



INFLUÊNCIA DE CORROSÃO EM STENTS DE NiTi SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS¹

Fernanda Albrecht Vecchiatti²

Vinícius Martins³

Paulo Ricardo Böesch Júnior⁴

Rafael Peres⁵

Alex Fabiano Bueno⁶

Lirio Schaeffer⁷

Resumo

A liga equiatômica NiTi comercialmente conhecida como nitinol, apresenta propriedades particulares como efeito de memória de forma e superelasticidade conhecido como pseudoelasticidade, sendo a capacidade do material em retornar a sua forma original após deformado. O NiTi apresenta boa compatibilidade com tecidos orgânicos e alta resistência mecânica e a corrosão, por isso tem grande aplicação em materiais biomédicos como stents e na odontologia em arcos para tratamentos ortodônticos. Os stents são dispositivos metálicos utilizados como órtese em seres humanos, na área cardiovascular são utilizados em casos de ostenose, o estreitamento de uma artéria na seção transversal que impede a passagem de oxigênio para o coração, causando infartos e podendo levar a morte. Para testar a resistibilidade a corrosão foram realizados testes de espectroscopia de impedância nos stents imersos em solução de Hanks para simular o "sangue humano", variando-se o tempo dos tratamentos térmicos nas amostras.

Palavras-chave: Stents; Nitinol; Corrosão; Tratamento térmico.

INFLUENCE OF CORROSION IN NiTi STENTS SUBMITTED TO DIFFERENT HEAT TREATMENTS

Abstract

Equiatômica NiTi alloy commercially known as nitinol, has particular properties such as shape memory effect and superelasticity known as pseudoelastic, and the material's ability to return to its original shape after deformed. The NiTi has good compatibility with organic fabrics and high mechanical strength and corrosion, so it has wide application in biomedical materials such as stents and dentistry of arches for orthodontic treatment. Stents are metal devices used as a stent in humans in the cardiovascular field are used in cases of stenosis, narrowing of an artery in cross section that prevents the passage of oxygen to the heart, causing heart attacks and may lead to death. To test the resistibility corrosion tests were carried out impedance spectroscopy in stents immersed in Hanks solution to simulate "human blood", varying the time of heat treatment on the samples.

Key words: Stents, Nitinol, Corrosion, Heat Treatment.

¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2010, São Paulo, SP, Brasil.*

² *Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Eng. Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS. fernanda.vechiatti@ufrgs.br*

³ *Professor do Instituto Federal Sul-rio-grandense – IFSul. Doutorando do PPGEM. LdTM, Depto. de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. viniushiper@yahoo.com.br*

⁴ *Mestrando PPGEM. LdTM, Depto. de Metalurgia, UFRGS. paulo.boesch@ufrgs.br*

⁵ *Mestre pelo Programa de Pós Graduação em ciência dos materiais-UFRGS. rafael.s.peres@gmail.com*

⁶ *Doutorando PPGEM. LdTM, Depto. de Metalurgia, UFRGS. alex.bueno@ufrgs.br*

⁷ *Prof. Dr. -Ing. Coordenador do LdTM, Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. schaeffer@ufrgs.br*



1 INTRODUÇÃO

A liga equiatômica NiTi possui interessantes propriedades como memória de forma, superelasticidade, alta força, boa resistência a corrosão devido a sua passivação espontânea e excelente biocompatibilidade. Devido a estas características o nitinol é utilizado nas áreas ortodônticas como em arcos dentários e medicina em stents que servem para restabelecer um vaso sanguíneo danificado ou esôfago.

Há mais de 10 anos os stents de nitinol vem sendo utilizado na medicina por suas propriedades benéficas estarem associadas ao seu comportamento superelástico que apresenta uma capacidade de deformação até 8%.

As características de superelasticidade e biocompatibilidade faz com que a liga de NiTi seja um componente fundamental na confecção de órteses endovasculares na luta contra doenças do coração.⁽¹⁾

Os stents de nitinol apesar de serem benéficos para tratamento de doenças da artéria periférica (DAP), existe a crescente preocupação com as observações de fraturas durante o acompanhamento dos procedimentos.

A FDA (Food and Drug Administration – EUA) a procura de um melhor conhecimento dos fatores que afetam a vida de fadiga das ligas NiTi apresenta requisitos como aplicativos de dispositivos biomecânicos a necessidade de 400 milhões de ciclos, o que equivale a cerca de 10 anos, antes que um stent intravascular apresente alguma falha.⁽²⁾

A capacidade da liga de NiTi se comportar de forma elástica até 10% é a superelasticidade, isso ocorre por tensão da transformação de austenita em martensita. Uma camada de óxido de titânio é formada sobre a liga que origina biocompatibilidade, tornando a liga estavelmente estável no corpo humano.⁽³⁾

O Nitinol apresenta um bom comportamento de corrosão devido ao filme impermeável passivo de TiO₂, que impede a liberação de íons de Ni.^(4,5) A camada passiva da liga Niti consiste em partículas de TiO₂ e carbonetos que podem desestabilizar o filme e causar corrosão por pites.^(6,7)

Os fluidos corporais humanos contituem um sistema eletroquímico complexo e depois do implante ser colocado no corpo humano, a corrosão da liga NiTi ocorre espontaneamente para diminuir a energia livre do sistema. Fluidos fisiológicos foram simulados para estudos sobre o comportamento da corrosão do NiTi e a boa resistência a corrosão é atribuído à película passivante composta principalmente ao TiO₂.^(8,9)

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os stents de nitinol foram trançados manualmente em gabarito padrão (Figura 1) e receberam tratamento térmico conforme Tabela 1, para que recebessem memória de forma.

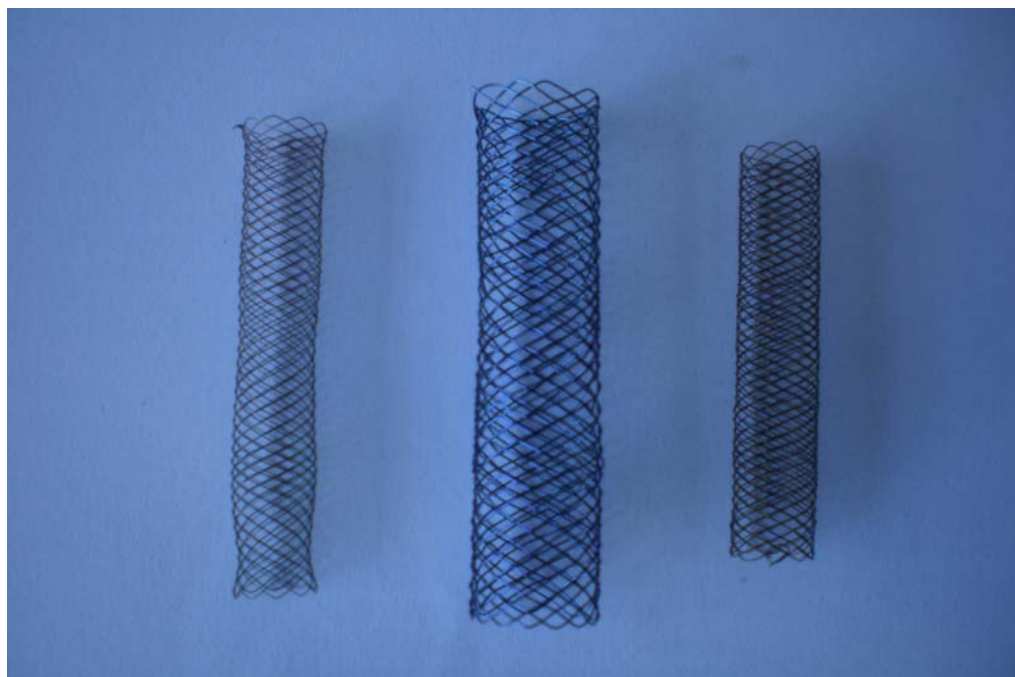


Figura 1. Modelo de Stents cardiovascular trançado manualmente com tratamento térmico.

Os stents após o tratamento térmico (Tabela 1) foram submetidos a tempera (25°C).

Tabela 1. Tratamento térmico dos stents confeccionados.

STENT	Temperatura °C	Tratamento térmico (minutos)	Coloração
STENT 1	540	6	Azul Claro
STENT 2	540	8	Azul Escuro
STENT 3	540	10	Azul Escuro

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no modo potenciostático em potencial de circuito aberto (OCP) em triplicatas para cada amostra. A amplitude do sinal de perturbação foi de 10 mV e a faixa de frequências estudada foi de 10^5 to 10^{-2} em solução de Hank's composto por solução de água destilada (NaCl 6,3 g dm³, NaHCO₃ 2,44 g dm³, KCl 0,374 g dm³, MgCl₂ · 6H₂O 0,203 g dm³, MgSO₄ 0,7 g dm³ 0,123 g dm³, NaHPO₄ · 2 H₂O 0,0189 g dm³, NaH₂PO₄ · 2 H₂O 0,0895 g dm³, pH 7) para simular o comportamento de um fluido orgânico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a teoria eletroneutral, durante as reações eletroquímicas, há tentativas de diminuição da dissolução anódica em curso do OCP em direção positiva para equilibrar a redução catódica. Na imersão de um eletrólito, acontece a dissolução de hidrogênio absorvido pelo NiTi que reage preferencialmente com o titânio formando um filme protetor que consiste em óxido de Ti.^(10,11)

A diferença entre os eixos mostram, que o diagrama de Nyquist apresenta as partes reais e imaginárias da impedância e o diagrama de bode tem no eixo x o logaritmo da frequência que é utilizado em testes e no eixo y exibe o ângulo de fase e o

módulo da impedância. Os gráficos representam diferentes formas de demonstração, sendo que um auxilia o outro na verificação dos parâmetros. Os diagramas de Nyquist (Figura 2) e Bode (Figura 3) são mostrados abaixo:

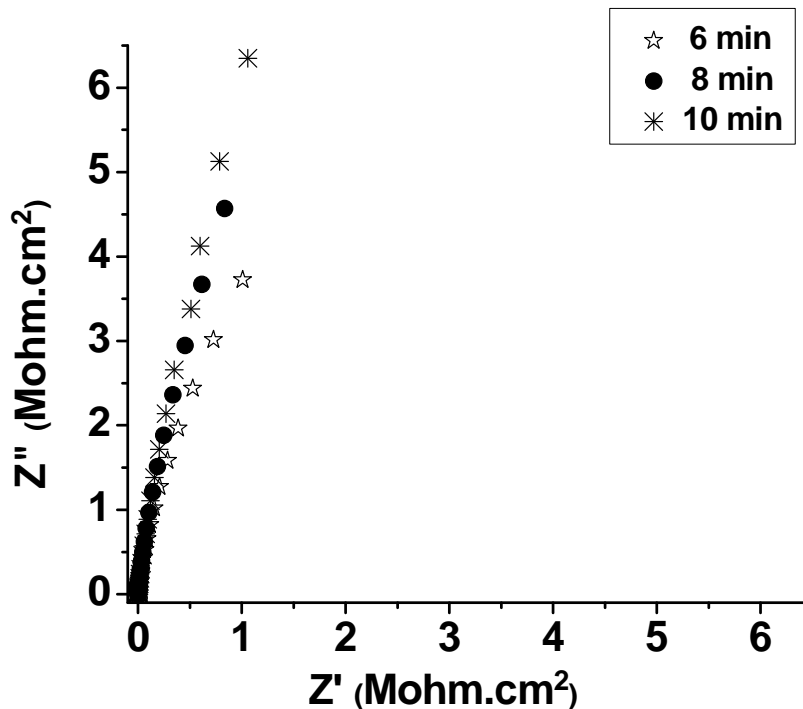


Figura 2. Diagramas de Nyquist para as amostras imersas em solução de Hanks.

Comparando com os resultados de Hang et al.⁽¹²⁾ os diagramas obtidos tiveram o mesmo comportamento, determinou que em altas frequências (10^4 a 10^5 Hz), a impedância é praticamente independente da frequência com o ângulo de fase próximo de 0° . Isto demonstra o comportamento resistivo, correspondente a resistência do eletrólito entre o eletrodo de referência e o de trabalho, conforme mostra a Figura 3.

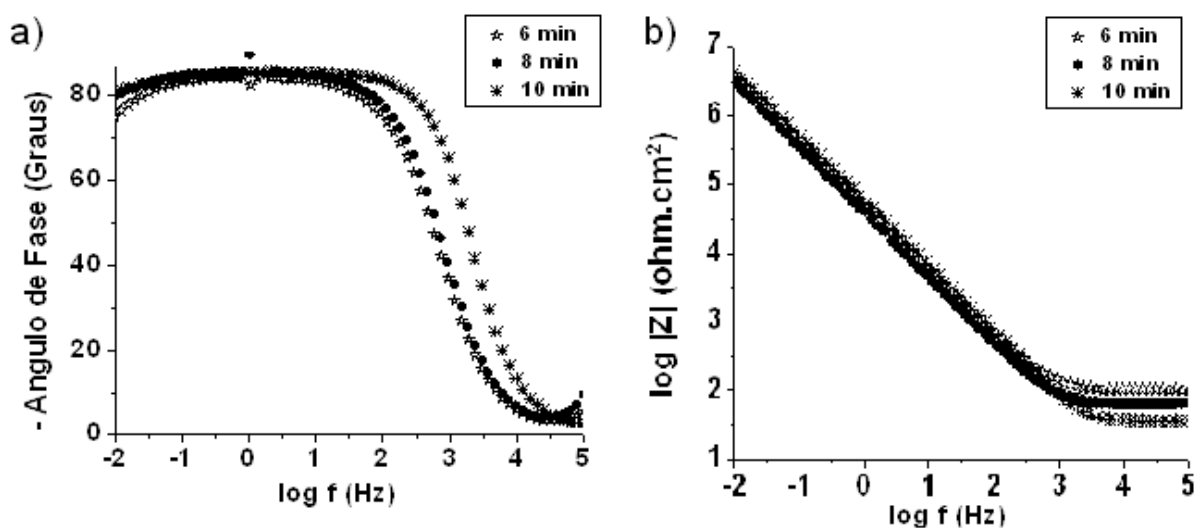


Figura 3. Diagramas de Bode para as amostras imersas em solução de Hanks

Observa-se através dos diagramas que o comportamento das amostras é similar. Entretanto, observa-se pelo comportamento dos diagramas que a resistência de polarização (R_p) é maior para a amostra de 10 min, conforme está apresentado na Figura 3.

Nota-se apenas uma constante de tempo com um ângulo de fase próximo a -90° para as três amostras, o que indica um forte caráter capacitivo.

Com o intuito de determinar o comportamento corrosivo das amostras foi utilizado circuito equivalente (EC) mostrado na Figura 4:

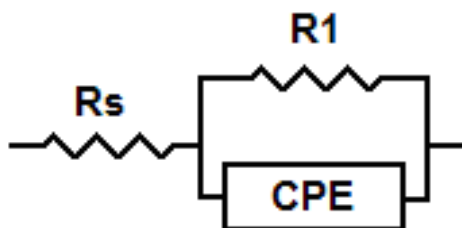


Figura 4. Circuito equivalente utilizado para ajuste dos dados experimentais.

O circuito equivalente proposto (Figura 4) apresenta uma constante de tempo $R_s(R_1Q_1)$ onde R_s representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_1 é a resistência de polarização e Q_1 é a impedância relacionada com o elemento de constante de fase (CPE). O elemento constante de fase CPE foi usado para substituir a capacitância a fim de considerar a heterogeneidade. A impedância da CPE depende da frequência de acordo com a Equação 1:

$$1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^n \quad \text{Eq. (1)}$$

onde Z_{CPE} é a impedância, ω a frequência angular e n pode apresentar valores entre 0 e 1. A CPE representa um capacitor quando $n=1$, um resistor quando $n=0$ e um processo difusional quando $n=0,5$.

Os parâmetros de ajuste utilizados estão na Tabela 2. A qualidade do ajuste foi baseada no erro associado a cada elemento. Este erro deve ser inferior a 5%.

Tabela 2. Parâmetros de ajuste usados na simulação da EIS para imersão das amostras em solução de Hanks

Amostra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_1 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	Q_1 ($F \text{ cm}^2$)	n
6 min	109,2	23,52	$3,40 \times 10^{-6}$	0,94
8 min	93,6	40,11	$3,46 \times 10^{-6}$	0,95
10 min	65,0	50,12	$2,31 \times 10^{-6}$	0,94

Conforme a Tabela 2 verifica-se que a maior resistência de polarização foi encontrada para a amostra que sofreu 10 min de tratamento térmico. Os valores de n próximos a 1 mostram que a CPE tem caráter capacitivo.



4 CONCLUSÃO

As três amostras apresentaram constante de tempo com um ângulo de fase próximo -90° indicando resistência à corrosão para todas as amostras. Pelos diagramas o comportamento de melhor resistência de polarização (R_p) foi para a amostra de 10 minutos. O aumento do tempo de tratamento térmico influencia na resistividade de polarização melhorando significativamente esta resistência, ou seja, elevando a resistência a corrosão das amostras.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM), a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e as instituições de apoio financeiro como CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 D. Vojtřecha., M. Vodřerová., et al., 2010. Effects of short-time heat treatment and subsequent chemical surface treatment on the mechanical properties, low-cycle fatigue behavior and corrosion resistance of a Ni–Ti (50.9 at.% Ni) biomedical alloy wire used for the manufacture of stents. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 1864–1876.
- 2 Figueiredo et al., Low-cycle fatigue life of superelastic NiTi wires. *International Journal of Fatigue* 31 (2009) 751–758.
- 3 MEHTA, A.; GONG, X.; IMBENI, V.; PELTON A. R.; RITCHIE, R. O. 2007. Understanding the Deformation and Fracture of Nitinol Endovascular Stents Using In Situ Synchrotron X-Ray Microdiffraction. *Advanced Materials*, 19:1183-1186.
- 4 W. S. HWANG, K. J. KIM and W. C. SEO, Pitting corrosion of Ti-Ni shape memory alloy in deaerated chloride solution. 13th Intl Corrosion Congress, Melbourne, Australia, 25–29 November (1996) p 381.
- 5 S. A. SHABALOVSKAYA and J. W. ANDEREGG, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 13 (1995) 2624.
- 6 D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, J.D. Vries, H.J. Busscher, D.R.A. Uges, J.R.V. Horn, *Biomaterials* 19 (1999) 761.
- 7 S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, *Biomaterials* 30 (2009) 3662.
- 8 Wang, X., Xu, B., Yue, Z., Tong, X., *Materials Science and Engineering A* 485 (2008) 14-19.
- 9 Weiss, S., Meissner, A., Fixcher, A., *Journal of the Mechanical Behavior of the Mechanical Materials*, 2 (2009) 210-216.
- 10 Jiang, F., Liu, Y., Tang, H., Li, L., Zheng, Y., *Acta Materialia* 57 (2009) 4773-4781.
- 11 R. Narayan, *Biomedical Materials*, Springer Press, New York, 2009, pp. 155–214.
- 12 Hang, R et al., Corrosion behavior of NiTi alloy in fetal bovine serum. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5551–5560.