquel em sua composição.

A influência da liberação de Ni na ativação de leucócitos foi avaliada por ESENWEIN et al. (2007) que consideraram a possibilidade do NiTi ser, inicialmente, exposto ao ambiente sangüíneo 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 concluírem que a influência do Ni na ativação dos leucócitos não foi significativa.

Percebe-se, portanto, que as avaliações em relação à biocompatibilidade do NiTi não são unânimes. Embora muitos estudos relatem uma boa biocompatibilidade do níquel titânio, o alto teor de níquel na liga e a possibilidade de ocorrer dissolução do metal durante a corrosão ainda são preocupantes. Para ser utilizado como biomaterial, principalmente se for um biomaterial que ficará muito tempo em contato com o organismo, faz-se necessária a continuação dos estudos de resistência a corrosão e biocompatibilidade da liga.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Para a realização desse trabalho os seguintes materiais metálicos foram utilizados:

- Liga de níquel titânio superelástico na forma de fios redondos com 0,61 mm de diâmetro, provenientes da empresa Memory-Metalle GmbH, Vale do Ruhr, Alemanha. O material apresenta superfície polida e temperatura de transformação de fase:  $A_s = -10,5^\circ\text{C}$ . A tabela 1 mostra as características da liga obtidas através de um certificado emitido pela empresa fornecedora do material.
- Corpos de prova de NiTi com área de  $0,78\text{ cm}^2$  obtidos a partir de uma barra de NiTi da mesma proveniência dos fios de NiTi.
- Fios ortodônticos de titânio beta (titânio-molibdênio – TMA) com diâmetros de 0,41 mm e 0,81 mm e produzido pela GAC International Inc.- Nova Iorque, EUA.

**Tabela 1.** Características da liga de NiTi em forma de fio provenientes da empresa Memory-Metalle GmbH, Alemanha, com número de registro 0352 e código C7-8814-2-1A. Condição microestrutural recozida após conformação a frio.

| Liga                                  | Liga de NiTi superelástica                            |
|---------------------------------------|---|
| Composição química da liga            | Ni 55,94 (wt-%)<br>C 227 (ppm)<br>O 280 (ppm)         |
| Temperaturas de transformação de fase | $A_s: -10,5^\circ\text{C}$<br>$A_f: 14^\circ\text{C}$ |

Como meio de ensaio foram utilizadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) 9 g/l e soluções de cloreto acrescidas de fluoreto de sódio (NaF) nas concentrações de 1; 1,5; 2; 3 e 5 g/l . As soluções foram preparadas com água destilada sendo o reagente NaF da marca *Riedel-de Haël* e o NaCl da marca *VETEC*.

### **3.2. Metodologia**

A metodologia deste trabalho consiste em realização de ensaios eletroquímicos, ensaios mecânicos ao ar e ensaios mecânicos simultâneos com eletroquímicos – para avaliação do comportamento mecânico, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão sob tensão do material. A seguir, a metodologia de cada etapa será detalhada.

#### **3.2.1. Ensaio eletroquímico com NiTi e TMA**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula com três eletrodos, com o calomelano saturado sendo o eletrodo de referência e a platina o contra-eletrodo. Os eletrodos de trabalho foram tanto os fios de níquel titânio e titânio beta quanto os corpos de prova de níquel titânio. Os fios de NiTi e TMA tiveram seus comprimentos delimitados para 4 cm para os ensaios em imersão em célula e os corpos de prova de NiTi apresentaram área de  $0,78 \text{ cm}^2$ . Esta célula foi conectada a um potenciostato digital e medidor de impedância da marca *Autolab*. Antes da realização dos experimentos eletroquímicos, os eletrodos de trabalho foram imersos por 1 hora em solução de cloreto, com e sem fluoreto, para a estabilização do potencial de corrosão.

A resistência à corrosão dos fios de NiTi e TMA foi estudada na seguinte seqüência: através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que foi medida com um sinal senoidal de 10 mV de amplitude e frequências variando entre 10 kHz e 10 mHz, seguida de curvas de polarização anódica, com taxa de 20 mV/min. As polarizações atingiram um potencial de até  $1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  acima do  $E_{\text{corr}}$  do material. No caso de aumento abrupto de corrente, a polarização era interrompida quando a densidade de corrente era da ordem de  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

Corpos de prova de NiTi também foram utilizados para a avaliação da evolução do filme de passivação com o tempo. Com área de  $0,78 \text{ cm}^2$ , os corpos de prova ficaram em imersão por 7 dias, tanto no eletrodo de NaCl quanto no de NaCl acrescido de NaF. Durante este período, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas.

A avaliação da corrosão galvânica foi realizada com eletrodos de fios de NiTi e TMA em eletrólito de NaCl contendo fluoreto. O par galvânico foi imerso na mesma célula eletroquímica durante 1 hora e, em seguida, foi conectado a um amperímetro para a medição da corrente ao longo do tempo. O amperímetro foi ligado a um computador, no qual os dados foram armazenados.

### **3.2.2. Ensaios de tração ao ar**

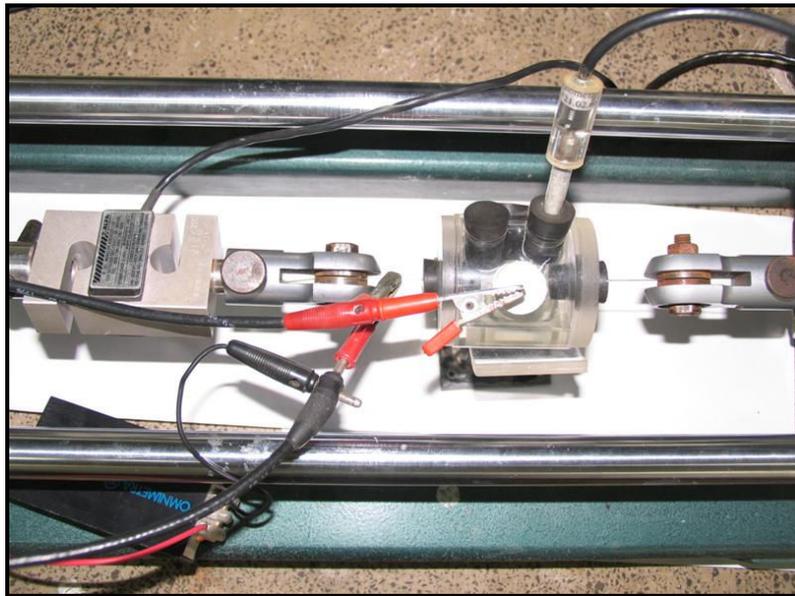
Ensaios mecânicos preliminares foram realizados ao ar, com fios de níquel titânio adaptados às garras de uma máquina de tração de marca *Monsanto*, com a distância entre as garras padronizada em 13 cm. O acionamento da máquina de tração foi realizado manualmente. O deslocamento do fio, assim como a carga gerada, foram mensurados respectivamente através de um sensor de carga presente na máquina de tração e um sensor de deslocamento, acoplados à máquina, ambos conectados a um computador para armazenamento de dados. Dessa forma, foi possível estabelecer uma curva tensão versus deformação para o material deste trabalho e, posteriormente, realizar ensaios eletroquímicos nos diferentes pontos da curva.

### **3.2.3. Ensaios mecânicos e eletroquímicos**

#### **3.2.3.1. Medidas realizadas com tensão no patamar de superelasticidade**

Na etapa seguinte da parte experimental, a célula eletroquímica foi acoplada à máquina de tração horizontal para a avaliação da resistência à corrosão durante o tensionamento do material (figura 8). A célula eletroquímica esteve conectada ao *Autolab* para a aquisição de medidas eletroquímicas e a máquina de tração a um computador com programas para

registro de carga e de deslocamento, que posteriormente foram convertidos em registros de tensão e deformação, respectivamente. Após o tracionamento do fio até seu patamar de superelasticidade e depois de 1 hora de imersão do material no eletrólito, medidas de impedância eletroquímica antes e depois da polarização anódica foram realizadas. Durante essas medidas, a variação de carga foi registrada. Após a polarização anódica, as amostras que sofreram corrosão localizada foram novamente polarizadas, mas dessa vez com um potencial constante, cerca de  $100 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  acima do potencial de pite com novos registros de carga. Uma outra medida realizada, também no patamar de superelasticidade foi, após 1 hora de imersão, a aplicação de um potencial constante cerca de  $100 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  acima do potencial de pite durante 900 segundos, seguida de um potencial catódico de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  por 1200 segundos. O objetivo desse ensaio foi provocar uma corrosão localizada e verificar se ela se mantém e se propaga após a aplicação de um potencial catódico.



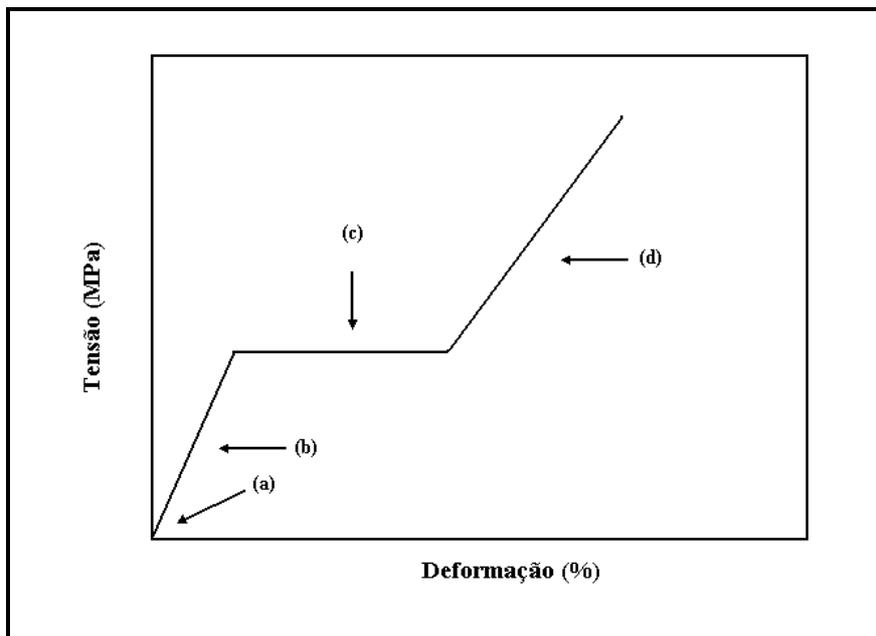
**Figura 8.** Célula eletroquímica de três eletrodos adaptada à máquina de tração para avaliação da corrosão sob tensão. A área dos fios em contato com a célula eletroquímica é de  $0,735 \text{ cm}^2$ .

### 3.2.3.2. Medidas realizadas em com tensões correspondentes a diferentes pontos da curva de tensão versus deformação

Nesse tipo de ensaio, medidas de impedância eletroquímica foram realizadas, após 1 hora de imersão no eletrólito, em 4 diferentes níveis de tensão, que estão indicados na figura 9.

- a. sem carga;
- b. com carga referente ao regime elástico;
- c. com carga referente ao patamar superelástico;
- d. com carga referente ao regime plástico.

No regime plástico, após a medição das impedâncias também foi realizada a polarização anódica e a polarização com potencial constante acima do potencial de pite nos casos em que ocorreu corrosão localizada.



**Figura 9.** Curva tensão versus deformação idealizada, mostrando os pontos em que os testes eletroquímicos foram realizados: (a) ausência de carga, (b) primeiro regime elástico, (c) patamar de superelasticidade e (d) regime plástico.

### **3.2.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

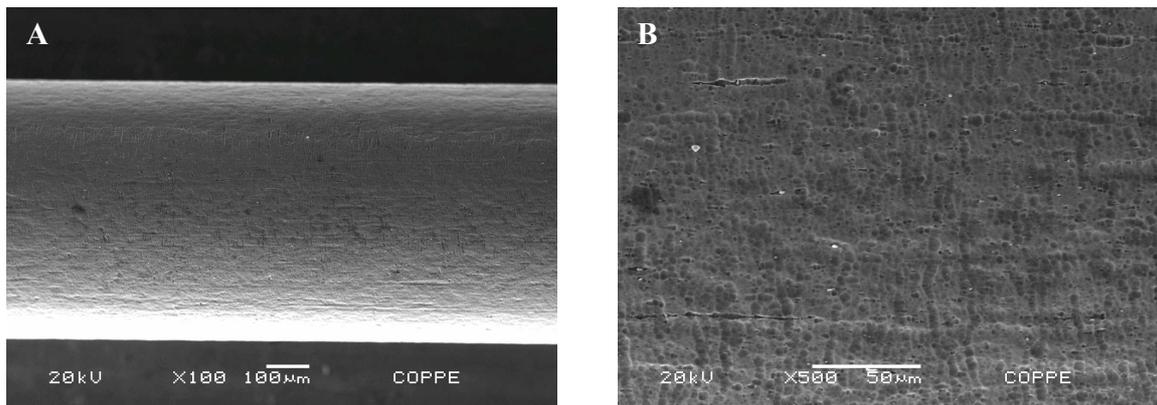
Após os ensaios, as amostras foram lavadas em água destilada e armazenadas para posterior análise por microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva. Esta análise foi feita através do microscópio JEOL, modelo JSM 6460LV, com a finalidade de caracterizar a superfície do material. Antes deste procedimento, as amostras que não foram ensaiadas em solução foram imersas por 10 minutos em solução de acetona em um aparelho de ultra-som (marca *Ultra sonic Cleaner USC 700*), lavadas em água destilada e secadas, com o objetivo de remover impurezas presentes na superfície do material. O mesmo procedimento não foi realizado em fios ensaiados nos eletrólitos de cloreto com a ausência ou presença de flúor, pois poderia ocorrer a remoção de produtos corrosivos sobre a superfície desses fios.

Para a análise química do volume do fio a técnica de EDS foi utilizada. Este tipo de avaliação é feita através de uma microsonda presente no microscópio eletrônico e permite identificar os elementos químicos presentes nas amostras, ensaiada e não ensaiada.

### **3.2.5. Caracterização dos fios ortodônticos**

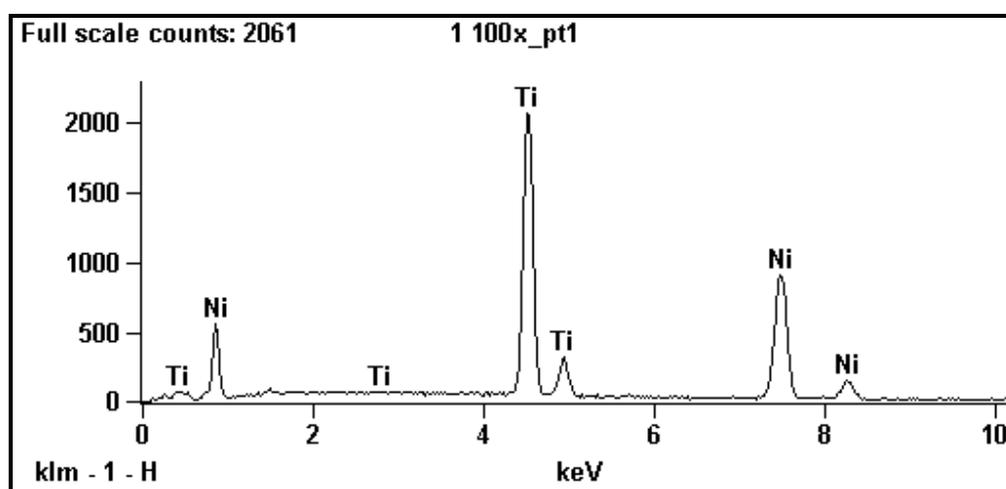
#### **3.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva**

Previamente a realização dos ensaios, amostras de fio foram submetidas à análise pelo MEV, com o objetivo de caracterizar a superfície do fio como recebido. As imagens permitiram observar irregularidades no acabamento de superfície do material, como ranhuras (Figura 10).



**Figura 10.** MEV dos fios de NiTi que não foram submetidas a nenhum ensaio mecânico ou eletroquímico, para a caracterização da superfície do material como recebido pelo fabricante. **A.** Aumento de 100 vezes. **B.** Aumento de 500 vezes.

O EDS dos fios como recebidos constataram a presença apenas dos próprios constituintes da liga: níquel e titânio (Figura 11). Alguns autores, ao analisarem a presença de carbeto de titânio na liga, encontraram também picos de carbono na avaliação por EDX, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (FROTSCHER et al., 2007).



**Figura 11.** EDS do fio de níquel titânio não ensaiado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Comportamento do NiTi em diferentes concentrações de fluoreto

Ensaio iniciais foram realizados sem carregamento, em solução de cloreto com adição de fluoreto nas seguintes concentrações: 1 g/l; 1,5 g/l; 2 g/l; 3 g/l e 5 g/l, com ajuste de pH para 5,5. Após 1 hora de imersão em solução, determinou-se o  $E_{corr}$ , que apresentou-se mais negativo quanto mais concentrada a solução de fluoreto (Tabela 2), sugerindo menor capacidade de proteção do filme de passivação com aumento da concentração de fluór. A diferença entre o  $E_{corr}$  apresentado pela solução com menor concentração de fluoreto (1 g/l) para a de maior concentração (5 g/l) foi de 113 mV<sub>ecs</sub>. Em seguida foram realizadas medições de impedância eletroquímica e polarização anódica.

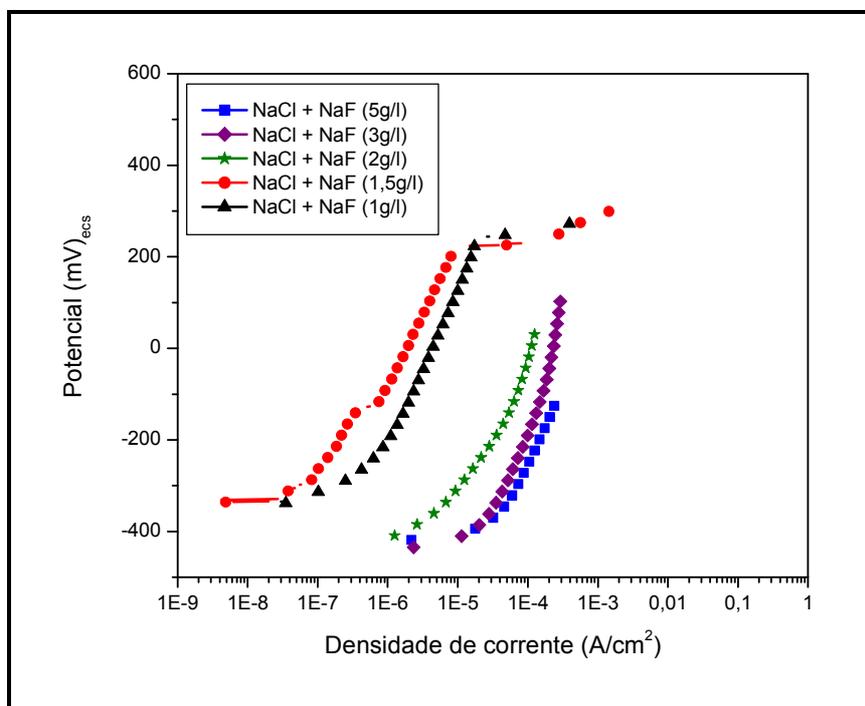
**Tabela 2.** Potencial de corrosão para os fios de NiTi em diferentes concentrações de fluoreto após 1 hora de imersão no eletrólito.

| Concentração de fluoreto (g/l)  | 1    | 1,5  | 2    | 3    | 5    |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| $E_{corr}$ (mV <sub>ecs</sub> ) | -315 | -383 | -409 | -414 | -428 |

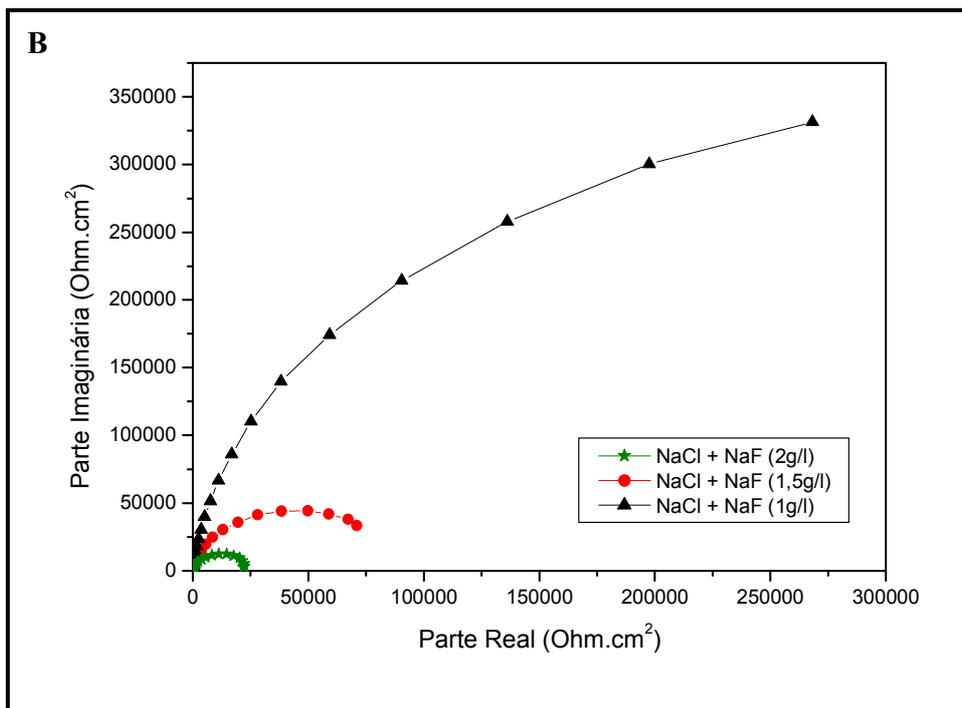
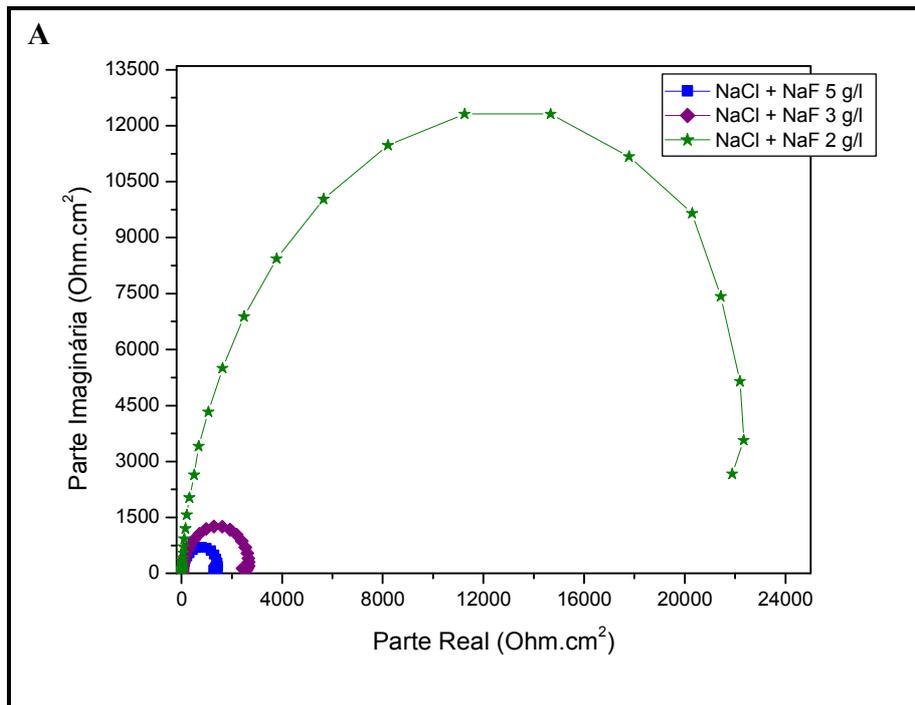
A figura 12 representa polarizações anódicas para diferentes concentrações do íon. É possível notar que, para um mesmo pH, existe um limite de concentração de fluoreto em que o comportamento do NiTi muda. Em soluções de 1 e 1,5 g/l de fluoreto, houve a formação do filme protetor e passivação do material até o seu potencial de pite, no qual a integridade do filme é perdida. A partir deste potencial, em média 220 mV<sub>ecs</sub> para a concentração de 1,5 g/l de fluoreto e 240 mV<sub>ecs</sub> para 1 g/l, há aumento abrupto de densidade de corrente, caracterizando a corrosão localizada do material. Com 1,5 g/l de fluoreto, no entanto, o potencial de pite é mais baixo e a densidade de corrente na faixa de passivação é maior que em 1 g/l de fluoreto. As imagens obtidas pelo MEV comprovam um ataque localizado do material com a formação de buracos – pites – em sua superfície (Figura 15). Em contrapartida, em concentrações de fluoreto a partir de 2 g/l não há a

formação do filme de passivação. Dessa forma, as densidades de correntes já se apresentam com valores altos e há a dissolução ativa do material. Quanto maior a concentração de flúor na solução, mais alta é a densidade de corrente. Na avaliação por microscopia eletrônica, não há alteração evidente na superfície, apesar da provável perda de massa sofrida pelo material. Deste modo, as consequências mecânicas da corrosão localizada são piores que da corrosão uniforme, uma vez que os pites podem servir como concentradores de tensão e sítios preferenciais para a formação de trincas.

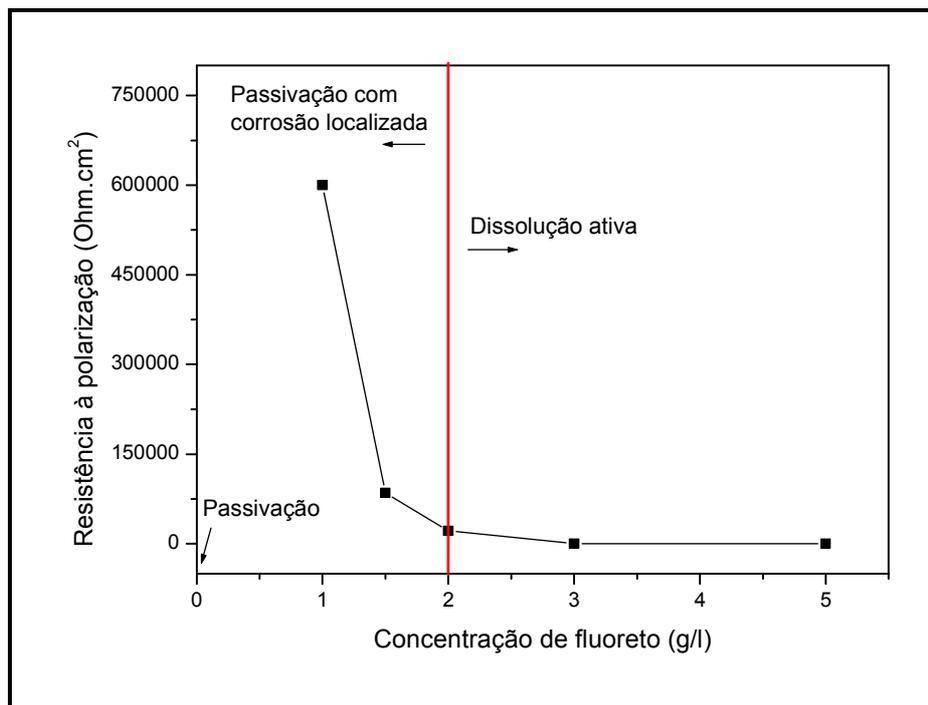
Os gráficos de impedância (Figura 13) revelam arcos capacitivos em todas as concentrações de fluoreto estudadas, mas comprovam a menor resistência à corrosão da liga em soluções que contenham cloreto com fluoreto em maiores concentrações. Nas soluções de 5 g/l, 3 g/l e 2 g/l pode-se visualizar o fechamento do arco capacitivo e a determinação de uma resistência de polarização pura, sem componente capacitiva ou indutiva. No ponto onde o arco encontra o eixo x do gráfico, temos a resistência à polarização do material, que, segundo a figura 13, é de 100,45 Ohm.cm<sup>2</sup> para 5 g/l F<sup>-</sup>, 142,99 Ohm.cm<sup>2</sup> para 3 g/l F<sup>-</sup> e 21575,65 Ohm.cm<sup>2</sup> para 2 g/l F<sup>-</sup>. Nas concentrações de 1,5 g/l F<sup>-</sup> e 1 g/l F<sup>-</sup> que na polarização anódica apresentaram aumento de corrente após uma faixa de passivação, não se verifica o fechamento do arco na frequência mínima de medida e, conseqüentemente, o valor de R<sub>p</sub> pode ser apenas estimado. Com 1,5 g/l F<sup>-</sup>, o R<sub>p</sub> seria em torno de 85.224 Ohm.cm<sup>2</sup> e, com 1,0 g/l, em torno de 600.000 Ohm.cm<sup>2</sup>. A variação do R<sub>p</sub> em função da concentração de fluoreto pode ser visualizada na figura 14.



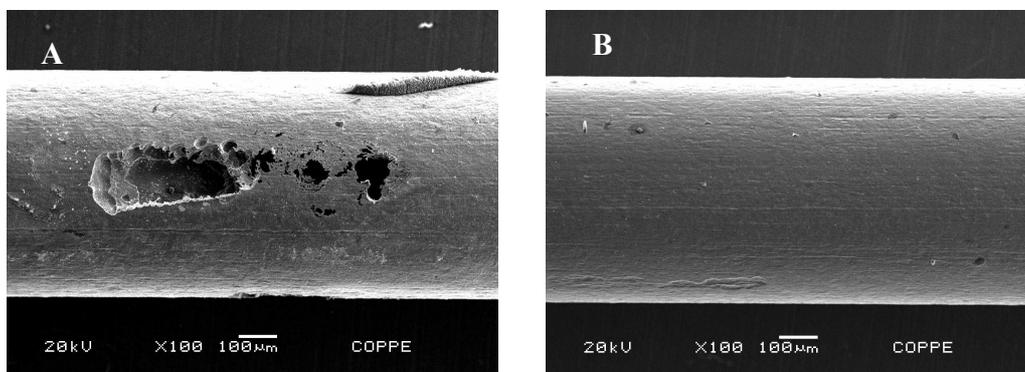
**Figura 12.** Curvas de polarização anódica para diferentes concentrações de fluoreto. A partir de 2 g/l de  $F^-$  há a dissolução ativa do NiTi. Nas concentrações de 1 e 1,5 g/l de  $F^-$  ocorre corrosão localizada do material.



**Figura 13.** Diagrama de Nyquist para **A.** concentrações de fluoreto de 5, 3 e 2 g/l e **B.** 2, 1,5 e 1 g/l; mostrando a diminuição da resistência à polarização em maiores concentrações de íons fluoreto.



**Figura 14.** Variação do  $R_p$  em função da concentração de fluoreto em soluções de cloreto com adição de fluoreto de sódio.



**Figura 15.** **A.** MEV de fio de NiTi, não tensionado, ensaiado em solução de cloreto com 1,5 g/l de fluoreto, evidenciando a presença de pites. Aumento de 100 vezes. **B.** MEV de fio de NiTi ensaiado em solução de cloreto com 3 g/l de fluoreto. Aumento de 100 vezes.

A redução da resistência à corrosão e a perda da estabilidade do filme de passivação com o aumento da concentração de fluoreto também foi observada por LI et al. (2007) e ROBIN & MEIRELIS (2007 a). Estes últimos utilizaram, porém, titânio e duas de suas ligas – Ti-6Al-4V e Ti-23Ta – como corpos de prova.

#### 4.2. Comparação entre o titânio beta e NiTi através de medidas eletroquímicas

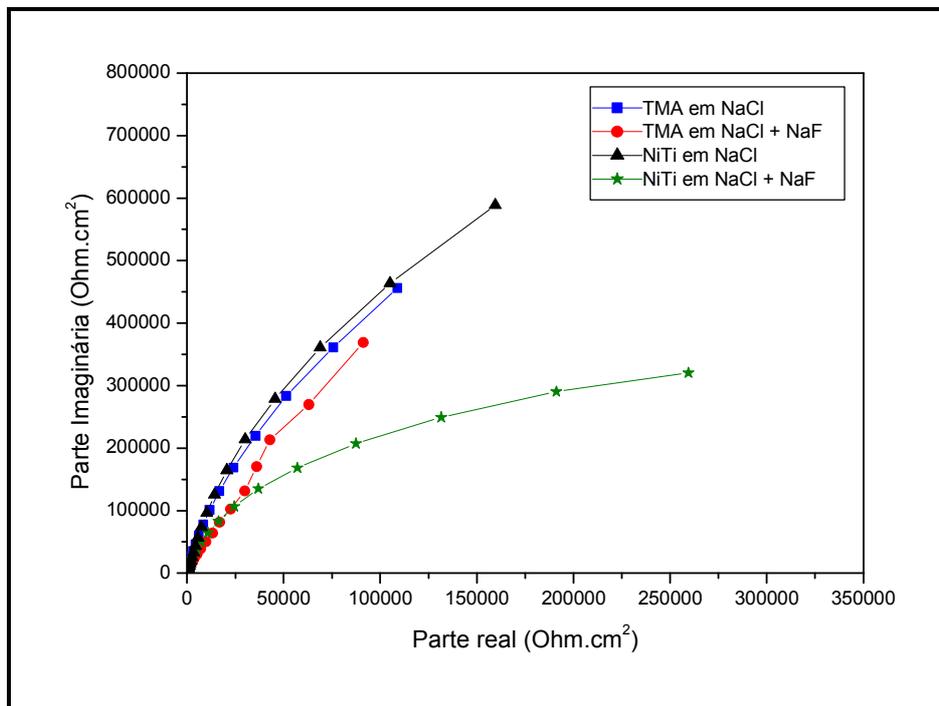
Para uma análise preliminar do comportamento do NiTi na ausência de tensionamento e, portanto, em sua fase austenita, ensaios eletroquímicos foram realizados. Como o titânio é relatado na literatura como tendo excelente resistência à corrosão (NAKAGAWA et al., 1999; CARROLL & KELLY, 2003; ROBIN & MEIRELIS, 2007 a), um estudo comparativo foi realizado com NiTi e titânio beta na forma de fios, e as mesmas condições para a parte experimental foram estabelecidas para ambos os materiais. As medidas eletroquímicas, espectroscopia de impedância eletroquímica seguida de polarização anódica, foram feitas após 1 hora de imersão na solução de cloreto sem e com a presença de flúor, nesta etapa sem um tracionamento imposto aos materiais. A concentração de fluoreto utilizada para os ensaios foi de 1g/l.

Os valores médios dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) após o período de imersão são apresentados na tabela 3. O potencial mais nobre, 98 mV<sub>ecs</sub>, foi apresentado pelo TMA em presença de cloreto, seguido pelo NiTi na mesma solução. A presença de fluoreto tornou o  $E_{\text{corr}}$  das duas ligas mais negativo, com o fio de níquel titânio apresentando o potencial mais baixo, com média de -315 mV<sub>ecs</sub>, o que pode ser interpretado como uma queda da resistência a corrosão de ambos os materiais, TMA e NiTi, em ambientes contendo íons fluoreto. Assim como aqui relatado, RECLARU & MEYER (1998) encontraram uma queda  $E_{\text{corr}}$  do titânio em presença de fluoreto ao realizarem curva de potencial versus tempo em saliva artificial. O potencial, inicialmente mais alto (20 mV<sub>ecs</sub>) sofreu uma queda após acréscimo de flúor na solução, atingindo o valor de -60 mV<sub>ecs</sub>.

**Tabela 3.** Média dos valores de potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  (mV)<sub>ecs</sub> em soluções de cloreto com e sem adição de 1 g/l de fluoreto de sódio.

|      | NaCl | NaCl + NaF |
|------|------|------------|
| NiTi | -11  | -315       |
| TMA  | 98   | -130       |

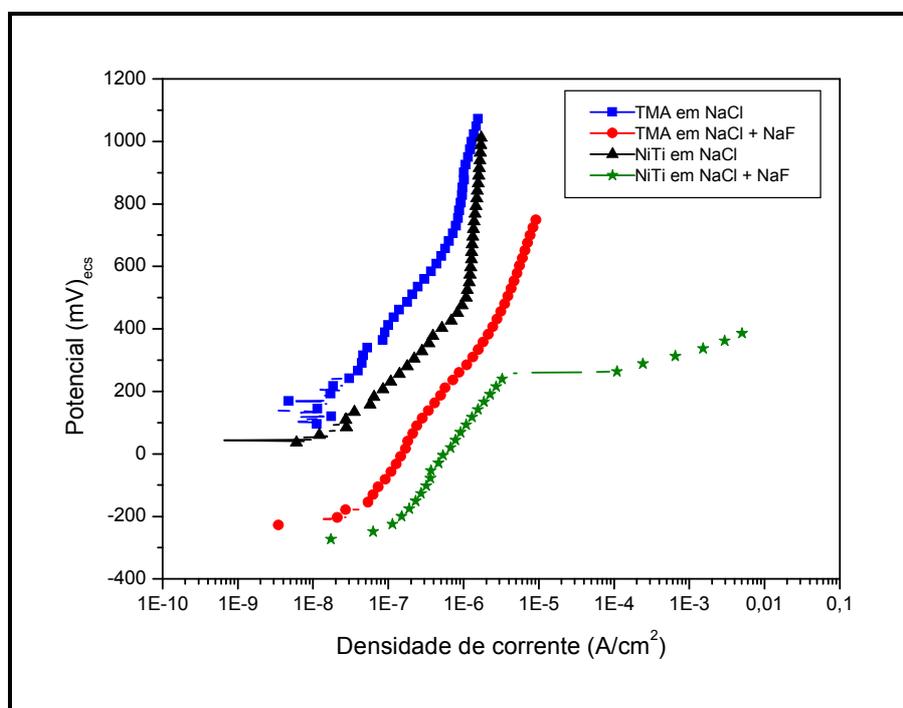
A figura 16 representa o diagrama de Nyquist obtido através da técnica de impedância eletroquímica. Todos os diagramas apresentaram semicírculos capacitivos, mas as impedâncias em soluções apenas com cloreto são maiores que as que contêm íons fluoreto, indicando queda da resistência à polarização em presença de flúor. O menor arco foi apresentado pelo NiTi em soluções com flúor, com maior redução dos valores de impedância para essa liga em relação ao mesmo efeito verificado pelo titânio, quando se avalia o efeito do íon fluoreto.



**Figura 16.** Gráficos de Nyquist do TMA e NiTi mostrando a queda de  $R_p$  em presença de íons fluoreto.

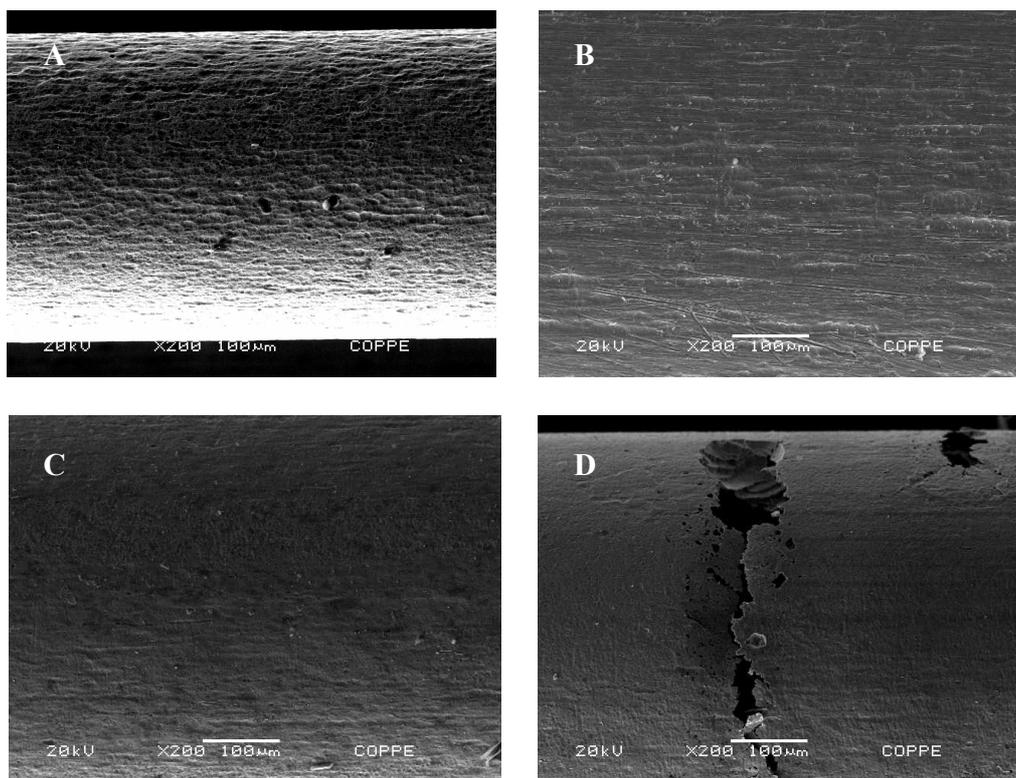
As curvas de polarização anódica são apresentadas na figura 17. O titânio beta apresentou-se passivo em ambos eletrólitos, com pequena flutuação de densidade de corrente. No entanto, em soluções contendo flúor o material passivou com correntes mais altas. Enquanto na ausência de fluoreto a passivação ocorreu em  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, na presença deste íon a faixa de corrente na passivação foi de  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, sugerindo uma queda de resistência à corrosão na solução fluoretada. O NiTi, por outro lado, apresentou comportamentos bastante distintos na ausência e presença de flúor. Em soluções contendo apenas cloreto, a

liga apresentou-se passiva. Já em presença de cloreto com adição de fluoreto, verificou-se um aumento abrupto da densidade de corrente e a corrosão localizada do material, com média de potencial de pite de  $240 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ .



**Figura 17.** Curvas de polarização anódica para o titânio beta e níquel titânio em eletrólitos contendo cloreto sem e com adição de fluoreto.

Os fios ensaiados foram levados à análise de superfície pelo MEV. Como esperado, pites foram visualizados apenas nas amostras de NiTi ensaiadas em presença de solução contendo fluoreto de sódio. Nas demais condições de ensaio, foi mantida a integridade da superfície do fio. Foi interessante avaliar que a superfície dos fios de titânio beta apresentaram uma maior rugosidade de superfície que os fios de NiTi, provavelmente por um pior acabamento de superfície. Apesar dessa condição, os fios de TMA apresentaram melhor comportamento sob corrosão do que os fios de níquel titânio (Figura 18).



**Figura 18.** MEV com aumento de 200 vezes: **A.** Fio de TMA ensaiado em solução de NaCl. **B.** Fio de TMA ensaiado em solução de NaCl contendo flúor. **C.** Fio de NiTi ensaiado em solução de NaCl. **D.** Fio de NiTi ensaiado em solução de NaCl contendo NaF.

Na literatura, alguns estudos foram conduzidos visando comparar o comportamento do níquel titânio e titânio em presença de meios que simulassem fluidos corporais. A alta resistência à corrosão do titânio, superior à do NiTi, é relatada por muitos autores (WEVER et al., 1998; KIM & JOHNSON, 1999; WIDU et al., 1999; SCHIFF et al., 2004; FERREIRA, 2005; FIGUEIRA et al., 2009), o que dá suporte aos resultados obtidos neste trabalho. Foi possível comprovar, a partir dos experimentos realizados que, na presença de solução de NaCl a 0,9% sem e com NaF 1 g/l, o NiTi apresenta menor resistência à corrosão que titânio beta. A diferença de comportamento anódico das duas ligas é ainda mais evidente nos eletrólitos contendo fluoreto, pois a liga de TMA permanece passiva, enquanto que o NiTi sofre corrosão localizada. Desta forma, apesar do comportamento sob corrosão da liga de NiTi aproximar-se mais do comportamento do titânio em função da possível formação majoritária de óxido de titânio como filme de passivação, a presença,

ainda que em pequena quantidade, de óxido de níquel, faz com que esse material tenha menor resistência à corrosão quando comparado ao titânio e a ligas de titânio, como TMA.

Em presença solução fisiológica, parece ser consenso o bom comportamento do titânio. KIM & JOHNSON (1999) encontraram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, com o titânio permanecendo passivo mesmo quando foi polarizado 2000 mV acima do seu  $E_{corr}$ , em solução de cloreto a 0,9%. A integridade do filme de passivação do titânio também foi verificada em estudos com saliva artificial Fusayama Meyer (SCHIFF et al., 2002; SCHIFF et al., 2004; ROBIN & MEIRELIS, 2007 b).

A queda da resistência à corrosão do TMA em presença de soluções contendo flúor está de acordo com resultados encontrados na literatura (KÖNÖNEN et al, 1995; RECLARU & MEYER, 1998; KIM & JOHNSON, 1999; SCHIFF et al., 2002; ROBIN & MEIRELIS, 2007 a). No presente trabalho, a menor resistência à corrosão não foi acompanhada pela perda do estado passivo da liga. Em alguns estudos, entretanto, houve rompimento do filme de passivação do titânio em presença de fluoreto (SCHIFF et al., 2002; ROBIN & MEIRELIS, 2007 b). Os experimentos conduzidos por ROBIN & MEIRELIS (2007 a,b) comprovaram haver uma relação entre os estados passivo e ativo do titânio e suas ligas com a concentração de fluoreto e o pH da solução. Altas concentrações de fluoreto, assim como pHs mais ácidos, favorecem a dissolução do filme de passivação. A ação combinada de meios ácidos com fluoreto em altas concentrações torna o ambiente ainda mais agressivo. Em pH muito ácido, o comportamento do titânio é ativo a partir de 1.000 ppm de  $F^-$ . Em pH neutro, o titânio permanece passivo mesmo em meios com altas concentrações do íon fluoreto, de até 10.000 ppm. Os autores encontraram uma mudança de comportamento de ativo para passivo com a concentração de 5.000 ppm para o titânio e 1.000 ppm para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em pH 5, que é o pH que se aproxima do utilizado para a parte experimental deste trabalho. RECLARU & MEYER (1998) definiram em 3,5 o pH crítico para que ocorra corrosão do titânio para uma concentração de 0,1% de íons fluoreto. Nos primeiros ensaios realizados para a elaboração desta dissertação, as soluções foram preparadas sem ajuste do pH. O pH da solução de NaCl é em torno de 5,5 mas, após acréscimo de NaF na solução, atingia um valor próximo ao neutro (6,8). Nesta etapa, apenas o NiTi estava sendo utilizado como amostra, mas o material, na maioria dos ensaios,

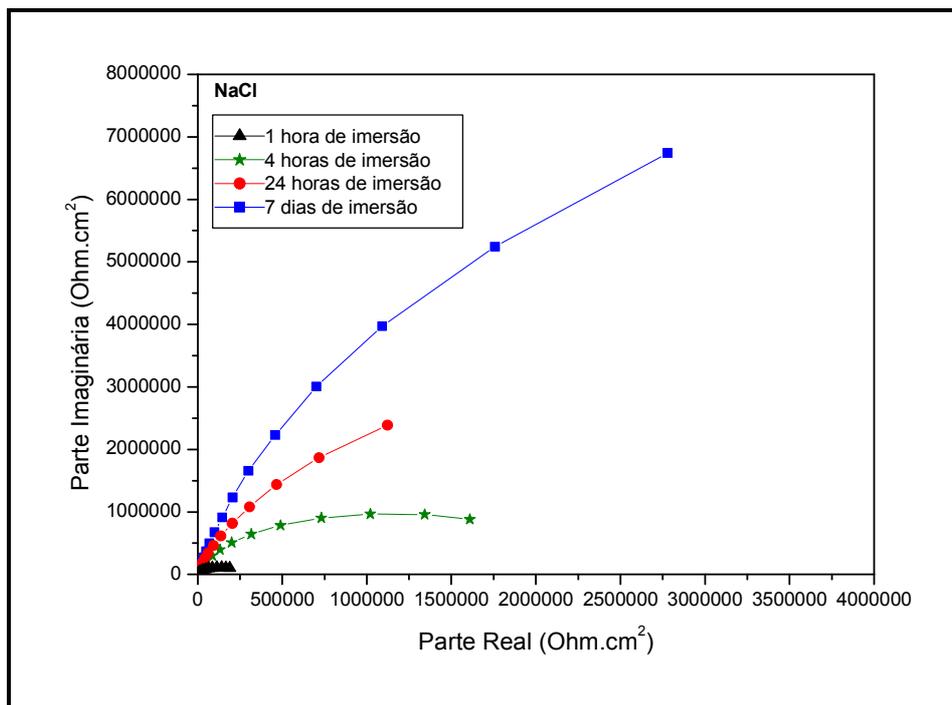
não teve o óxido de passivação rompido durante os ensaios de polarização anódica. Após ajuste do pH para 5,5, o NiTi se mostrou susceptível à corrosão localizada. A influência do pH no comportamento da liga ficou evidente e decidiu-se igualar o pH das soluções de cloreto e fluoreto, descartando-se os resultados até então obtidos para soluções de pHs diferentes.

O comportamento do níquel titânio em presença de cloreto ainda encontra divergências na literatura. Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho foram reportados por FIGUEIRA et al. (2009), que ensaiaram os fios nas mesmas condições experimentais aqui relatadas. Em saliva artificial também há resultados nos quais não houve perda da passivação durante a polarização anódica do material (SHIFF et al., 2002; FERREIRA, 2005). No entanto, muitos autores encontraram corrosão localizada por pites em ensaios eletroquímicos de ligas de NiTi em meios contendo cloreto ou em saliva artificial (RONDELLI & VICENTINI, 1999; AZEVEDO, 2003; VANDENKERCKHOVE, 2004; CHENG et al., 2003; WANG et al., 2006). Diferenças no comportamento da liga no eletrólito de cloreto podem ser atribuídas principalmente ao acabamento de superfície do material e a temperatura de condução dos ensaios (PUN & BERZINS, 2007). O pH da solução também pode afetar o comportamento do NiTi sob corrosão, pois em pHs mais ácidos a resistência à corrosão é menor (HUANG, 2002; CHENG et al., 2003). No entanto, a topografia de superfície parece ser o fator mais importante na influência da resistência à corrosão de uma liga, uma vez que superfícies lisas e com poucos defeitos apresentam melhor comportamento sob corrosão do que os materiais com superfícies rugosas ou que apresentem irregularidades (HUANG, 2002; AZEVEDO, 2003).

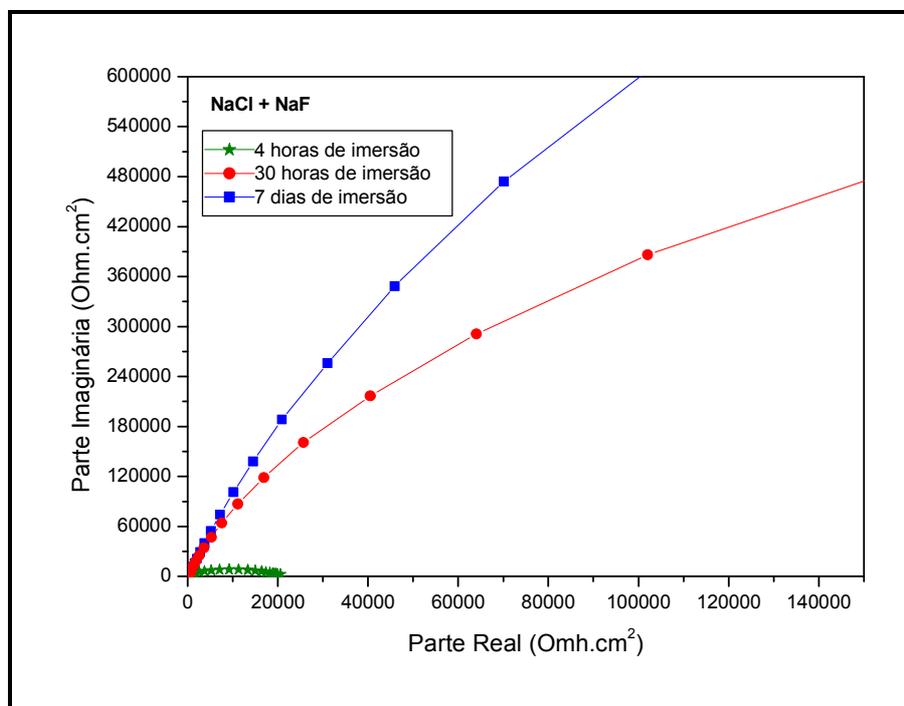
O fluoreto foi utilizado como componente de eletrólito para estudos anteriores com NiTi que comprovaram a influência negativa do fluoreto para a formação e estabilidade óxido de passivação. Alguns autores relataram que o NiTi sofre corrosão generalizada (AHN et al., 2006; LI et al., 2007) outros, corrosão por pites (KAO et al., 2007). Em meios ácidos ou em soluções com alta concentração de flúor, a dissolução ativa do material parece ser o mecanismo predominante (AZEVEDO, 2003; SHIFF et al., 2002). Independente do tipo, está bem definido na literatura que o fluoreto constitui um ambiente agressivo para a liga de níquel titânio. No entanto, na maioria dos trabalhos a avaliação da resistência à corrosão

refere-se à fase austenita do NiTi, uma vez que não há avaliação da corrosão sob tensão. Sendo assim, faz-se necessário um estudo que mais se aproxima das condições em que ele é utilizado como fio ortodôntico, em sua forma martensita.

Paralelamente a esses ensaios, eletrodos planos de NiTi foram utilizados como corpos de prova para a avaliação da estabilidade do filme de passivação de acordo com o tempo de imersão em soluções de cloreto com e sem 1 g/l de fluoreto de sódio. Os eletrodos planos permaneceram em imersão por até 7 dias e, durante esse período, foram realizadas medidas de EIS. Para o eletrólito de NaCl 9 g/l as mensurações foram feitas após 1, 4 e 24 horas e após 7 dias (Figura 19) e, para NaCl com flúor, após 4 e 30 horas e após 7 dias (Figura 20). Pela análise das figuras é possível concluir que, quanto maior o tempo de contato da liga com o eletrólito, maior é a estabilidade do filme protetor que é formado sobre a liga e maior é a sua resistência à polarização. Em presença de meios contendo fluoreto, o  $R_p$  aumentou de cerca de 22.071,3  $\text{Ohm.cm}^2$  quando o material estava há quatro horas em contato com o eletrólito, para 2.137.097,4  $\text{Ohm.cm}^2$  após 30 horas. Nas duas soluções, houve um aumento significativo dos arcos capacitivos com maiores tempos de imersão, indicando uma possível maior resistência à corrosão devido à formação de um filme mais estável. Além disso, os ensaios com eletrodo plano confirmaram uma maior resistência à polarização nos meios sem flúor que nos meios com fluoreto. Para um mesmo tempo de imersão, os valores de  $R_p$  foram maiores em soluções apenas de cloreto, assim como os arcos capacitivos apresentaram-se com valores maiores de impedância. Por exemplo, para 4 horas de imersão em solução de cloreto, o  $R_p$  foi de aproximadamente, 2.137.097,4  $\text{Ohm.cm}^2$ , consideravelmente maior que o  $R_p$  apresentado pela solução após o mesmo período em solução contendo flúor, que foi de 22.071,3  $\text{Ohm.cm}^2$ .



**Figura 19.** Gráfico de impedância do NiTi em solução de NaCl 9 g/l ao longo do tempo.



**Figura 20.** Gráfico de impedância mostrando a evolução com o tempo do filme formado sobre a liga de NiTi em meio contendo cloreto com fluoreto.

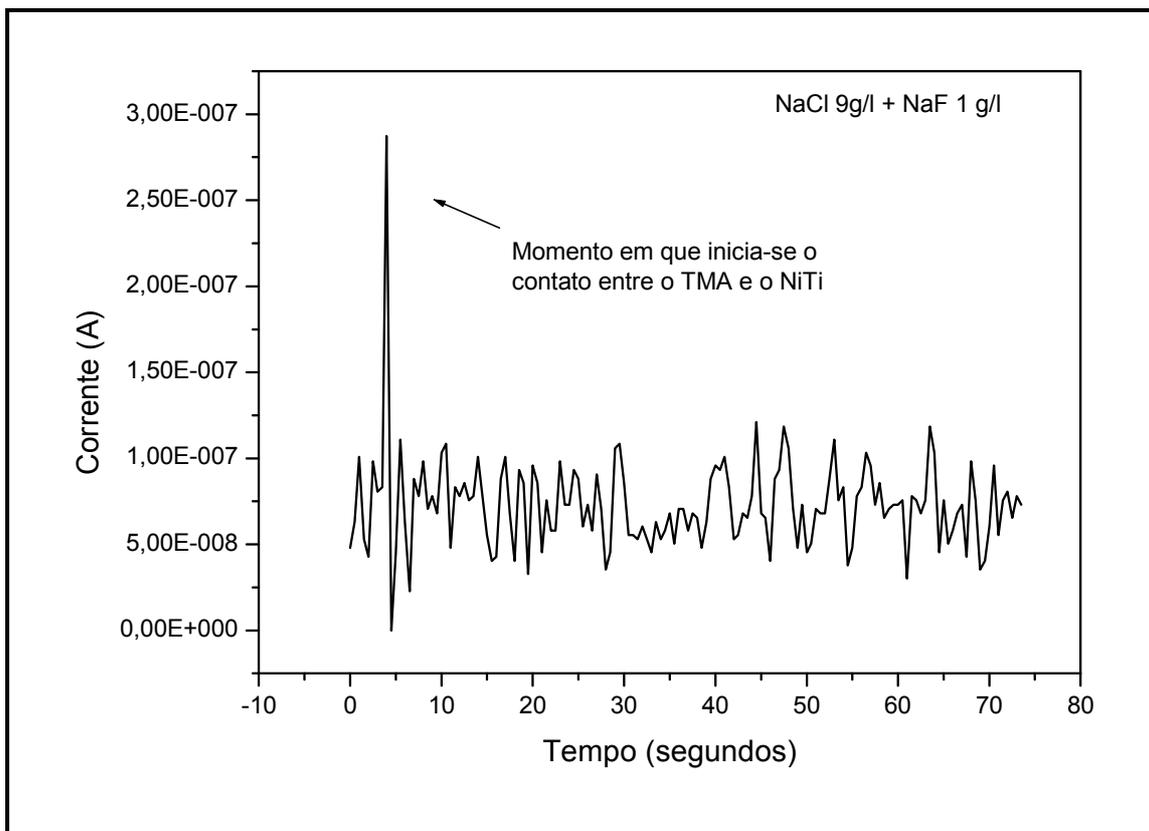
### 4.3. Ensaio com par galvânico

Uma vez realizados os ensaios eletroquímicos de EIS e de polarização anódica, a possibilidade de ocorrer corrosão galvânica entre o NiTi e TMA foi avaliada. *In vivo*, a corrosão galvânica no aparelho de ortodontia poderia ocorrer no caso do fio ortodôntico ser de níquel titânio e os bráquetes, de titânio beta. Nesta situação, o NiTi, por ser o metal menos nobre (Tabela 3), teria seu processo de oxidação acelerado.

A diferença de potencial entre as ligas de NiTi e TMA após 1 hora de imersão foi, em média, de 109 mV<sub>ecs</sub> para o eletrólito de cloreto de sódio e de 185 mV<sub>ecs</sub> para o meio com flúor. Além disso, os diagramas de impedância desses metais em presença de cloreto aproximam-se em valores e formato (Figura 14), já quando o fluoreto esteve presente na composição do eletrólito, o círculo capacitivo do NiTi foi consideravelmente menor que o do TMA. Conseqüentemente, este foi o eletrólito escolhido para a realização dos ensaios galvânicos, por ser o mais favorável a esse tipo de corrosão.

O par foi então avaliado em presença de NaCl contendo NaF através de ensaio de corrente versus tempo depois de 1 hora de imersão em solução (Figura 21). Após um pico da corrente, ela estabilizou-se e permaneceu próxima de zero. Desta maneira, a corrosão galvânica não constitui um problema para as ligas de NiTi e TMA em presença de NaCl 9 g/l e NaF 1 g/l.

Da mesma forma, a taxa de corrosão do NiTi não foi alterada quando em contato com titânio após 1 hora de imersão em solução de Hank (VENUGOPALAN & TRÉPANIÉ, 2000). Resultados semelhantes, em que não houve aumento significativo de corrente, foram encontrados na avaliação da corrosão galvânica do NiTi com outros metais. A passagem de corrente quando o NiTi entrou em contato com ouro, Elgiloy e aço inoxidável em solução de NaCl 9 g/l mostrou que o níquel titânio foi o anodo em todos os casos, mas que a corrente gerada era de valor muito baixo, da ordem de  $10^{-4}$  A/m<sup>2</sup>. Além disso, não houve alteração da superfície do fio (CARROL & KELLY, 2003).



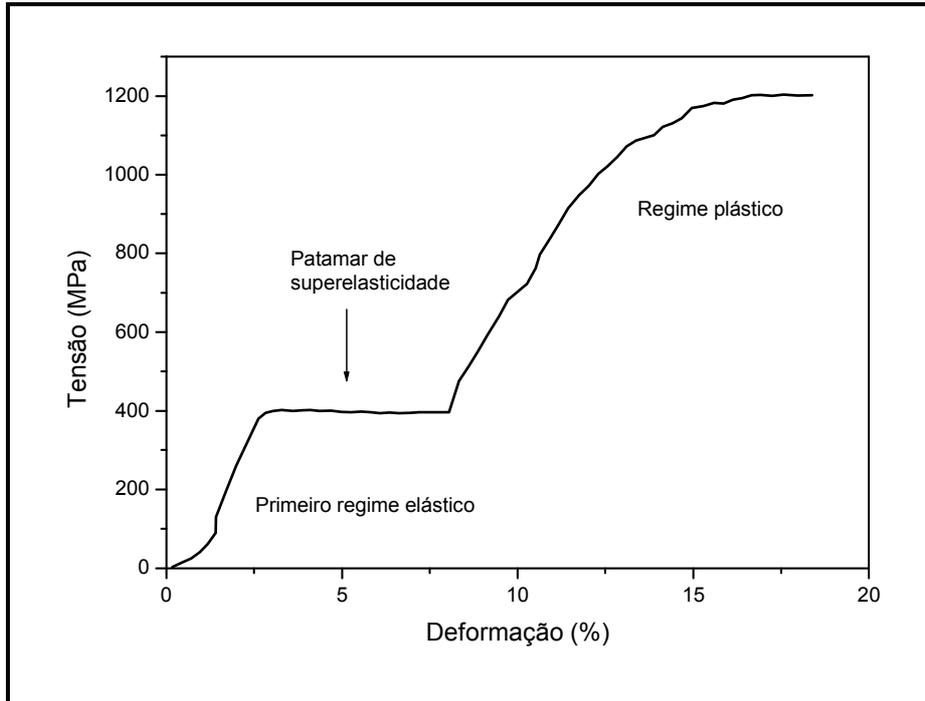
**Figura 21.** Avaliação da corrente em relação ao tempo para o par galvânico TMA e NiTi.

#### 4.4. Ensaios mecânicos preliminares

Os primeiros ensaios mecânicos foram realizados ao ar e os resultados estão representados na figura 22. A curva tensão versus deformação é característica de um material superelástico, com três regiões definidas: uma fase inteiramente austenita, onde há apenas deformação elástica; um patamar de superelasticidade, no qual a deformação é acomodada pela transformação de fase martensítica; e uma região de deformação plástica, composta apenas por material em sua fase martensítica. A continuação da deformação leva à fratura do material. No patamar, o material está sendo deformado, mas os valores da tensão aplicada são relativamente constantes.

Na tabela 4 são apresentados os valores de tensão máxima e deformação máxima – total e do patamar de superelasticidade – obtidos nos ensaios de tração ao ar. Os valores de

deformação elástica apresentados nestes ensaios, em média de 7,96%, correspondem a deformação elástica esperada para um material com propriedades de superelasticidade, que deformam até 8% e retornam a sua forma original (DAYANANDA & SUBBA RAO, 2008). Apesar da velocidade de deformação não ter sido controlada durante os ensaios de tração, a tensão no patamar de superelasticidade variou entre 402,30 a 392,65 MPa, valor que se aproxima dos relatados em estudos anteriores (ES-SOUNI et al., 2002; CAMPISTA, 2005). DAYANANDA & SUBBA RAO (2008) encontraram uma faixa de tensão no platô cujo valor mínimo situa-se próximo ao determinado nesta pesquisa. A tensão foi de 400 a 600 MPa ao se variar a taxa de deformação, com maiores tensões relacionadas a maiores taxas de deformação. De todo modo, estes valores estão muito acima da força que deve ser aplicada clinicamente para a movimentação dentária ortodôntica, que deve ser de aproximadamente 50 g para fios ortodônticos de NiTi utilizados para a fase de nivelamento e alinhamento dos dentes (PROFFIT, 2000). Em gramas, a força no patamar variou entre 11.980 g e 11.699 g nos fios ensaiados. Ainda que as forças de movimentação dentária estejam relacionadas ao patamar inferior de uma curva tensão versus deformação ou ao descarregamento, os valores encontrados no patamar superior de força estão consideravelmente acima do valor proposto por PROFFIT (2000). CAMPISTA (2005) simulou a flexão de 0,8; 1,6 e 2,4 mm em fios ortodônticos de NiTi e verificou que as tensões axiais resultantes destas simulações (que variaram de 3,39 a 10,18 MPa) correspondiam aos valores do primeiro regime elástico do material, uma vez que o patamar de superelasticidade encontrado pelo autor variou entre 360 a 420 MPa. A força tangencial calculada neste trabalho variou de 17,45 a 52,35 N, que mesmo sendo superestimada, indica que a superelasticidade não está sendo submetida diretamente à movimentação dentária durante o tratamento ortodôntico nos fios estudados pelo autor.



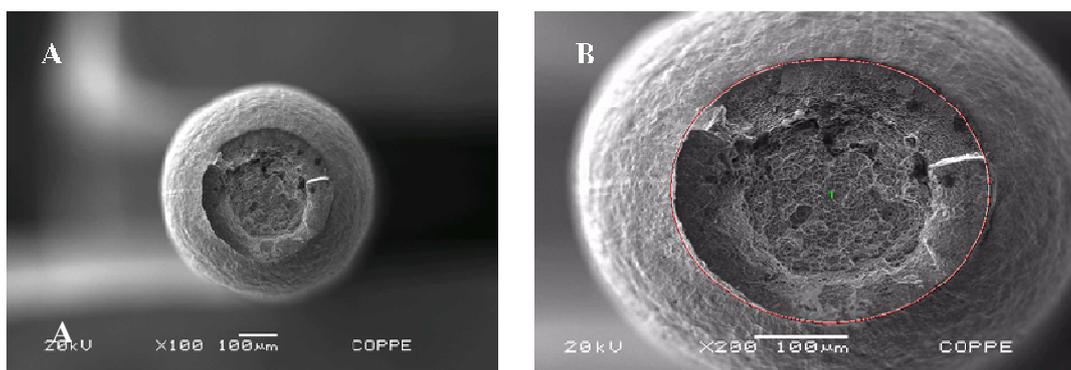
**Figura 22.** Curva tensão versus deformação para o fio de NiTi mostrando comportamento no primeiro regime elástico, no patamar de superelasticidade e no comportamento plástico.

**Tabela 4.** Valores obtidos a partir das curvas de tensão versus deformação dos ensaios de tração realizados ao ar.

| <i>Amostra</i> | <i>Tensão no patamar (MPa)</i> | <i>Tensão máxima (MPa)</i> | <i>Deformação no início do patamar (%)</i> | <i>Deformação máxima no patamar (%)</i> | <i>Deformação máxima (%)</i> |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|--|---|------------------------------|
| Amostra 1      | 407,20 a<br>398,21             | 1239,44                    | 3,78                                       | 7,41                                    | 14,96                        |
| Amostra 2      | 400,98 a<br>393,74             | 1202,07                    | 3,13                                       | 8,03                                    | 18,33                        |
| Amostra 3      | 398,73 a<br>386,02             | 1201,96                    | 3,48                                       | 8,45                                    | 18,12                        |
| <b>Média</b>   | <b>402,30 a<br/>392,65</b>     | <b>1214,49</b>             | <b>3,46</b>                                | <b>7,96</b>                             | <b>17,1</b>                  |

Os ensaios seguintes – ensaios de tração e ensaios eletroquímicos nas soluções de cloreto com e sem fluoreto – visaram determinar o comportamento sob corrosão do NiTi em seu patamar de superelasticidade. Com o objetivo de comparar diferenças na resistência à corrosão do metal de acordo com seu estado, austenita ou martensita, ensaios eletroquímicos também foram realizados nos diferentes pontos da curva.

Os ensaios mecânicos ao ar foram realizados até a fratura do fio. As amostras em que o fio fraturou nas garras da máquina de tração foram descartadas. A análise da superfície de fratura pelo MEV mostra a redução de área do fio antes da fratura final (figura 23), caracterizando a deformação plástica do material antes de seu rompimento. Segundo DAYANANDA & SUBBA RAO (2008) este tipo de fratura é o esperado para o NiTi, que é um material que apresenta comportamento dúctil. Através de software para tratamento de imagem (*Image-Pro Plus 4.5*) foi possível calcular a redução de área causada pela deformação plástica sofrida pelo material antes da fratura. A área inicial do fio era de 0,29 mm<sup>2</sup> e após o empescoçamento, de 0,094 mm<sup>2</sup>, resultando em uma redução de área de 67,6%.



**Figura 23.** A. Superfície de fratura de amostra ensaiada ao ar. B. Processamento da imagem para cálculo da redução da área causada pela deformação plástica do material.

#### 4.5. Ensaios mecânicos e eletroquímicos no patamar de superelasticidade

Para a avaliação da corrosão sob tensão do NiTi nos eletrólitos de cloreto e de cloreto com 1 g/l de fluoreto de sódio, foram realizadas impedância eletroquímica antes e após a polarização anódica do material.

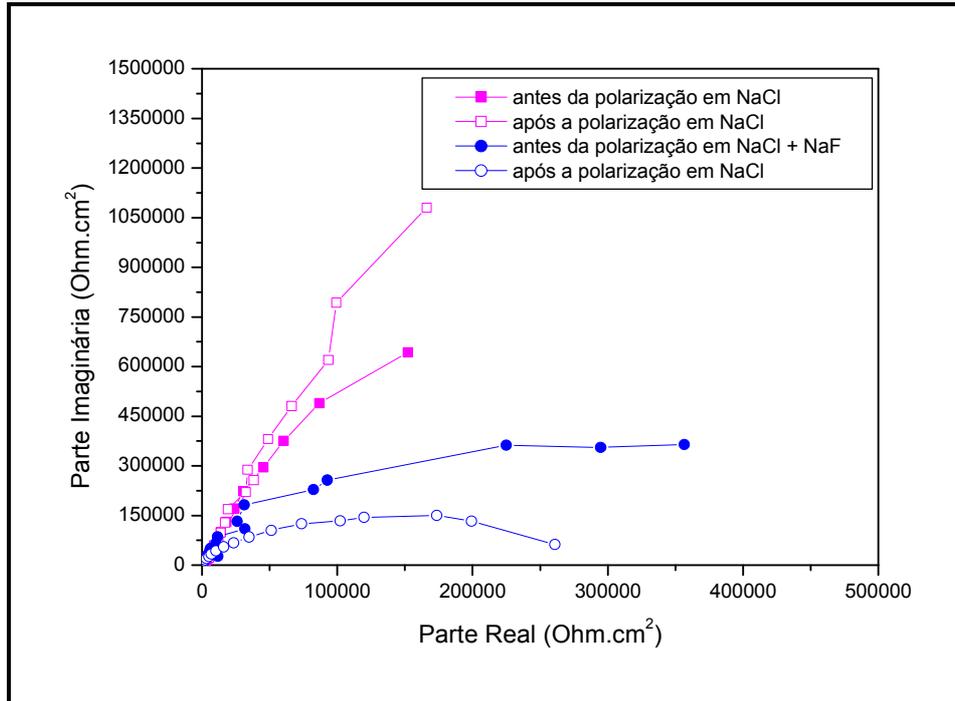
Os valores referentes ao potencial de corrosão já indicam a formação de um filme mais estável nas soluções de cloreto de sódio, uma vez que o  $E_{\text{corr}}$  nestas soluções é mais alto que o obtido nas soluções com fluoreto. Enquanto na ausência de fluoreto a média do  $E_{\text{corr}}$  da solução foi de 41 mV<sub>ecs</sub>, em presença deste íon o  $E_{\text{corr}}$  apresentou-se mais baixo, com valor médio de -204 mV<sub>ecs</sub>, como mostra a tabela 5.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados na figura 24. O diagrama de Nyquist revela um semi-círculo capacitivo maior na ausência de íons fluoreto, como já havia sido observado nos ensaios puramente eletroquímicos. Além disso, pode ser observado um aumento da resistência à polarização do NiTi em NaCl após a polarização anódica quando comparada à medida antes da polarização. Efeito contrário ocorre na presença de soluções que são acrescidas de fluoreto, uma vez que, após a polarização, o semi-círculo do diagrama de Nyquist apresenta-se menor. Esse comportamento sugere um aumento da capacidade de proteção do filme passivo após a polarização em meio contendo cloreto e menor capacidade de proteção em condição similar no meio contendo cloreto e fluoreto. Esse comportamento pode ser associado ao que se

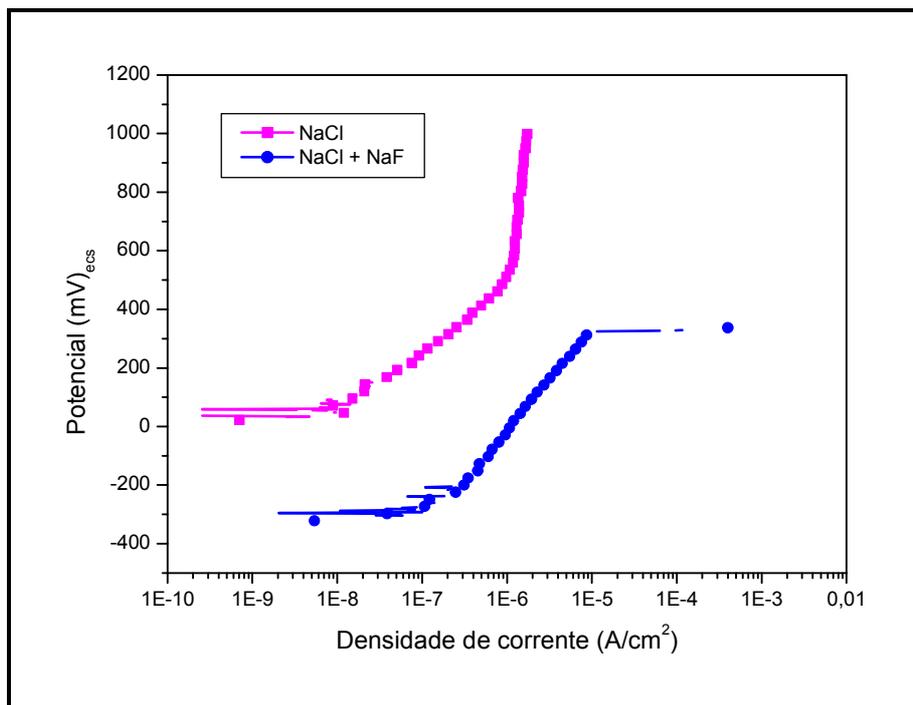
verifica nas curvas de polarização anódica realizadas (figura 25). Em meios apenas de cloreto, o material manteve-se com densidade de corrente até  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, mantendo a integridade do filme de passivação. Dessa forma, o aumento da  $R_p$  verificado nas medidas de impedância provavelmente ocorreu pela formação de um filme mais resistente, em função do maior tempo de contato da liga com o meio após as medidas de polarização. Já em meio contendo fluoreto, observa-se um súbito aumento de corrente compatível com a ruptura do filme, que é acompanhado de menores valores de impedância e com a queda no  $R_p$  após a polarização. O potencial de pite na solução contendo NaF e com tensão equivalente ao patamar de superelasticidade é, em média, de 331 mV<sub>ecs</sub>. Na análise pelo MEV não houve alteração da superfície nas amostras ensaiadas sem fluoreto, uma vez que estes não sofreram ataque localizado, enquanto os fios que estiveram em solução que continha fluoreto apresentaram pites decorrentes da corrosão localizada indicada nos ensaios de polarização (Figura 26).

**Tabela 5.**  $E_{corr}$  (mV)<sub>ecs</sub> do NiTi em soluções de NaCl e NaCl + NaF.

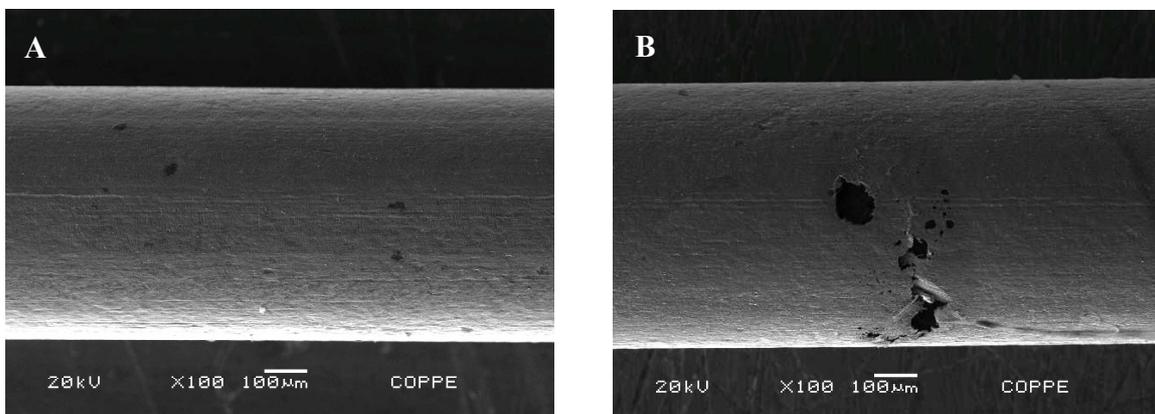
|          | <i>NaCl</i> | <i>NaCl + NaF</i> |
|----------|-------------|-------------------|
| Ensaio 1 | 22          | -302              |
| Ensaio 2 | 83          | -80               |
| Ensaio 3 | 10          | -111              |
| Ensaio 4 | 48          | -322              |
| Média    | <b>41</b>   | <b>-204</b>       |



**Figura 24.** EIS em meio de cloreto e cloreto com fluoreto. As medidas foram realizadas antes e após polarização anódica do fio de NiTi.



**Figura 25.** Curvas de polarização mostrando a diferença de comportamento anódico em meio sem e com fluoreto.



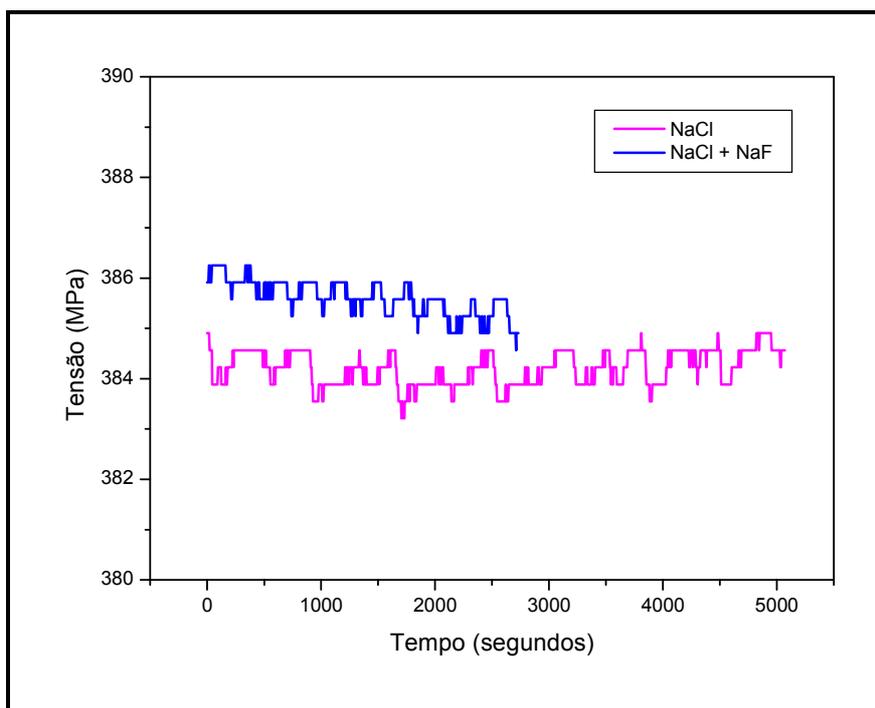
**Figura 26.** MEV de fios após ensaios eletroquímicos realizados no patamar de superelasticidade, indicando a ausência de ataque corrosivo em soluções de cloreto de sódio e a presença de pites sobre a superfície do fio ensaiado em meio com fluoreto.

O registro de tensão durante a polarização anódica do fio mostrou haver pequena variação de carga nos dois eletrólitos nos quais os ensaios foram realizados (Tabela 6, Figura 27). Em presença apenas de cloreto, a variação de carga durante a polarização foi negativa em

dois dos três ensaios realizados. Nestas duas amostras houve relaxação de carga, embora a relaxação tenha sido em taxas menores do que quando o eletrólito continha flúor, provavelmente pela ocorrência de pites quando o fluoreto esteve presente. A maior taxa de relaxação de carga na ausência de flúor foi de  $-0,53 \times 10^{-4}$  MPa/s e, em presença de flúor, foi de  $-3,38 \times 10^{-4}$  MPa/s. Na terceira amostra em presença de NaCl 9 g/l houve aumento da carga de  $1,74 \times 10^{-4}$  MPa/s. Este aumento de carga poderia ser atribuído a mudanças na temperatura ambiente ou à incapacidade da máquina de tração em manter os valores exatos à carga aplicada. É importante ressaltar que a polarização foi interrompida nos ensaios quando a densidade de corrente atingia valores da ordem de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> e que, apesar da formação de pites, o tempo de polarização não foi suficiente para que eles propagassem em número ou aumentassem em tamanho. Este fato poderia explicar a pequena relaxação de carga mesmo em eletrólito contendo flúor, em média de  $-2,78 \times 10^{-4}$  MPa/s, apesar dos pites formados.

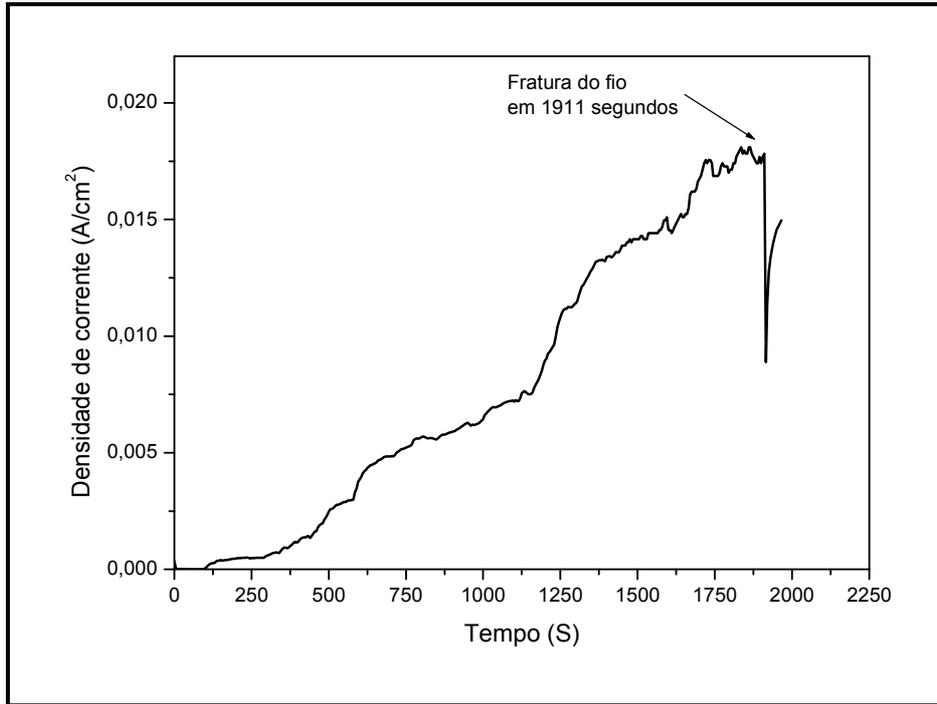
**Tabela 6.** Valores de variação de tensão em relação ao tempo (MPa/s), obtidos através do ajuste linear da curva tensão versus tempo durante a polarização das amostras em meios de cloreto de sódio e de fluoreto de sódio adicionados ao cloreto de sódio.

|          | <i>Variação da tensão com o tempo (MPa/s)</i> |                        |
|----------|---|------------------------|
|          | <b>NaCl</b>                                   | <b>NaCl + NaF</b>      |
| Ensaio 1 | $-0,53 \times 10^{-4}$                        | $-1,6 \times 10^{-4}$  |
| Ensaio 2 | $+1,74 \times 10^{-4}$                        | $-3,36 \times 10^{-4}$ |
| Ensaio 3 | $-0,41 \times 10^{-4}$                        | $-3,38 \times 10^{-4}$ |

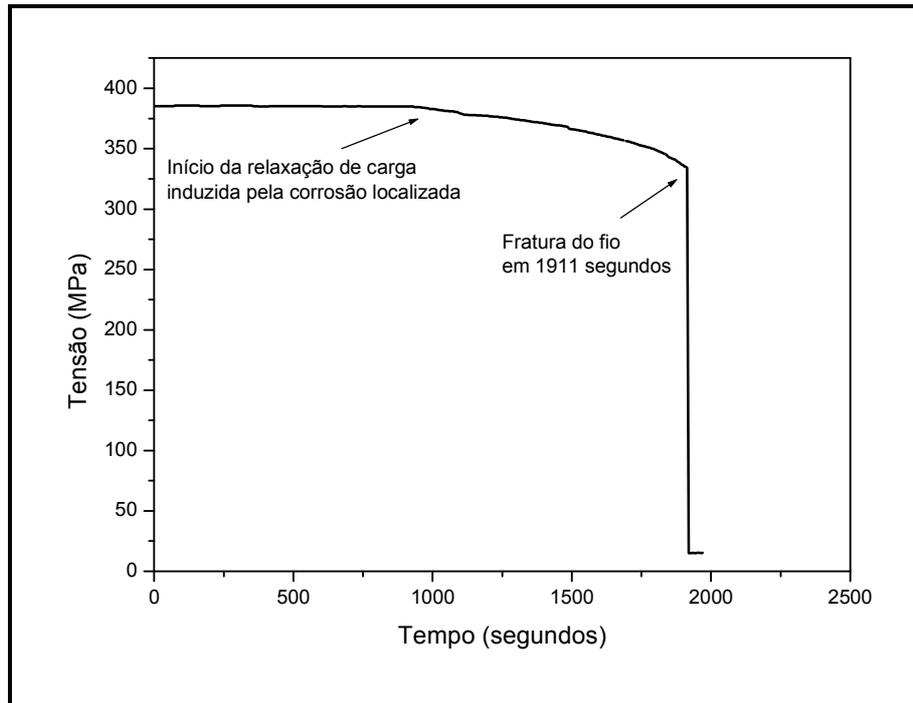


**Figura 27.** Variação da tensão em função do tempo durante a polarização das amostras em eletrólitos de NaCl sem e com NaF. Nos dois ensaios representados há relaxação da carga durante a polarização, sendo maior no meio contendo flúor. Nestes ensaios a variação da carga é de  $-0,53 \times 10^{-4}$  MPa/s para o fio em cloreto e de  $-3,38 \times 10^{-4}$  MPa/s para o fio em meio de cloreto contendo fluoreto.

Após a polarização anódica, as amostras que sofreram corrosão localizada, ou seja, apenas os fios ensaiados em solução com adição de íons fluoreto, foram polarizados com um potencial constante, cerca de 100 mV acima do potencial de pite. O gráfico (Figura 28) mostra um aumento da densidade de corrente em função do tempo até a queda brusca da corrente, momento em que ocorre a fratura do fio. Através do registro de carga, é possível verificar a relaxação da carga induzida pelos pites formados pela corrosão localizada. Há um momento em que os pites são muitos ou consideravelmente grandes e há a fratura do fio (Figura 29). Para os três ensaios realizados, os tempos de fratura foram de 2270, 1911 e 1915 segundos.

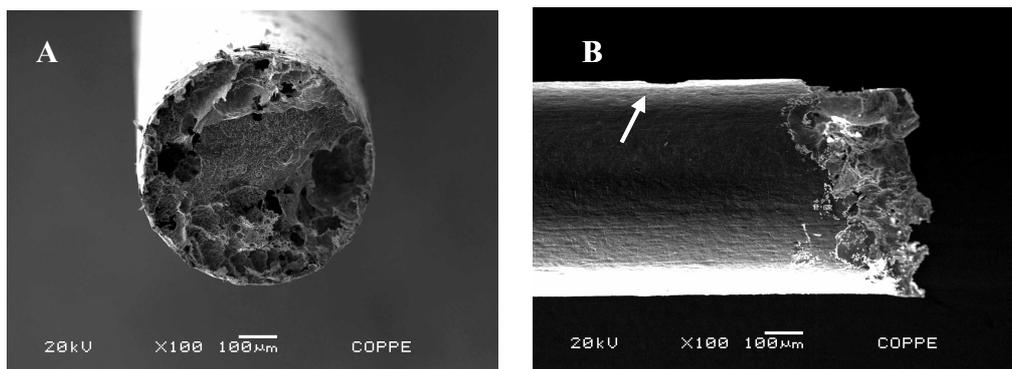


**Figura 28.** Variação da densidade de corrente em função do tempo durante a polarização de um potencial constante de 400 mV<sub>ecs</sub> em solução com adição de fluoreto.



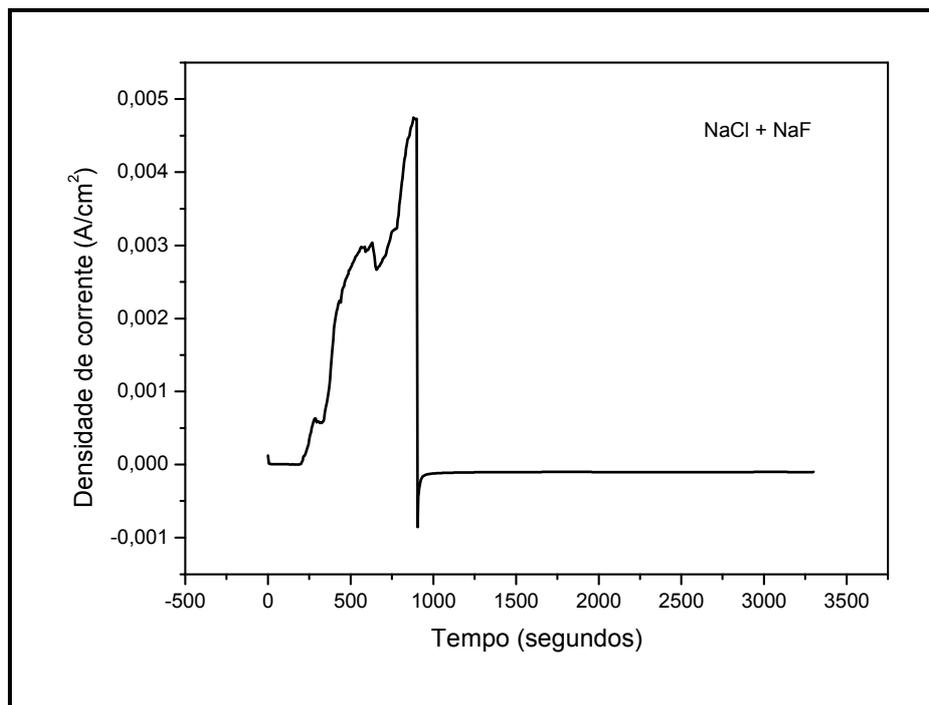
**Figura 29.** Variação da tensão durante a polarização acima do potencial de pite de um fio tracionado de NiTi em solução de NaCl 9 g/l + NaF 1 g/l mostrando a relaxação da carga induzida por corrosão localizada antes da fratura final.

As análises através do MEV mostram que o local onde ocorre o rompimento do fio está associado a um pite. A imagem da superfície de fratura evidencia a ausência de empescoamento e de deformação plástica, caracterizando uma fratura do tipo frágil sob o aspecto macroscópico (Figura 30), contrastando com a fratura do material na ausência de ambiente corrosivo, onde houve uma redução de 67,6% da área do fio antes de sua fratura final (Figura 23)

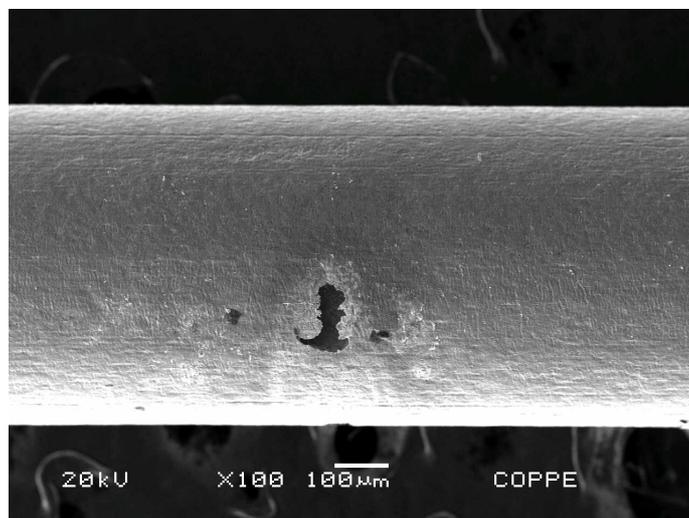


**Figura 30.** MEV de fio de NiTi após ensaios eletroquímicos que levaram à fratura do material. **A.** Visão da superfície mostra que não há empescoçamento do fio antes de sua fratura e **B.** A seta indica a presença de um pite próximo ao local de fratura (vista lateral).

Para verificar se o dano induzido pela corrosão localizada do NiTi poderia se propagar após a remoção da polarização, foi aplicado um potencial de  $450 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  por 900 segundos com intuito de provocar a corrosão localizada, seguido de uma aplicação de um potencial catódico de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  durante 1200 ou 2400 segundos para interromper a corrosão localizada. O gráfico de densidade de corrente versus tempo (Figura 31) permite concluir que há um aumento de corrente, indicativo de corrosão localizada enquanto o potencial anódico é aplicado, que é comprovado com a presença de pites na análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 32). No entanto, a trinca formada não se propaga, havendo uma queda de corrente quando o potencial catódico é imposto. Conseqüentemente, não houve fratura do fio neste ensaio, que poderia ocorrer por duas razões: a primeira pela propagação mecânica da trinca que foi formada durante a corrosão por pites resultante da polarização com  $450 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ . Uma segunda possibilidade seria a fratura pela fragilização pelo hidrogênio, possível de ocorrer no potencial catódico imposto. Essa segunda hipótese também não se verificou. Efeitos de hidrogênio em NiTi e ligas de titânio podem se manifestar com a alteração das propriedades mecânicas do material, aumentando a sua tensão crítica para a transformação martensítica e levando a uma fratura frágil do material (KÖNÖNEN et al., 1995; YOKOYAMA et al., 2001).



**Figura 31.** Densidade de corrente ao longo do tempo durante a aplicação de 450 mV<sub>ecs</sub> por 900 segundos e de -1000 mV<sub>ecs</sub> por 2400 segundos.



**Figura 32.** Após a aplicação de 450 mV durante 900 segundos verifica-se a presença de pites na amostra ensaiada.

Comparando-se os valores das medidas eletroquímicas do fio tensionado até o patamar superelástico com o material não tensionado, verifica-se que a resistência à corrosão

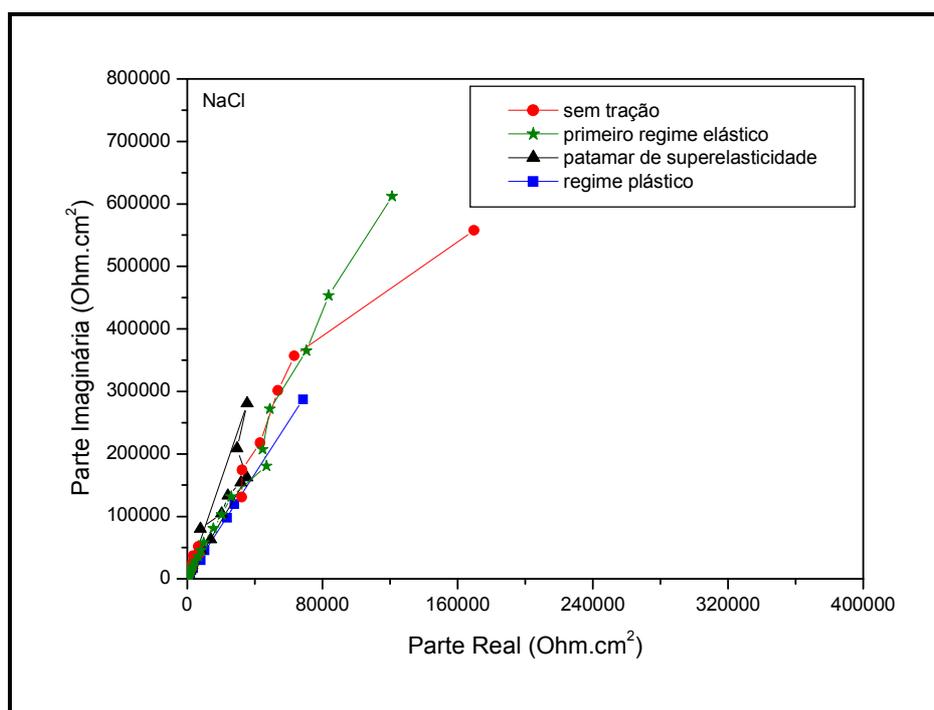
localizada não é afetada no patamar de superelasticidade das ligas de NiTi. Em presença de fluoreto de sódio, a média de potencial de pite foi de 240 mV<sub>ecs</sub> sem tensionamento e 331, mV<sub>ecs</sub> com tensionamento. Embora o valor de pite seja mais alto com tração, a diferença entre as medidas é pequena e não sugere uma mudança da resistência à corrosão da liga de NiTi decorrente do tensionamento do material. Os valores do E<sub>corr</sub> das ligas de NiTi obtidas em ensaios puramente eletroquímicos foram mais baixos do que quando o fio esteve tracionado. Em meios de cloreto, variou de -11 mV<sub>ecs</sub> (sem tração) para 41 mV<sub>ecs</sub> (com tração) e quando o fluoreto de sódio esteve presente na solução, aumentou de -315 mV<sub>ecs</sub> (sem tração) para -204 (com tração). Apesar do potencial ter sido mais nobre no patamar de superelasticidade, não foi acompanhado por uma melhora da resistência à corrosão.

#### **4.6. Ensaios mecânicos e eletroquímicos nos diferentes pontos da curva tensão versus deformação**

Como descrito na metodologia, a próxima etapa deste trabalho consiste em comparar, através de medidas de impedância eletroquímica, o comportamento do fio nos diferentes pontos da curva tensão versus deformação.

As figuras 33 e 34 mostram, respectivamente, as medidas de impedância obtidas a partir de soluções de NaCl e de soluções de NaCl e NaF em diferentes níveis de deformação da liga. Em solução de cloreto, os círculos capacitivos foram de formato semelhante e os valores de R<sub>p</sub> estimados são próximos, não havendo influência significativa da tensão e deformação na formação do filme de passivação. Quando a solução era acrescida de fluoreto, os diagramas obtidos mostraram círculos capacitivos com arcos que decrescem quanto maior a tensão imposta e, conseqüentemente, maior deformação sofrida pela liga. Deste modo, há uma diminuição da resistência do filme de passivação e da resistência à polarização quando a liga está em sua fase martensita. Foi possível traçar um gráfico da resistência à polarização estimada para o NiTi em meio contendo fluoreto em função da deformação sofrida pelo material no momento da medida eletroquímica e comprova-se a influência do processo mecânico na formação e resistência do filme de passivação: uma relação inversamente proporcional entre os valores de R<sub>p</sub> e a porcentagem de deformação (Figura 35) para o

material ensaiado em eletrólito com flúor. Essa diferença nas medidas de impedância na ausência ou presença de flúor pode ser explicada através da estabilidade do filme formado sobre o NiTi. Mesmo quando o material não esteve sob tensão o filme formado em presença de flúor foi menos estável que o fio formado apenas em presença de cloreto (Figura 14). Desta forma, o filme mais estável – formado em solução de NaCl 9 g/l – ou não foi deteriorado na presença de deformação ou foi rompido com a tração mas conseguiu se recompor, diferentemente do filme formado em eletrólito contendo fluoreto, que não resiste à ruptura por tração. Neste caso, a deformação pode romper a integridade do filme, que já teve a sua estabilidade comprometida pela presença de flúor no meio e levar a uma queda do  $R_p$  em presença de deformação. Valores de  $R_p$  mais baixos em presença de deformação já foram relatados na literatura e foram relacionados ao rompimento do óxido de passivação com a deformação e à exposição do metal ao ambiente corrosivo (LIU et al., 2007).



**Figura 33.** Impedância do NiTi em NaCl com diferentes níveis de tensão.

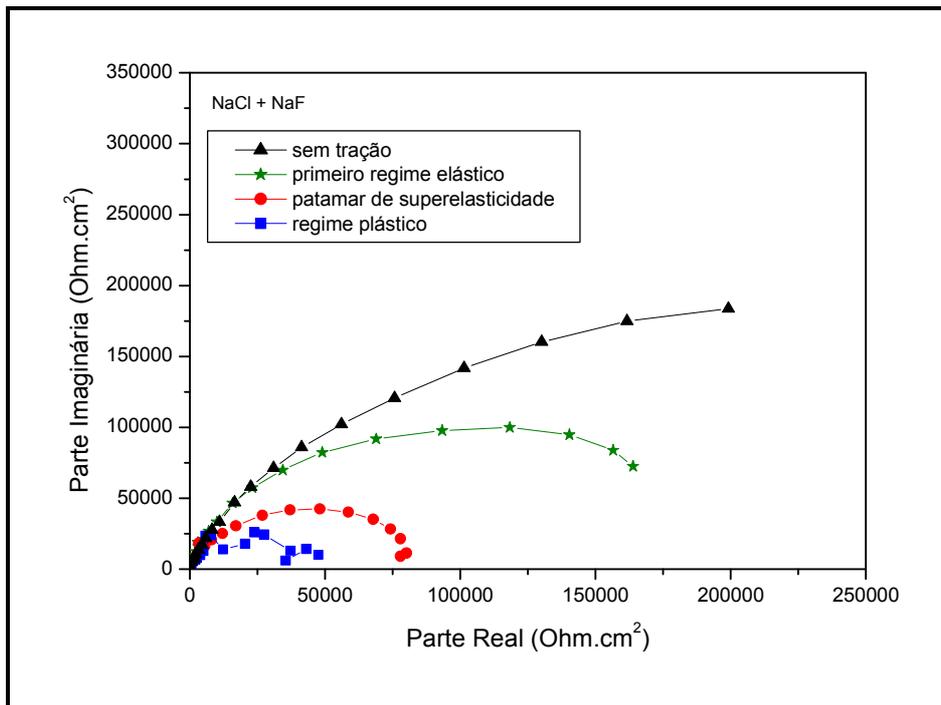


Figura 34. Impedância do NiTi em NaCl e NaF com diferentes níveis de tensão.

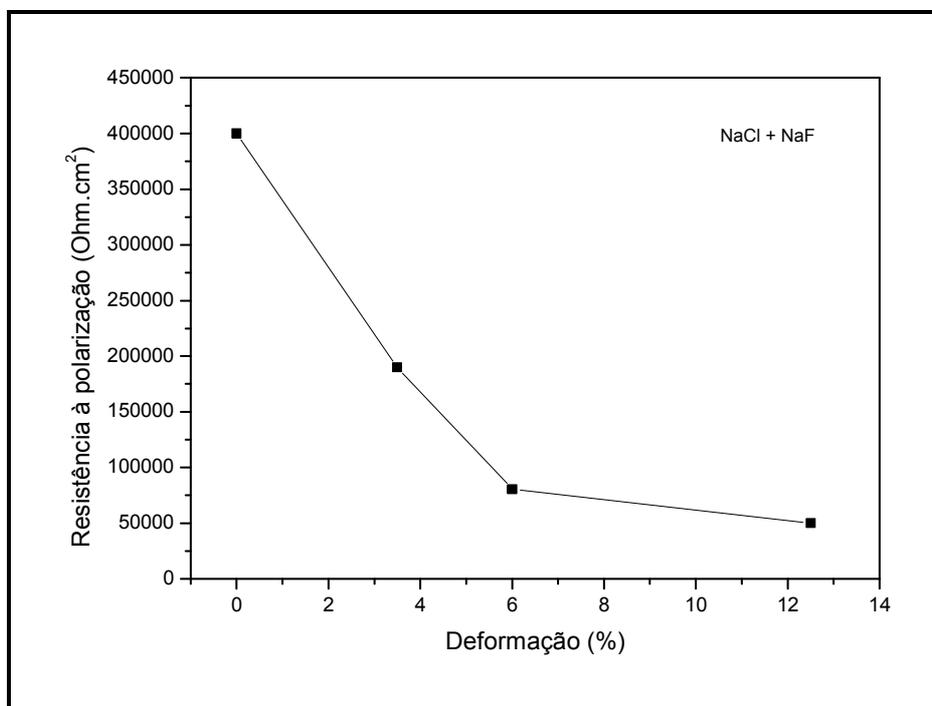
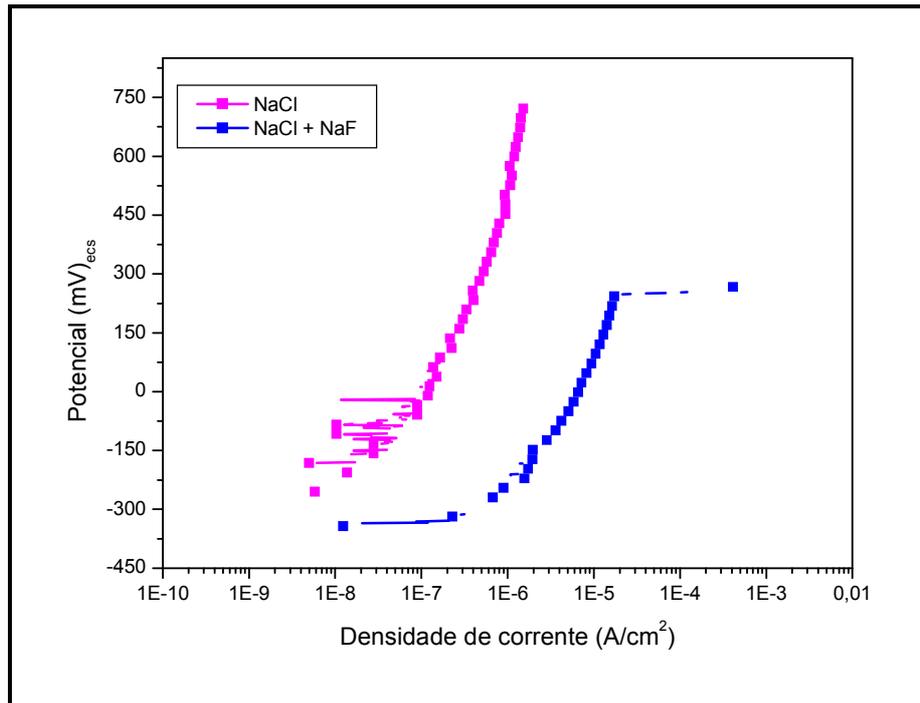


Figura 35. Gráfico do  $R_p$  em função da deformação sofrida pela amostra em soluções contendo fluoreto.

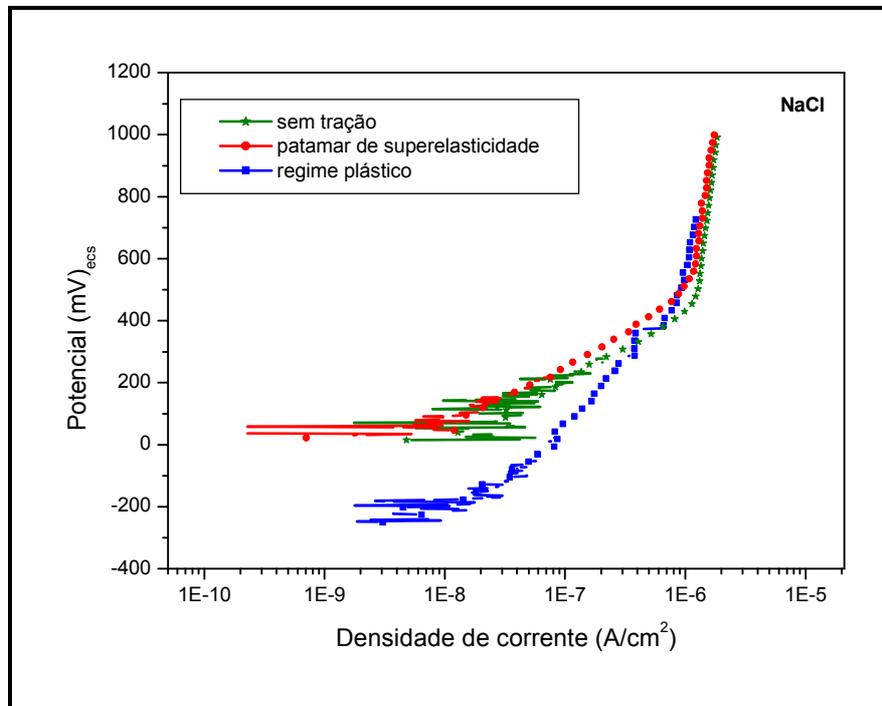
Após as medidas de impedância, foi realizada a polarização anódica acima do patamar de superelasticidade, no regime plástico do material. Assim como nas medições realizadas sem tensão e com tensão no patamar de superelasticidade, não houve rompimento do filme de passivação em soluções de cloreto, apenas em meios contendo flúor. Além da corrosão localizada, em presença de fluoreto, a liga apresentou  $E_{\text{corr}}$  mais baixo (Figura 36).



**Figura 36.** Curvas de polarização anódica em eletrólito de cloreto na presença e ausência de flúor, obtidas com a liga de NiTi tracionada acima de 8%.

Ao comparar-se as curvas de polarização realizadas em meios de NaCl nas três condições, sem tração, tração até o patamar de superelasticidade e tração no regime plástico é possível verificar que há uma significativa queda do  $E_{\text{corr}}$  quando o material é deformado plasticamente (Figura 37). A média do  $E_{\text{corr}}$ , quando o fio esteve tracionado acima do patamar superelástico foi de  $-207 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ . Nas outras situações, o  $E_{\text{corr}}$  permaneceu próximo de zero, com média de  $-11 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  quando o fio não foi submetido a esforços mecânicos e de  $41 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  quando tracionado até o platô de superelasticidade. Deste modo, a deformação deve alterar alguma condição na superfície do fio que resulta em uma queda do  $E_{\text{corr}}$  quando

deformado plasticamente, mas que não afeta a capacidade de proteção do óxido, uma vez que as impedâncias aproximam-se em formato e valores.



**Figura 37.** Polarizações anódicas realizadas em solução de NaCl 9 g/l em três condições: sem tração, tração até o patamar de superelasticidade e tração no regime plástico.

As medidas de polarização anódica realizadas em meios com adição de flúor, permitiram a comparação de valores obtidos através destas curvas, como o  $E_{corr}$ ,  $E_{pite}$  e a faixa de passivação do material, que é a diferença, em mV, entre estas duas medidas. A tabela 7 fornece esses dados nas três diferentes situações estudadas: sem tração, tração até o patamar superelástico e tração no regime plástico e permite analisar a complexa influência da deformação no comportamento sob corrosão da liga de NiTi.

Primeiramente, a deformação não influencia de forma significativa o potencial de pite. Embora o  $E_{pite}$  tenha sido mais alto no patamar de superelasticidade, a diferença em relação às outras condições foi pequena: 91  $mV_{ecs}$  mais alto que na o  $E_{pite}$  nos ensaios sem carga e 53  $mV_{ecs}$  mais alto que o fio tracionado acima do seu patamar. Desta forma, apesar do filme de passivação ter se apresentado menos resistente com a deformação, o que foi verificado

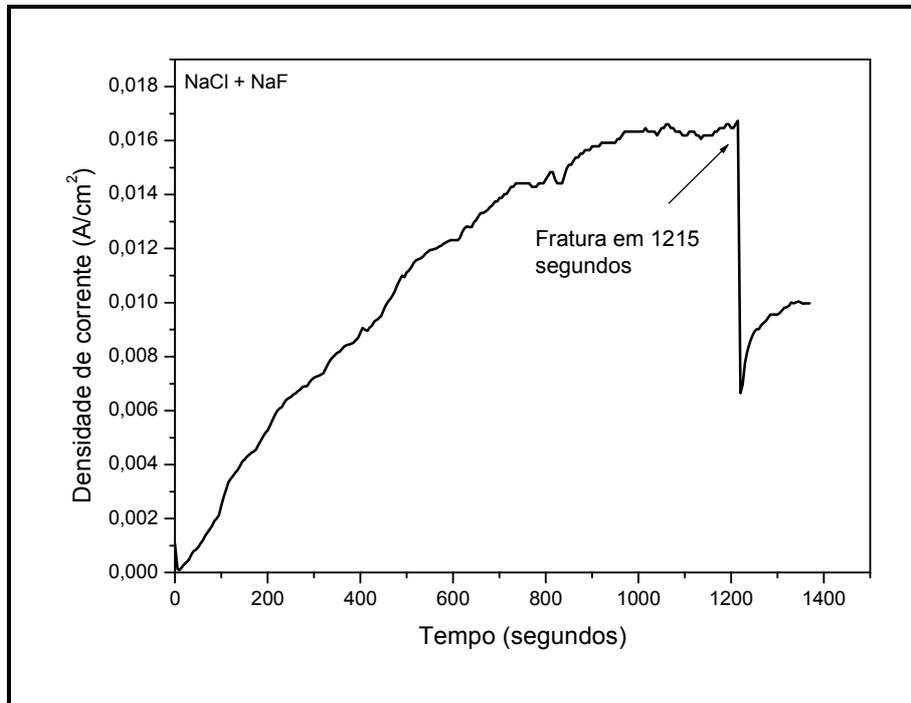
nas medidas de impedância, a deformação não influencia de forma significativa a resistência à corrosão localizada do fio. Em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , houve uma redução dos valores em ambas as soluções estudadas, quando o material era deformado plasticamente, o que resultou em uma maior faixa de passivação da liga de NiTi nos eletrólitos com flúor. Para entender estes resultados é preciso avaliar uma outra variável: o tempo de imersão. Após 1 hora de imersão, as medidas eletroquímicas eram iniciadas. No entanto, para a análise da estabilidade do filme de passivação de acordo com a deformação imposta, 4 medidas de impedância foram realizadas antes da obtenção do  $E_{\text{corr}}$  acima do patamar superelástico, ao contrário de uma única impedância quando as medidas foram feitas sem tração ou com tração até o patamar superelástico. Como consequência, o tempo de contato da liga de NiTi com a solução foi maior, o que favoreceria, em princípio, a formação de um filme mais espesso ou mais estável. Além disso, a deformação possivelmente gerou uma maior instabilidade do estado passivo, o que se observa pela maior dificuldade de realização das medidas de impedância. Esta dificuldade pode ser visualizada nos gráficos em que os semicírculos apresentam-se de forma irregular, pela maior dispersão dos valores de impedância, principalmente em frequências mais baixas. Deste modo, o tempo de medição de impedância quando o fio não era submetido à tração, que durava cerca de 15 minutos, chegava a triplicar quando o material estava tensionado, resultando em um maior tempo de imersão dos fios tracionados mesmo quando a seqüência dos ensaios era mesma, como no caso do material que não foi submetido a esforços mecânicos e o fio ensaiado em seu patamar superelástico. A influência do tempo pode ter resultado em  $E_{\text{pite}}$  mais altos no patamar, assim como  $E_{\text{corr}}$  mais nobre nesta situação, mas a partir de deformações acima de 8% o rompimento do filme de passivação pela deformação predomina sobre a variável tempo, ocorrendo uma queda significativa do  $E_{\text{corr}}$ , resultado que encontra suporte em relatos anteriores na literatura (LIU et al., 2007).

**Tabela 7.** Comparação entre  $E_{píte}$ ,  $E_{corr}$  e faixa de passivação dos fios de NiTi em soluções de cloreto com fluoreto em imersão em três diferentes pontos da curva tensão versus deformação.

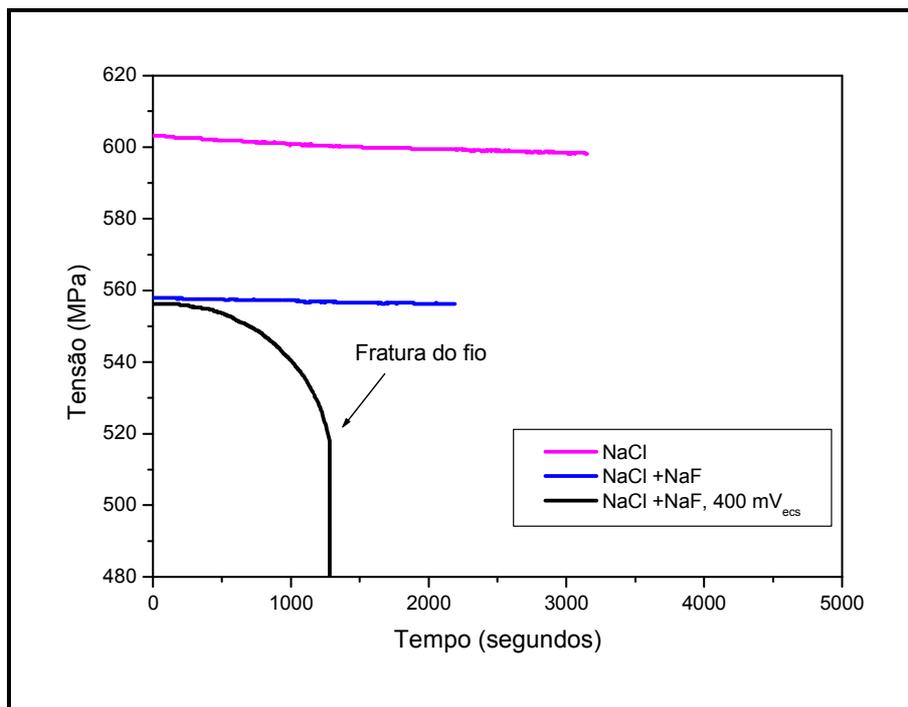
|                                 | <i>Sem tração</i>  | <i>Tração até o patamar de superelasticidade</i> | <i>Tração acima do patamar</i> |
|---------------------------------|--------------------|--|--------------------------------|
| $E_{corr}$ (mV <sub>ecs</sub> ) | -338               | -302   | -372                           |
|                                 | -336               | -81  | -377                           |
|                                 | -273               | -111   | -365                           |
|                                 |                    | -322   |                                |
|                                 | <b>Média: -315</b> | <b>Média: -204</b>                               | <b>Média: -371</b>             |
| $E_{píte}$ (mV <sub>ecs</sub> ) | 240                | 319  | 330                            |
|                                 | 223                | 331  | 257                            |
|                                 | 259                | 349  | 247                            |
|                                 |                    | 325  |                                |
|                                 |                    | <b>Média: 240</b>                                | <b>Média: 331</b>              |
| Faixa de passivação (mV)        | 578                | 621  | 702                            |
|                                 | 559                | 412  | 634                            |
|                                 | 532                | 460  | 612                            |
|                                 |                    | 647  |                                |
|                                 |                    | <b>Média: 556</b>                                | <b>Média: 535</b>              |

Os fios de NiTi em meio de cloreto contendo fluoreto sofreram, após a polarização anódica, polarização por um potencial constante, aproximadamente 100 mV<sub>ecs</sub> acima do  $E_{píte}$ , até a fratura do fio, como mostra a figura 38, em que a densidade de corrente aumenta progressivamente até a fratura do fio. O tempo de fratura, para os três ensaios realizados foi de 1160, 1215 e 1060 segundos, resultando em uma média de 1145 segundos, menor que o tempo necessário para a fratura no patamar de superelasticidade, que teve como tempo médio de fratura 2032 segundos, indicando uma fratura mais rápida da liga quando ela é deformada plasticamente. Como já observado por WANG et al. (2007) o fio é mais

susceptível à fratura quando, conjuntamente com um ambiente corrosivo, ele é submetido a tensões elevadas. A variação da tensão durante as medidas de polarização pode ser visualizada na figura 39.



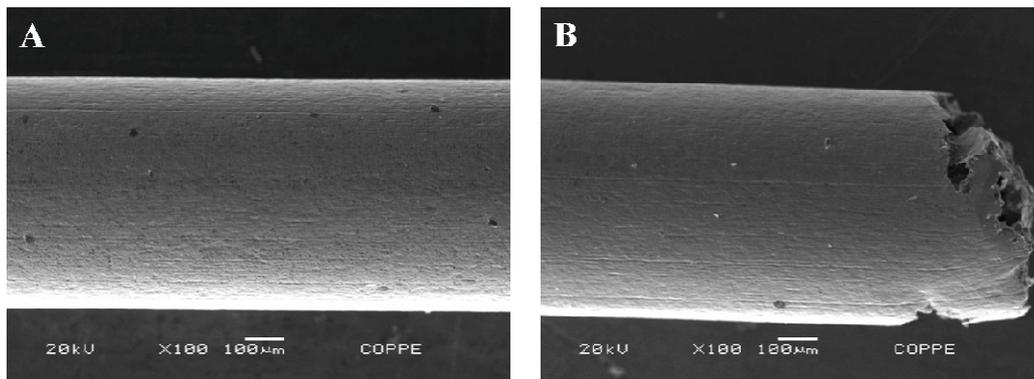
**Figura 38.** Variação da densidade de corrente em função do tempo até a fratura do material durante a aplicação de um potencial de  $400 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ .



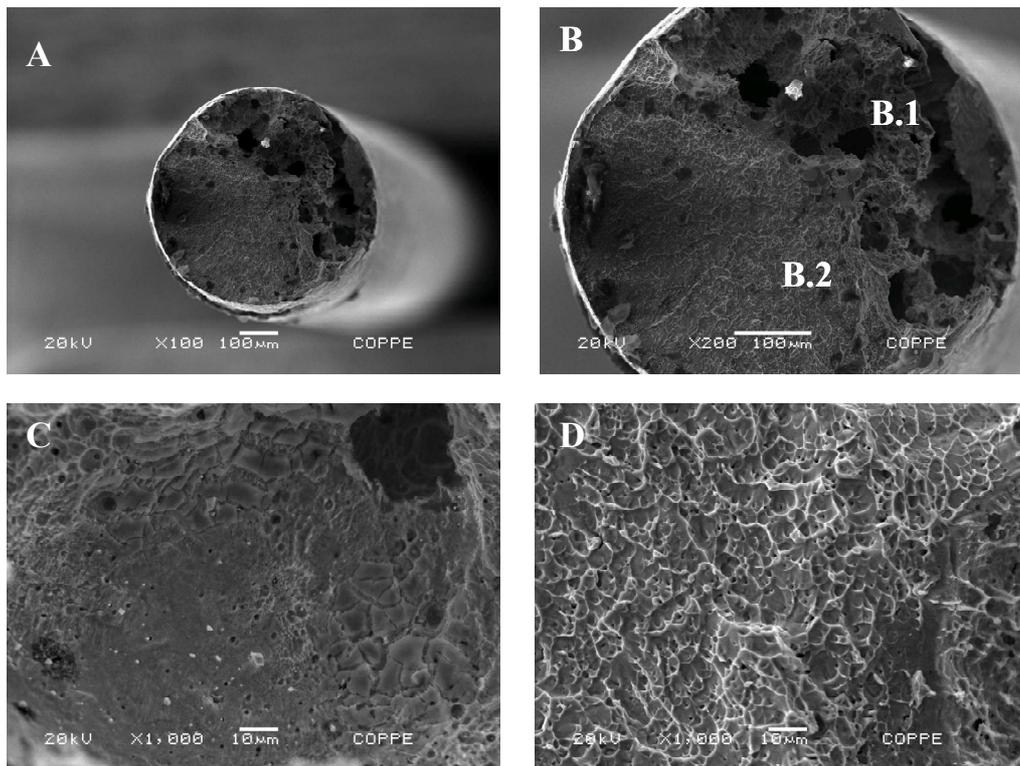
**Figura 39.** Variação da tensão durante as polarizações anódicas em meios de cloreto sem e com flúor. Em presença de flúor e aplicação de um potencial constante acima do  $E_{\text{pite}}$ , a tensão decresce rapidamente até o momento em que o fio fratura e a tensão chega a zero.

As figuras 40 e 41 mostram imagens obtidas pelo MEV sob tensão acima do patamar de superelasticidade. A vista lateral do fio (Figura 40) ensaiado em meio de cloreto mostra que não houve ataque corrosivo do fio e nem fratura. Já em presença de soluções com flúor é possível visualizar pites em sua superfície, estando os pites associados à região de fratura. Além disso, pelo fato do fio ter sido tracionado acima do seu platô de superelasticidade, é possível verificar uma pequena deformação plástica do material antes de sua fratura final, contudo claramente inferior à deformação plástica do material quando este é fraturado ao ar (Figura 23). A fratura através da associação de fatores mecânicos e eletroquímicos pode ser comprovada através da vista da superfície de fratura do fio (Figura 41), que conjuga regiões com morfologia diferentes, mas provavelmente correspondendo ao estado martensita da liga de NiTi. Isso porque a fratura final ocorreu em tensões acima do patamar de transformação martensítica, como mostra a figura 38. A região que contém pites deve ter dado início à fratura e a região de superfície B.2 da figura 40, relativa ao processo mecânico, deve ter levado à fratura final da liga. A imagem obtida com aumento de 1.000

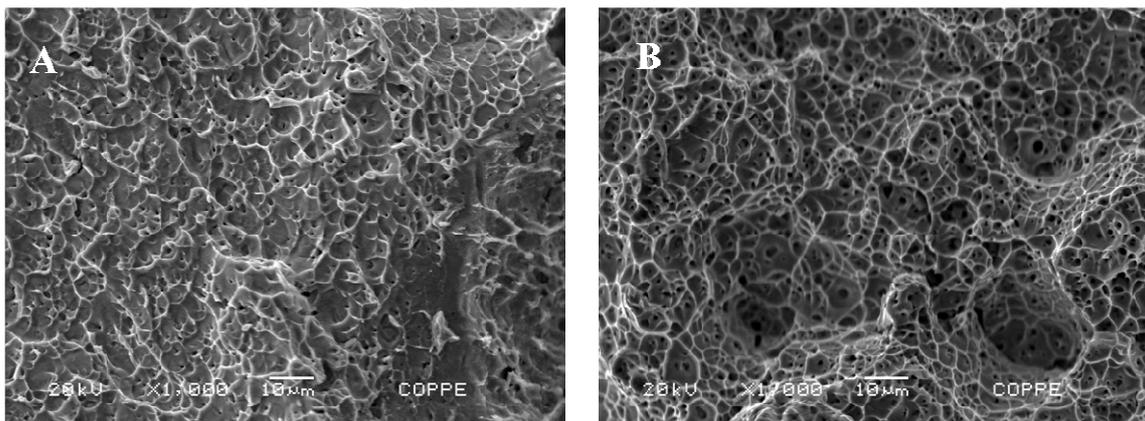
vezes da região relacionada ao processo mecânico distingue-se consideravelmente da região com pites, mas possui morfologia semelhante ao aumento de 1.000 vezes da superfície de fratura de um fio ensaiado ao ar (Figura 42), confirmando um processo predominantemente mecânico na fratura final do fio. O MEV mostra que a superfície de fratura da região B.2 apresenta um aspecto dúctil, embora não tão pronunciado quanto a superfície de fratura ao ar.



**Figura 40.** MEV de fios submetido a ensaios eletroquímicos quando tracionados acima do platô de superelasticidade. **A.** Imagem do fio que foi ensaiado em cloreto de sódio, sem alteração significativa da superfície **B.** Vista lateral do fio em meio contendo fluoreto, mostrando de pites associados à região de fratura e a pequena redução no diâmetro do fio antes de sua fratura final.



**Figura 41.** MEV de fios submetido a ensaios eletroquímicos quando tracionados acima do platô de superelasticidade. **A.** Vista da superfície do fio fraturado em meio com flúor, aumento de 100 vezes. **B.** Vista da superfície do fio fraturado em meio com flúor, aumento de 200 vezes, mostrando duas regiões de morfologia bastante distintas, referentes ao mecanismo eletroquímico (B.1) e mecânico (B.2) de fratura. **C.** Aumento de 1.000 vezes da região B.1. **D.** Aumento de 1.000 vezes da região B.2.



**Figura 42.** **A.** Aumento de 1.000 vezes da região B.2. **B.** Aumento de 1.000 vezes da superfície de fratura de fio ensaiado ao ar, mostrando a morfologia de fratura semelhante da região B.2.

As avaliações anteriores do efeito da deformação e da presença de martensita induzida por tensão na resistência à corrosão da liga de NiTi foram contraditórias, uma vez que há relatos de influência positiva, negativa ou indiferente no comportamento sob corrosão. RONDELLI & VICENTINI (2000) não encontraram qualquer diferença no potencial de pite e na resistência à corrosão localizada dos fios ensaiados sem e com deformação de até 4% em saliva artificial e solução de NaCl 0,9%, o que indicaria que a resistência à corrosão do NiTi não depende da cristalografia. Embora os potenciais de pites tenham variado conforme o fabricante e a presença ou não de tratamento de superfície, materiais do mesmo lote e com as mesmas condições de superfície apresentaram potenciais de pites bastante próximos. Assim, como encontrado neste trabalho, o potencial de pite não sofreu influências com a deformação da liga de NiTi quando ensaiado em solução fisiológica ou saliva artificial (RONDELLI & VICENTINI, 2000; HUANG, 2002). Em contrapartida, há estudos que indicam uma melhora da resistência à corrosão localizada quando o material esteve deformado, com menores densidades de corrente (MONTERO O-CAMPO et al., 1996; SHABALOVSKAYA et al., 2009), maiores potenciais de pite e melhor capacidade de repassivação, ainda mais evidentes quando a liga de NiTi era recozida e as deformações eram maiores que 24,5% (MONTERO O-CAMPO et al., 1996). Os autores ainda procuram justificativas para estes resultados, uma vez que esperavam uma queda da resistência à corrosão pela geração de tensões internas com a deformação do material. A queda nas

densidades de corrente apresentadas por um dos trabalhos, também poderiam estar relacionadas ao maior tempo de imersão na solução, e foram acompanhadas, contraditoriamente, por potenciais de pites mais baixos (SHABALOVSKAYA et al., 2009). De acordo com a literatura estudada há também relatos de que a deformação da liga de NiTi pode tornar a liga menos resistente à corrosão, com queda da densidade de corrente,  $R_p$  e  $E_{corr}$ , que dá suporte aos resultados encontrados neste trabalho, no qual houve queda significativa do  $E_{corr}$  em presença de deformação plástica (LIU et al., 2007).

Muitos autores relatam uma boa resistência à corrosão do NiTi (HUANG, 2002; FIGUEIRA et al., 2009) devido à formação de um filme protetor, principalmente constituído de óxido de titânio. No entanto a presença deste filme não torna o NiTi imune à corrosão, pois além de o filme ser susceptível a ataques químicos, pode ser rompido mecanicamente. O fluoreto constitui um íon agressivo ao filme de titânio e está relacionado à provocação de corrosão localizada e uniforme. O óxido de níquel, ainda que menor escala, está presente e pode ser responsável por uma queda na resistência à corrosão, o que tem implicações biológicas – pela liberação de íons de níquel – ou pode reduzir a força que deveria movimentar o dente ortodonticamente.

Algumas alternativas têm sido investigadas com intuito de melhorar a resistência à corrosão das ligas de NiTi. O recobrimento da superfície com materiais de melhor resistência à corrosão torna-se um desafio em função das características de superelasticidade de liga. Ao serem testados diferentes tipos de recobrimento - carbetos de titânio, nitreto e titânio – por HEßING et al. (2008), foi possível notar que houve dano ao metal quando este era deformado. A desintegração teve início em deformações muito baixas: 1% para o nitreto e com 3% de deformação para o carbetos de titânio e titânio, possivelmente pelo fato dos recobrimentos não apresentarem capacidade de deformação equivalente à do metal sob transformação martensítica. Conseqüentemente, a solução penetrou na interface entre o material e o recobrimento, reduzindo a resistência à corrosão e revelando a ineficácia da técnica. POHL et al. (2008) sugerem um processo de oxidação seletiva com controle da pressão parcial de oxigênio. Como o níquel se oxida em concentrações parciais de oxigênio maiores que o titânio, ao reduzir essa concentração, há formação exclusiva de óxido de titânio. Ainda assim, algumas condições podem reduzir a resistência deste filme, como a

presença de partículas, inclusões, irregularidades e superfícies rugosas, que podem servir como sítio para uma corrosão localizada.

## 5. CONCLUSÕES

1. Não houve influência do tensionamento das ligas de NiTi na resistência à corrosão do material. Os valores dos potenciais de pites obtidos no patamar de superelasticidade, no regime plástico e sem tracionamento não variaram de forma significativa.
2. Os fios de NiTi que foram submetidos a ensaios mecânicos simultaneamente com ensaios eletroquímicos até a fratura apresentaram superfície de fratura com pouca ou nenhuma deformação plástica. Quando foram realizados apenas ensaios mecânicos houve significativa redução de área antes da fratura do material.
3. Para um mesmo pH, de 5,5, há mudança de comportamento em termos de resistência à corrosão da liga de NiTi dependendo da concentração de fluoreto no meio. Em eletrólitos de NaCl a 9 g/l e 1 ou 1,5 g/l de NaF, a liga de NiTi apresentou corrosão localizada por pites nas polarizações anódicas. Quando a concentração de NaF foi de 2, 3 ou 5 g/l a liga apresentou comportamento ativo, com corrosão uniforme.
4. As ligas de NiTi apresentaram menor resistência à corrosão que as ligas de TMA. Ambas as ligas permaneceram passivas em solução de NaCl a 9 g/l. Em presença de eletrólito contendo 1g/l de NaF houve corrosão localizada do NiTi, enquanto o TMA permaneceu passivo.
5. Não ocorreu corrosão galvânica entre as ligas de NiTi e TMA ensaiadas em meio de NaCl 9 g/l contendo 1 g/l de NaF após 1 hora de imersão neste eletrólito, pois a corrente gerada pelo par galvânico foi baixa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, H. S., KIM, M. J., SEOL, H. J., et al., 2006, “Effect of pH and temperature on orthodontic NiTi wires immersed in acidic fluoride solution”, *J Biomed Mater Res Part B*, v. 79B, n. 1, pp. 7-15.
- AZEVEDO, L. B. S., 2003, *Avaliação da resistência à corrosão de fios NiTi, termoativado e superelástico, em presença de fluoreto*. Tese\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BARTZELA, T. N., SENN, C., WICHELHAUS, A., 2007, “Load-deflection characteristics of superelastic Nickel-Titanium wires”, *Angle Orthodontist*, v. 77, n. 6, pp. 991-998.
- 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.
- 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 behavior of nitinol wires in body fluid environments”, *J Biomed Mater Res Part A*, v. 67A, n. 4, pp. 1123 – 1130.
- CHENG, Y., CAI, W., ZHAO, L. C., 2003, “Effects of Cl<sup>-</sup> ion concentration and pH on the corrosion properties of NiTi alloy in NaCl solution”, *J of Materials Science Letters*, v. 22, pp. 239-240.
- CURY, J. A., 2001, “Uso do Flúor e o Controle da Cárie como Doença”. In: BARATIERI, L. N., et al., *Odontologia Restauradora - Fundamentos e Possibilidades*, 1 ed., capítulo 2, São Paulo, Brasil, Ed. Santos.
- DAVID, A., LOBNER, D., 2004, “In vitro cytotoxicity of orthodontic archwires in cortical cell cultures.” *European J of Orthodontics*, 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 Science and Engineering (A)*, v. 486, 96–103.
- EL MEDAWAR, L., ROCHER, P., HORNEZ, J. –C., et al, 2002, “Electrochemical and cytocompatibility assessment of NiTiNOL memory shape alloy for orthodontic use”, *Biomolecular Engineering*, v. 19, pp. 154-160.
- ESENWEIN, S. A., BOGDANSKI, T. H., POHL, M., et al., 2007, “Influence of nickel ion release on leukocyte activation: a study with coated and non-coated NiTi shape memory alloys”, *Mater Science and Engineering (A)*, v. 481-482, pp. 612-615.
- 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 behavior and in vitro biocompatibility”, *Biomaterials*, v. 23, pp. 2887-2894.
- FERREIRA, J. T. L., 2005. *Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FIGUEIRA, N., SILVA, T. M., CARMEZIM, M. J. et al., 2009, “Corrosion behavior of NiTi alloy”, *Electrochimica Acta*, v. 54, v. 3, pp. 921-926.
- FORS, R., PERSSON, M., 2006, “Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances”, *European J of Orthodontics*, v. 28, pp. 292-297.
- FROTSCHER, M., KRÖGER, A., SOMSEN, C., et al., 2007, “Scanning Electron Microscopic Investigations on the microstructure of pseudoelastic NiTi stents”, *Prakt. Metallogr.*, v. 44, n. 5, pp. 208-220.
- FROTSCHER, M., NÖRTERSCHÄUSER, P., SOMSEN, C., et al., 2008, “Microstructure and structural fatigue of ultra-fine grained NiTi-stents”, *Mater Science and Engineering (A)*, v. 503, 96–98.
- GRABER, T. M., VANARSDALL Jr., R. L., 2000, *Orthodontics – Current Principles and Techniques*, 2<sup>nd</sup> Ed., St. Louis, Mosby.

- GURGEL, J. A., KERR, S. K., POWERS, J. M., et al., 2001, "Force-deflection properties of superelastic nickel-titanium archwires", *Am J Orthod Dentofac Orthop*, v. 120, n. 4, pp. 378-382.
- HEßING, C., FRENZEL, J., POHL, M. et al., 2008, "Effect of Martensitic transformation on the performance of coated NiTi surfaces", *Materials Science and Engineering A*, v. 486, pp. 461-469.
- HODGSON, D. E., WU, M. H., BIERMANN, R. J., 1992, "Shape Memory alloys". In: ASM Handbook-properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, 2<sup>nd</sup> ed, v.2, pp.2524-2536.
- HUANG, H., 2002, "Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva", *J Biomed Mater Res*, v. 66A, pp. 829-839.
- HUANG, H., CHIU, Y., LEE, T., et al., 2003, "Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various wires", *Biomaterials*, v.24, pp. 3585-3592.
- KAO, C., DING, S., HE, H., et al., 2007, "Cytotoxicity of orthodontic wire corroded in fluoride solution in vitro", *The Angle Orthodontist*, v.77, n. 2, pp. 349-354.
- KIM, H., JOHNSON, J. W., 1999, "Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires", *The Angle Orthodontist*, v. 69, n. 1, pp. 39-44.
- KÖNÖNEN, M. H. O., LAVONIUS, E. T., KIVILAHTI, J. K., 1995, "SEM observations on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in topical fluoride solution", *Dental Mater*, v. 11, pp. 269-272.
- KRÖGER, A., DZIASZYK, S., FRENZEL, J., et al., 2008, "Direct transmission electron microscopy observations of martensitic transformation in Ni-rich NiTi single crystals during in situ cooling and straining", *Mater Science and Engineering (A)*, v. 481-482, pp. 452-456.

- LI, X., WANG, J., HAN, E., et al, 2007, "Influence of chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires", *Acta Biomaterialia*, v. 3, n. 5, pp. 807-815.
- LIU, I. H., LEE, T. M., CHANG, C. Y. et al, 2007, "Effect of load deflection on corrosion behavior of NiTi wire", *J Dental Res*, v. 86, n. 6, pp. 539-543.
- MARTINS, C., PAIVA, M., LIMA-ARSATI, B., et al., 2008, "Prospective Study of the Association between Fluoride Intake and Dental Fluorosis in Permanent Teeth", *Caries Research*, v. 42, n. 2, pp. 125-133.
- MIAU, W., MI, X., XU, G., 2006, "Effect of surface preparation on corrosion properties and nickel release of a NiTi alloy", *Rare Metals*, v. 25, pp. 243-245.
- MONTERO-OCAMPO, C., LOPEZ, H., RODRIGUEZ, A., 1996, "Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory Ni-Ti alloy in ringer's solution", *J Biomed Mater Res*, v. 32, pp. 583-591.
- NAKAGAWA, M., MATSUYA, S., SHIRAIISHI, T., et al., 1999, "Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use", *J Dental Res*, v. 78, n. 9, pp. 1568-1572.
- NAKANO, H., KAZURO, S., NORRIS, R. et al., 1999, "Mechanical properties of several nickel-titanium alloy wires in three-point bending test", *Am J of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 115, n. 4, pp 390-395.
- POHL, M., HEßING, C., FRENZEL, J., 2004, "Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 378, pp. 191-199.
- POHL, M., GLOGOWSKI, T., KÜLN, S. et al., 2008, "Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation", *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 123-126.
- PROFFIT, W. R., 2000, *Ortodontia Contemporânea*, 3 ed, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil.

- PUN, D. K., BERZINS, D. W., 2007, "Corrosion behavior of shape memory, superelastic, and nonsuperelastic nickel–titanium-based orthodontic wires at various temperatures", *Dental Materials*, v. 24, n. 2, pp. 221-227.
- RAHILLY, G., PRICE, N., 2003, "Nickel allergy and orthodontics", *J of Orthodontics*, v. 30, pp. 171-174.
- RECLARU, L., MEYER, J. M., 1998, "Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry", *Biomaterials*, v. 19, pp. 85-92.
- ROBIN, A., MEIRELIS, J. P., 2007 a, "Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys in artificial saliva", *Materials and Corrosion*, v. 58, n. 3, pp. 1-9.
- ROBIN, A., MEIRELIS, J. P., 2007 b, "Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva", *J Appl Electrochem*, v. 37, pp. 511-517.
- ROCHER, P., EL MEDAWAR, L., HORNEZ, M. et al., 2004, "Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys", *Scripta Materialia*, v. 50, pp. 255-260.
- RONDELLI, G., VICENTINI, B., 1999, "Localized corrosion behavior in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires", *Biomaterials*, v. 20, pp. 785-792.
- RONDELLI, G., VICENTINI, B., 2000, "Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite", *Biomed Mater Res*, v.51, pp. 47- 54.
- SCHIFF, N., BOINET, M., MORGON, L., et al., 2006, "Galvanic corrosion between orthodontic wires and brackets in fluoride mouthwashes", *European J of Orthodontics*, v. 28, pp. 298-304.

- SCHIFF, N., GROSGOGÉAT, B., LISSAC, M. et al, 2002, “Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys”, *Biomaterials*, v. 23, pp. 1995-2002.
- SCHIFF, N., GROSGOGÉAT, B., LISSAC, M. et al, 2004, “Influence of fluoride mouthwashes on corrosion resistance of orthodontic wires”, *Biomaterials*, v. 25, pp. 4535-4542.
- SCHULTE, A., BELGER, S., ETIENNE, M. et al., 2004, “Imaging localized corrosion of NiTi shape memory alloys by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM)”, *Materials Science and Engineering A*, v. 378, pp. 523-526.
- SEGNER, D., IBE, D., 1995, “Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment”, *European J of Orthodontics*, v. 17, pp. 395-402.
- 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., ANDEREGG, J., VAN HUMBEECK, J., 2008. “Recent observations of particulates in Nitinol”, *Materials Science and Engineering A*, v. 481-2, pp. 431-436.
- SHABALOVSKAYA, S., TIAN, H., ANDEREGG, J. et al., 2009, “The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires”, *Biomaterials*, v. 30, pp. 468-477.
- THOMPSON, S. A., 2000, “An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry”, *International Endodontic Journal*, v. 33, pp. 297-310.
- TOASSI, R., KUHNEN, M., CISLAGHI, G., et al., 2007, “Heterocontrole da fluoretação da água de abastecimento público de Lages, Santa Catarina, Brasil”, *Ciênc. saúde coletiva*, v. 12, n. 3, pp. 727-732.

- VANDENKERCKHOVE, R., CHANDRASEKARAN, M., VERMAUT, P., et al., 2004, “Corrosion behavior of a superelastic Ni-Ti alloy”, *Materials Science and Engineering A*, v. 378, pp. 532-536.
- VENUGOPALAN, R., TRÉPANIÉ, C., 2000, “Assessing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasive device design”, *Min Invas Ther & Allied Technol*, v. 9, n. 2, pp. 67–74.
- WANG, J., LI, N., HAN, E., et al., 2006, “Effect of pH, temperature and Cl<sup>-</sup> concentration on electrochemical behavior of NiTi shape memory alloy in artificial saliva” *J Mater Sci: Mater Med*, v. 17, pp. 885–890.
- WANG, J., LI, N., RAO, G., et al., 2007, “Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva”, *Dental Materials*, v. 23, pp. 133-137.
- WATANABLE, I., WARANABLE, E., 2003, “Surface changes induced by fluoride prophylactic agents on titanium-based orthodontic wires”, *Am J of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, v. 123, n. 6, pp 653-656.
- WEVER, D. J., VELDHUIZEN, A. G., SANDERS, M. M., et al., 1997, “Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy”, *Biomaterials*, v. 18, n. 16, pp. 1115-20.
- WEVER, D. J., VELDHUIZEN, A. G., DE VRIES, J. et al., 1998, “Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy”, *Biomaterials*, v. 19, n. 16, pp. 761-769.
- WIDU, F., DRESCHER, D., JUNKER, R., et al., 1999, “Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires”, *J Mater Sci: Materials in Medicine*, v. 10, pp. 275-281.
- YOKOYAMA, K., HAMADA, K., MORIYAMA, K., et al., 2001, “Degradation and fracture of Ni-Ti superelastic wire in an oral cavity”, *Biomaterials*, v. 22, pp. 2257-2262.