

**ANÁLISIS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE  
INSTRUMENTOS ENDODÓNTICOS DE NiTi RECUBIERTOS CON PELÍCULAS  
NANOCOMPUESTAS DE TiO<sub>2</sub>**

**ALFONSO GARZÓN ARAQUE**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2018**

**ANÁLISIS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE  
INSTRUMENTOS ENDODÓNTICOS DE NiTi RECUBIERTOS CON PELÍCULAS  
NANOCOMPUESTAS DE TiO<sub>2</sub>**

**ALFONSO GARZÓN ARAQUE**

**Trabajo de grado (modalidad, proyecto de investigación) para optar al título  
de INGENIERO METALÚRGICO**

**Director:**

**Dr. SERGIO ISMAEL BLANCO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2018**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios por darme la capacidad de llevar todo a cabo a pesar de las dificultades y pruebas que me envió.

A mis papás, Luis Alfonso Garzón y Ligia Esther Araque, que sin su ayuda no podría haber hecho nada, todo lo bueno tengo y soy es gracias a ellos.

Al programa de intercambio académico de la Universidad Industrial de Santander, en conjunto con la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), que me permitió realizar un intercambio académico junto con este proyecto de investigación, oportunidad que me permitió crecer profesional, cultural y académicamente.

Al profesor Vicente Buono y en especial al Dr. Diego Aun, de dicha universidad, por haberme acogido en su laboratorio, brindado ayuda de sobremanera y orientado al momento de realizar este proyecto, a él mi más profundo agradecimiento.

Al profesor Sergio Blanco de la Universidad industrial de Santander (UIS) que me asistió en la orientación y re-estructuración del proyecto final, muchas gracias por estar atento.

A mis colegas de pregrado, que me ayudaron durante toda la carrera.

Y todas las personas que de una forma o de otra me ayudaron en el proceso de formación como profesional.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	12
1. ANTECEDENTES.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GENERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA .....	18
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	21
4.1 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS INSTRUMENTOS ENDODÓNTICOS.....	21
3.2 DATOS OBTENIDOS .....	28
3.3 IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS) .....	30
3.4 DISCUSIÓN .....	34
4. CONCLUSIONES .....	36
5. RECOMENDACIONES.....	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS.....	42

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Resultados de los ensayos de polarización cíclica bajo tensión (Ensayos representativos) .....	28

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama de fase para la aleación NiTi .....	15
Figura 2. Diagrama TTT para la aleación Ti-52Ni.....	16
Figura 3. Instrumentos endodónticos seleccionados. ....	18
Figura 4. Celda de carga para la realización de ensayos de corrosión bajo tensión. ....	19
Figura 5. Montaje experimental.....	20
Figura 6. Pendientes de Tafel teóricas calculadas utilizando la ecuación de Butler-Volmer. ....	24
Figura 7. Comparación entre curvas de polarización de los instrumentos endodónticos de nitinol evaluados en una solución de hipoclorito de sodio al 6 % v/v. ....	26
Figura 8. Diagrama de Pourbaix Níquel a temperatura ambiente (25 °C) .....	27
Figura 9. Diagrama de Pourbaix Titanio a temperatura ambiente (25 °C) .....	27
Figura 10. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios del instrumento endodóntico en estado de entrega 2 con aumento de a) 200x b) 1000x; c) Espectro EDS .....	31
Figura 11. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios del instrumento endodóntico con recubrimiento 2 con aumento de a) 200x b) 1000x; c) Espectro EDS .....	32

Figura 12. Imagenes obtenidas por SEM de electrones secundarios de instrumento endodóntico tratado térmicamente con aumento de 200 X  
a) en la punta (muestra 2); b) próximo al cabo (muestra 1); c) Espectro EDS.....33

## RESUMEN

**TÍTULO:** ANÁLISIS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE INSTRUMENTOS ENDODÓNTICOS DE NiTi RECUBIERTOS CON PELICULAS NANOCOMPUESTAS DE TiO<sub>2</sub>.\*

**AUTOR:** ALFONSO GARZÓN ARAQUE\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión, película de TiO<sub>2</sub>, Instrumentos de NiTi, Sol gel.

### DESCRIPCIÓN:

Este trabajo evaluó la resistencia a la corrosión de instrumentos endodónticos de NiTi bajo tensión en 3 diferentes condiciones: un grupo en estado entrega, otro con una película protectora y flexible de TiO<sub>2</sub> depositada por el proceso sol-gel de inmersión, con posterior tratamiento térmico, y un tercer grupo solo con tratamiento térmico. La resistencia a la corrosión de los instrumentos fue probada en una solución de hipoclorito de sodio, la cual es normalmente utilizada en las intervenciones clínicas endodónticas que utilizan estos instrumentos. El modelo empleado en la investigación fue el RaCe 20/06.

Las pruebas fueron hechas en un potencióstato/galvanostato con la utilización de la función de polarización cíclica de acuerdo con las normas ASTM f2129 de ensayos de corrosión en materiales usados en implantes quirúrgicos. Después de los ensayos de corrosión, los instrumentos fueron observados por microscopia electrónica de barrido (SEM).

Los resultados mostraron que el grupo tratado térmicamente presentó disminución en su resistencia a la corrosión comparados con los demás instrumentos. La capa depositada de TiO<sub>2</sub> no presentó una mejora significativa de la protección contra la corrosión en relación a los instrumentos nuevos, sin embargo, esta posibilita que los fabricantes realicen tratamientos térmicos con la intención de mejorar las propiedades mecánicas sin deteriorar la estabilidad química de la superficie de los instrumentos endodónticos.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Sergio Blanco, PhD. Vicente Buono

## ABSTRACT

**TITLE:** ANALYSIS OF CORROSION RESISTANCE UNDER STRESS OF NiTi ENDODONTIC INSTRUMENTS COATED WITH NANOCOMPOSITE FILMS OF TiO<sub>2</sub>\*

**AUTHOR:** ALFONSO GARZÓN ARAQUE\*\*

**KEYWORDS:** Corrosion, film of TiO<sub>2</sub>, Instruments of NiTi, Sol gel.

### DESCRIPTION:

This work evaluated the corrosion resistance of NiTi endodontic instruments under tension in three different conditions: one group as received, another with a protective and flexible film of TiO<sub>2</sub> deposited by the sol-gel immersion process with subsequent thermal treatment, and a third group only with heat treatment. The corrosion resistance of the instruments was tested in sodium hypochlorite solution, which is usually used in the endodontic clinical interventions that use these instruments. The model used in the research was the RaCe 20 / .06.

The tests were performed on a potentiostat/galvanostat using cyclic polarization function according to ASTM f2129 standards for corrosion testing on materials used in surgical implants. After the corrosion tests, the instruments were observed by scanning electron microscopy (SEM).

The results showed that the thermally treated group exhibited a decrease in their corrosion resistance when compared to the other instruments. The deposited film of TiO<sub>2</sub> did not show a significant improvement in corrosion protection in relation to new instruments, however, it allows the manufacturers to perform thermal treatments with the purpose of improving the mechanical properties without deteriorating the chemical stability of the surface of the endodontic instruments.

---

\* Degree project

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: PhD. Sergio Blanco, PhD. Vicente Buono.

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones NiTi presentan características diferenciadas como el efecto de memoria de forma (EMF) y la superelasticidad (SE). En el caso del EMF, grandes deformaciones no lineales (~8%) pueden ser recuperadas por el calentamiento del material a temperaturas mayores a una temperatura  $A_f$  (*Austenita final*). En la superelasticidad, el material puede recuperar su forma inicial sin necesidad de calentar, simplemente con retirar la carga aplicada [1].

Debido a sus propiedades mecánicas y estabilidad química, las aleaciones NiTi son ampliamente utilizadas en aplicaciones médicas y odontológicas. La biocompatibilidad de las aleaciones NiTi se debe a la formación de una capa superficial de  $TiO_2$  con características protectoras. Esta película de óxido es adherente, compacta y estable químicamente. Sin embargo, su uso prolongado en sistemas orgánicos inmersos en fluidos corporales corrosivos puede causar la liberación de iones de  $Ni^{2+}$  que pueden ser tóxicos y hasta cancerígenos. En vista de eso, en la última década fueron propuestos e investigados diversos tratamientos superficiales, con el objetivo de reducir la concentración de Ni y/o aumentar la cantidad de  $TiO_2$  en la superficie del material [2].

En el estudio realizado por algunos autores, se obtuvieron resultados positivos en este sentido al aplicar recubrimientos de diferentes tipos, pero, sin verificar las propiedades mecánicas de la superficie modificada que muchas veces se rompía bajo deformación, exponiendo el volumen del material de NiTi al ambiente. Además de esto, las pruebas de corrosión en las muestras de NiTi mostraron alta reducción en su resistencia a la corrosión cuando se aplican esfuerzos que provocan deformaciones elásticas, que normalmente están presentes en las bioaplicaciones.

Con el propósito de reducir la probabilidad de falla de los instrumentos, se desarrolló una metodología para el revestimiento de las aleaciones NiTi en la cual son cubiertas con una película nanocompuesta flexible de TiO<sub>2</sub> a través de la técnica de sol-gel por inmersión seguido de un tratamiento térmico húmedo, tratamiento térmico en atmosfera seca y finalmente una cristalización [3].

Los resultados fueron satisfactorios, además de haber reducido la concentración de Ni, aumentando así la biocompatibilidad del material. En dicha investigación, la ruta de deposición propuesta fue utilizada para recubrir instrumentos endodónticos superelásticos fabricados en NiTi y fue investigada la influencia del revestimiento en la resistencia a la corrosión de este, la eficiencia de corte y en la posibilidad de falla por fatiga.

A pesar de los resultados positivos, las pruebas de corrosión fueron realizadas sin la aplicación de esfuerzos mecánicos (tensión o deformación) en los instrumentos, condición que está alejada de la realidad de aplicación de los mismos. Durante el tratamiento endodóntico, los instrumentos están sujetos a tensiones cíclicas que pueden generar deformaciones que llegan al 6% inmerso en fluidos altamente corrosivos como el hipoclorito de sodio.

Este trabajo tiene como objetivo investigar la resistencia a la corrosión de instrumentos endodónticos superelásticos de NiTi, revestidos con una película flexible de TiO<sub>2</sub>, bajo un estado de tensión (deformación) en solución de hipoclorito de sodio.

## 1. ANTECEDENTES

Dentro del estudio de la endodoncia, normalmente son empleados instrumentos endodónticos para realizar tratamientos de canales radiculares, dicho procedimiento radica en remover tejidos contaminados del conducto radicular. La preparación del canal determina la eficacia de todos los procedimientos posteriores e incluye el desbridamiento mecánico, la creación de espacio para la administración de medicamentos y la optimización de las geometrías del canal para una obturación adecuada [4].

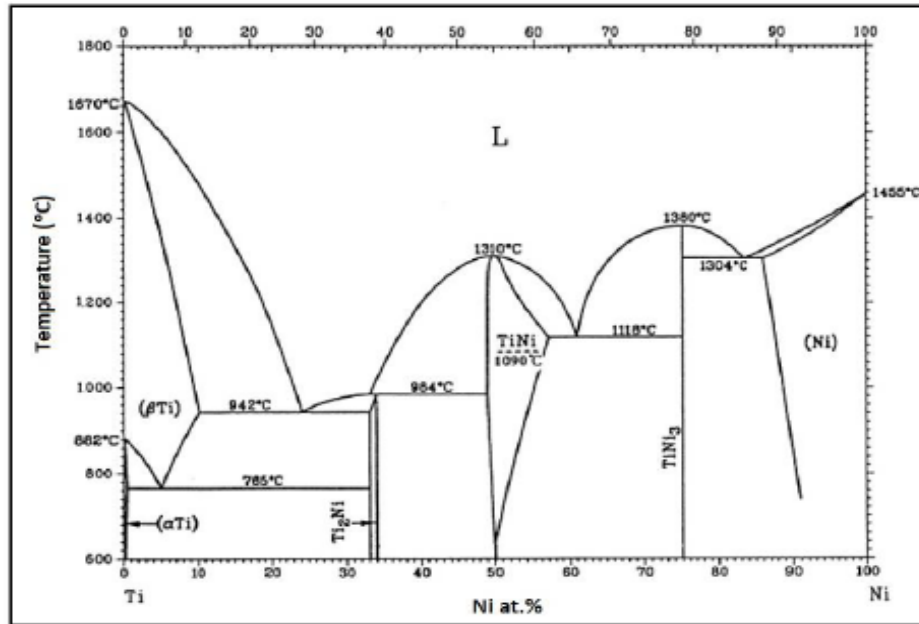
Debido a que estos canales pueden poseer formas curvas y complejas, se dificulta la acción mecánica de los instrumentos, por esta razón son utilizadas aleaciones de NiTi gracias a su alta resistencia a la fatiga y bajo módulo de Young, lo que disminuye la posibilidad de fractura interna del instrumento [5].

Estos instrumentos de NiTi presentan estabilidad química por una capa pasiva superficial y propiedades como memoria de forma y superelasticidad en su estado policristalino, que los hacen ideales para este tipo de aplicaciones quirúrgicas y endodónticas [6].

No obstante, estos materiales presentan una complicación cuando son utilizados de manera constante en ambientes biológicos, puesto que con la exposición y tiempo de uso prolongado puede presentarse liberación de iones de  $\text{Ni}^{+2}$  en estos sistemas, que pueden empezar reacciones alérgicas o hasta cancerígenas [3].

La composición de estos instrumentos endodónticos es equiatómica, está marcada en el diagrama como TiNi (figura 1) y se encuentra delimitada por el componente intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  en el lado rico Ti y por  $\text{TiNi}_3$  en el lado rico en Ni.

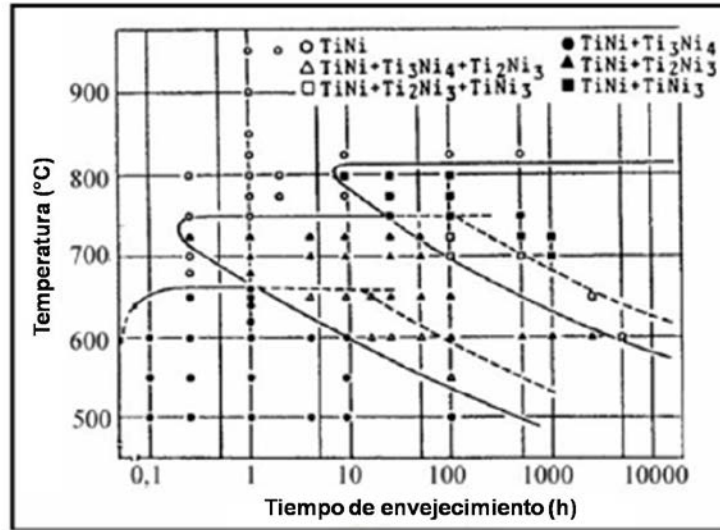
Figura 1. Diagrama de fase para la aleación NiTi [7]



Teniendo esto en cuenta, fueron desarrollados estudios para alterar la composición química superficial de estos instrumentos y de esta manera aumentar la cantidad de Ti o de igual manera disminuir la composición Ni en su superficie. El Dr. Diego Aun de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), desarrolló una metodología para un recubrimiento vía sol-gel, el cual tuvo como resultado una película nanocompuesta de 100 nm constituido de TiO<sub>2</sub> amorfo en la mitad superior que permite deformaciones de hasta 6.4%. La modificación fue realizada mediante la implementación de un tratamiento térmico post-deposición de 3 procedimientos: un tratamiento térmico húmedo a 100 °C por 45 min, donde la película se forma lentamente sobre un sustrato de NiTi térmicamente expandido; un tratamiento térmico seco de 110 °C por 2 h, para remover cualquier solvente residual, y una cristalización a 500°C por 10 min para alcanzar una semi-cristalización de la capa, además de buscar la nucleación y crecimiento de precipitados coherentes con la matriz con composición Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, así como se puede

observar en las curvas de transformación-tiempo-temperatura (figura 2) caso que reduce la cantidad de Ni en la matriz del material.

Figura 2. Diagrama TTT para la aleación Ti-52Ni [8]



Las condiciones a las que está sometido el instrumento endodóntico son muy agresivas, por ello su trabajo rotatorio es acompañado por una solución lubricante, usualmente hipoclorito de sodio, que funciona tanto como solvente de tejido orgánico como de bactericida, además de su acción lubricante en el momento de la preparación de un canal radicular [9].

La biocompatibilidad, es la adaptación que tiene un material de permanecer biológicamente inocuo durante su utilización en el interior de un organismo por lo que es un factor muy importante a tener en cuenta pues de este depende el éxito o no del procedimiento. Un material biocompatible no produce reacciones alérgicas dentro del anfitrión, el titanio es comprobadamente un material biocompatible, sin embargo, el níquel puede mostrar alguna toxicidad, el nitinol (aleaciones de Ni-Ti) forma una capa pasiva de TiO<sub>2</sub> que opera como barrera física para la oxidación del níquel y protege el material de la corrosión [10].

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Verificar la eficiencia de una película flexible nanocompuesta de  $\text{TiO}_2$  depositada vía sol-gel en aumentar la resistencia a la corrosión bajo tensión de instrumentos endodónticos superelásticos de NiTi.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar comparativamente la resistencia a la corrosión de instrumentos nuevos y recubiertos que se encuentran altamente deformados e inmersos en una solución de hipoclorito de sodio (concentración de 6 % y pH 12,1) a través de la técnica de polarización cíclica (CPP).
- Evaluar de forma independiente la influencia del tratamiento térmico post-deposición hecho a los instrumentos endodónticos en su resistencia a la corrosión bajo tensión y analizar así mismo los resultados obtenidos con los instrumentos nuevos y recubiertos.

### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los materiales utilizados como substrato fueron instrumentos de NiTi, con composición nominal de 50,8 at% Ni, adquiridos de la empresa NDC (Nitinol Devices and Components, EUA). El material fue adquirido por el laboratorio de “Análises Térmicas” del Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais de la UFMG para la realización de este trabajo.

Para las pruebas con instrumentos endodónticos, fueron seleccionados 6 instrumentos, (2 para cada condición a analizar) con sección transversal triangular, diámetro de punta de 0.20mm, y conicidad de 0,06mm/mm. La marca seleccionada fue de instrumentos RaCe 20/.06 (FKG Dentaire, La Chaux-deFonds, Suíça). Los instrumentos fueron adquiridos y estaban disponibles en el laboratorio de “Análises Térmicas” de la Escuela de ingeniería de la UFMG.

Figura 3. Instrumentos endodónticos seleccionados.

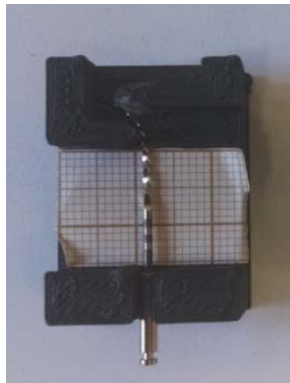


La solución sol-gel tenía cadenas de óxido polimérico de tamaños del orden de 100 nm, dispersos en la solución líquida y su deposición a las muestras (instrumentos endodónticos) fue realizada en el Laboratorio de Materiales Mecánicos del Departamento de Ingeniería de Materiales y Construcción Civil, donde fue desarrollada una máquina para deposición sol-gel por inmersión con

velocidad máxima de 7,5 mm/s. Una vez finalizada la deposición del recubrimiento, fueron tratados con un tratamiento térmico húmedo a 100 °C por 45 min, un tratamiento térmico seco de 110 °C por 2 h, y una cristalización a 500°C por 10 min, retirados y dejados en ambiente oxidante.

Los ensayos de corrosión fueron realizados en un potencióstato/galvanostato AutoLAB 8082, utilizando la función de polarización cíclica, siguiendo las orientaciones de la norma ASTM f2129 para ensayo de corrosión en materiales usados en implantes quirúrgicos. Puesto que todos los ensayos serían bajo tensión, fue desarrollada una pieza en polímero ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) impresa en 3D y mostrada en la figura, que mantiene los instrumentos de NiTi deformados elásticamente en un 6% durante el ensayo.

Figura 4. Celda de carga para la realización de ensayos de corrosión bajo tensión.



La evaluación electroquímica se realizó utilizando una celda de tres electrodos con una malla de platino como contra-electrodo, y un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE), todos los ensayos fueron realizados utilizando el potencióstato/galvanostato ya nombrado y teniendo como electrolito una solución de hipoclorito de sodio al 6%v/v.

Figura 5. Montaje experimental.



Los instrumentos fueron evaluados realizando la medición del potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) durante 1 h, una vez estabilizado el OCP se realizaron voltametrías cíclicas de barrido desde 0,005 V por debajo del potencial de circuito abierto hasta aplicar 1,2 V encima del mismo, a una velocidad de barrido de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Una vez alcanzado el valor de 1,2 V encima del OCP o que la densidad de corriente de corrosión alcance un valor de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  (lo que ocurra primero), el sentido del barrido de potencial es invertido para el análisis de la capacidad de repasivación de la superficie del material.

### **3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS**

La caracterización de las películas producidas después de los ensayos de corrosión fue realizada a través de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) en el microscopio electrónico de barrido del departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales de la UFMG, marca JEOL, modelo 6360LV, tras la interacción con la muestra de un haz incidente de 25 keV.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS INSTRUMENTOS ENDODÓNTICOS

Por medio de los ensayos electroquímicos se puede analizar la estabilidad de los recubrimientos y el grado de protección que estos ofrecen a las aleaciones NiTi. El potencial que se obtiene del circuito abierto (OCP), se deriva de las energías libres de todas las especies que se encuentran en el sistema antes de comenzar a aplicarse el barrido de potencial, en otras palabras, es el potencial que alcanza el sistema en el equilibrio con la presencia de todas las especies que están involucradas en el proceso corrosivo. Al evaluar la estabilidad electroquímica del instrumento de NiTi sin recubrimiento, se obtuvo un valor de potencial a circuito abierto de 306 mV vs SCE.

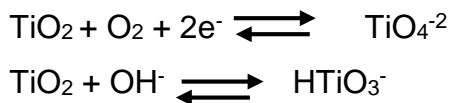
El proceso corrosivo puede estar controlado por la cinética de la reacción o mediante los procesos de transporte. Para los procesos bajo control cinético se tiene la ecuación de Butler-Volmer, que modela las reacciones involucradas en el proceso en función del número de electrones involucrados en la reacción. A partir de esta cinética electroquímica, se puede predecir la velocidad de corrosión en función de la cinética y termodinámica de las reacciones presentes en la superficie del electrodo. En los procesos controlados por el transporte de las especies que viajan en la solución (electrolito) hasta la superficie del electrodo, se pueden presentar tres mecanismos de control: difusional, por convección y por migración. El control difusional se refiere al cambio de concentración respecto a la distancia tomando como referencia la superficie del electrodo, la convección es la fuerza externa que puede tener el sistema para impulsar la llegada de los iones involucrados en el proceso y acelerar la oxidación o reducción del electrolito, y la migración, se refiere al movimiento de las especies cargadas debido a la influencia

de un campo eléctrico, dependiendo de las especies involucradas en las reacciones de óxido-reducción y las condiciones experimentales. Cualquiera de estos mecanismos puede limitar el transporte y por lo tanto la velocidad de corrosión.

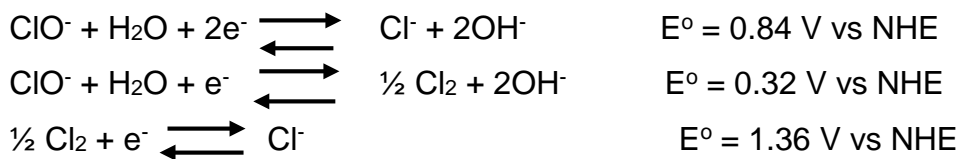
De forma de simplificar las ecuaciones relacionadas de primer paso de oxidación y disolución del Nitinol se va a hacer considerando que el níquel y el titanio, están codepositados, es decir, que podemos considerar sus reacciones de manera independiente, simplificando el sistema.

La corrosión envuelve la oxidación de metal, para pasar a formas iónicas con un estado de oxidación más alto, junto con la liberación de electrones, para el caso de los instrumentos endodónticos se tienen las siguientes reacciones.

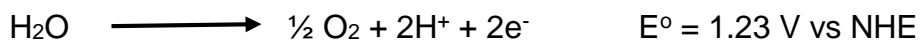
La reacción anódica a partir de  $TiO_2$  produce:



Para las reacciones catódicas ocurridas por el sustrato se tiene:



Otra posibilidad es que la oxidación del agua está ocurriendo



Por lo cual, mediante la técnica electroquímica de polarización cíclica, se pudo determinar la velocidad de corrosión de cada uno de los instrumentos sometidos

en soluciones de hipoclorito de sodio, se pueden evidenciar los cambios de zona a lo largo de la prueba.

Teniéndose en cuenta que la velocidad de la reacción está determinada por fenómenos cinéticos, la ecuación de butler-volmer predice que:

$$i = i_0 \left\{ e^{\left(-\beta \frac{nF}{RT} n_c\right)} - e^{\left((1-\beta) \frac{nF}{RT} n_a\right)} \right\}$$

Donde los términos serán:

$i$  = Densidad de corriente

$i_0$  = Densidad de corriente inicial

$\beta$  = Coeficiente de simetría

$n$  = Número de electrones involucrados

$F$  = Constante de Faraday

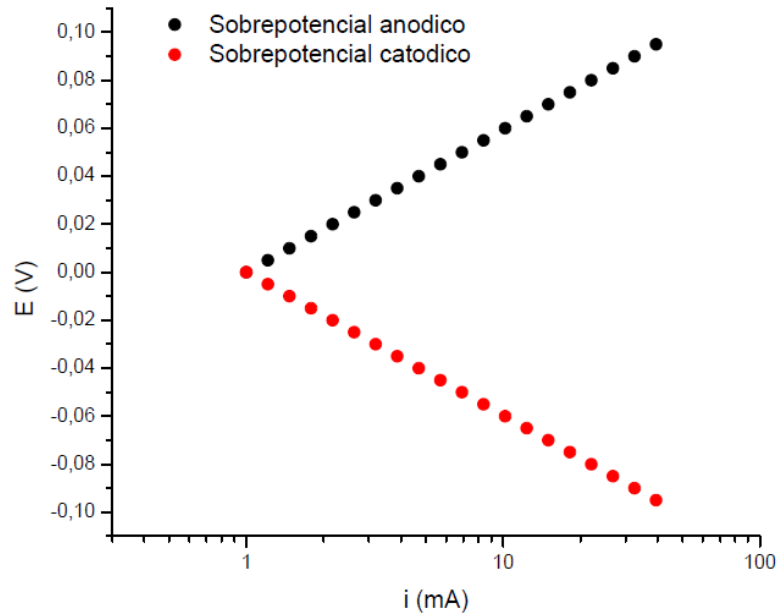
$R$  = Constante de los gases

$T$  = Temperatura

$n_c$  y  $n_a$  = sobrepotencial catódico y anódico.

Al hacerse los cálculos se puede determinar que la pendiente de tafel catódica ( $\beta_c$ ) y anódica ( $\beta_a$ ), las cuales están definidas como la variación del potencial en mV por décadas de corriente (mV/Dec  $i$ ), para un sistema como el NiTi con 2 electrones involucrados, temperatura ambiente y el coeficiente de simetría igual a 0.5 se obtienen los resultados mostrados en la figura 11.

Figura 6. Pendientes de Tafel teóricas calculadas utilizando la ecuación de Butler-Volmer.



Con pendiente de 60mV/Dec i tanto anódica como catódicamente.

En la parte experimental se obtuvieron valores de pendiente anódica mayores a los esperados teóricamente, para los instrumentos en estado de entrega fue 110mV/Dec i, 134 mV/Dec i para los recubiertos y 97,3 mV/Dec i para los instrumentos tratados térmicamente. Esto se explica con base en que el recubrimiento por poseer menor conductividad que el electrodo, actúa como una resistencia y cualquier resistencia externa presente en el sistema corrosivo tiende a aumentar su pendiente y por ende afecta la velocidad de corrosión, dando como resultado un comportamiento mixto, que incluye fenómenos de transporte.

La forma de conocer las posibles especies presentes en el sistema a pH y potencial dado es utilizar los diagramas de Pourbaix, en este caso, de Níquel y Titanio. En el instrumento endodóntico en estado de entrega, se forman hidróxidos

de Titanio ( $\text{HTiO}_3$ ) en la superficie del material según el diagrama de Pourbaix del Ti (figura 9), los cuales pierden su estabilidad, en otras palabras, hay una disolución-activación al momento de alcanzar un potencial de 0.6 V respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, acorde a su curva de polarización (figura 7) generándose un cambio drástico en la velocidad de corrosión (transpasivación).

En la medida que se sigue incrementando el potencial en el sistema, hay correspondencia a eventos de formación de óxido (pasivación de la superficie) por parte de las especies de Ni, sin embargo, hay cambios de densidad en estos óxidos, lo que induce a la degradación de la película y, por lo tanto, propiedades protectoras deficientes de la capa de óxido.

Una vez se alcanza el equilibrio de la capa de óxido final de ( $\text{NiO}_2$ ) como muestra el diagrama de Pourbaix del Ni (figura 8) se mantiene una buena resistencia a la corrosión que alcanza la estabilidad química de este óxido, repasivando nuevamente la superficie lo suficientemente resistente para aumentar su resistencia a la corrosión de forma abrupta, como se puede observar en su curva de polarización a un voltaje de 0,8 V (ver figura 7).

Las propiedades pasivadoras del NiTi por sí solo, no eran suficientes para mantener la estabilidad química de la aleación, por ello, se probó el recubrimiento sol-gel y la modificación de la superficie de estos instrumentos, no obstante, a pesar de tenerse la capa inducida de  $\text{TiO}_2$  pasivante, el comportamiento del instrumento endodóntico del experimento fue bastante similar, con formación y disolución de productos no estables químicamente por factores como el pH altamente básico, ni electroquímicamente, por los potenciales de reducción que se manejan en este sistema.

El instrumento tratado termicamente tuvo menor estabilidad respecto a los otros, provocándose una disolución de estos productos no estables a potenciales más bajos, con formación y rompimiento de óxidos en la superficie que imposibilitaron la repasivación del mismo.

Figura 7. Comparación entre curvas de polarización de los instrumentos endodónticos de nitinol evaluados en una solución de hipoclorito de sodio al 6 % v/v.

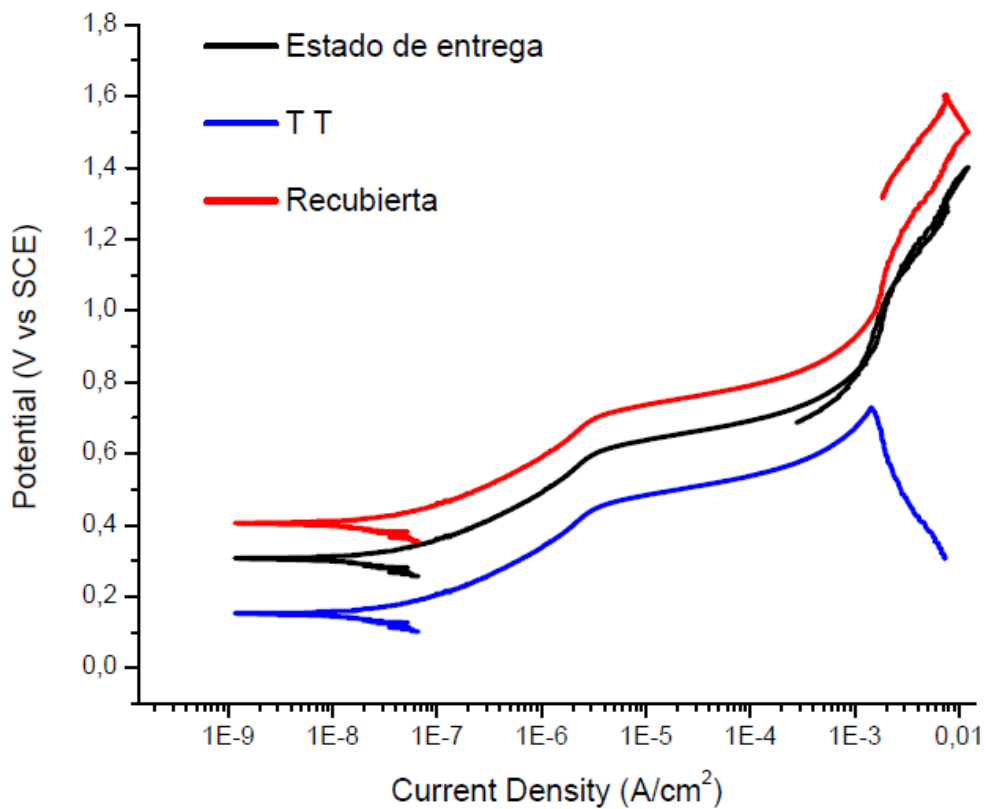


Figura 8. Diagrama de Pourbaix Níquel a temperatura ambiente (25 °C) [11]

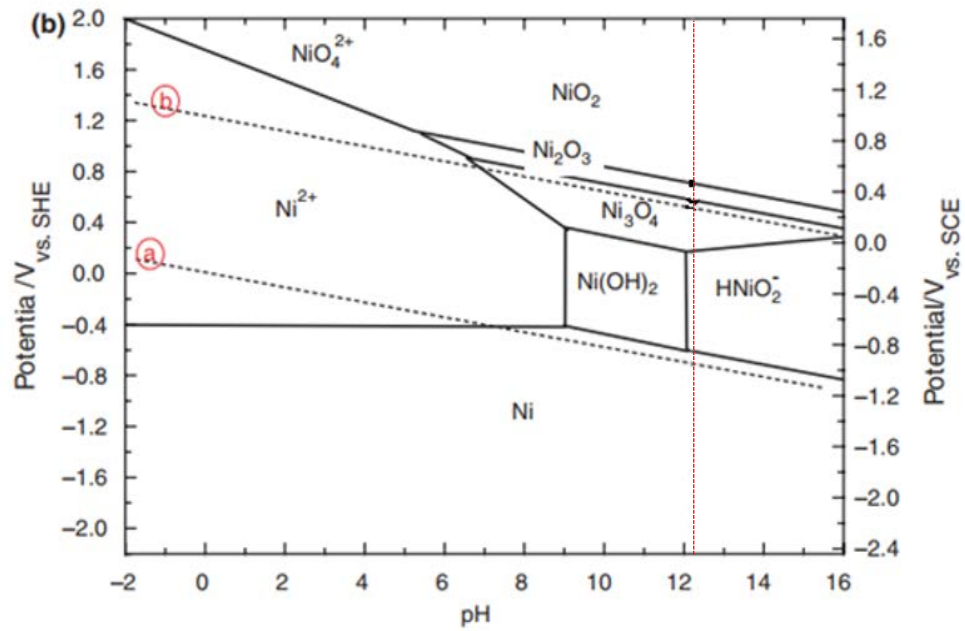
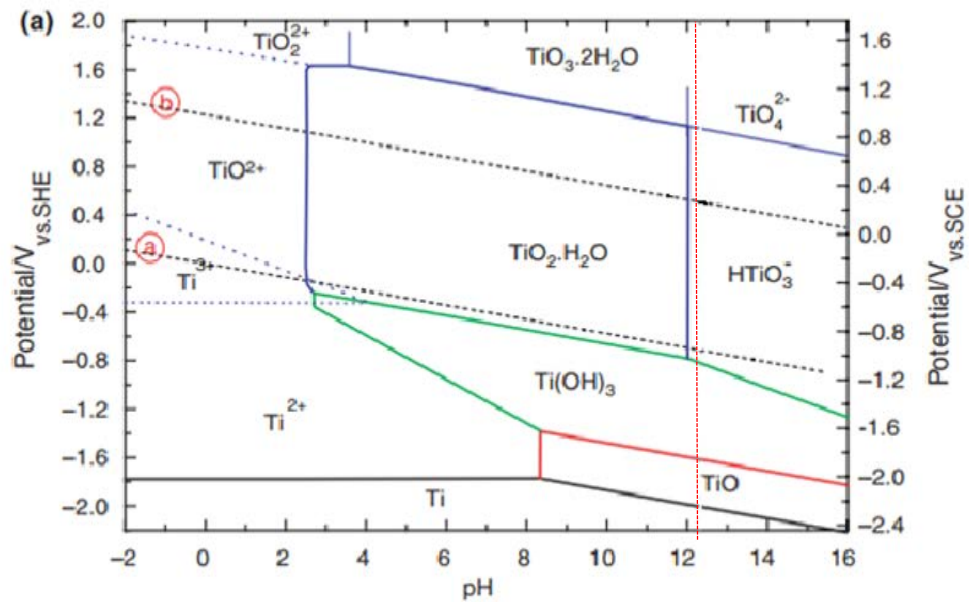


Figura 9. Diagrama de Pourbaix Titânio a temperatura ambiente (25 °C) [11]



### 3.2 DATOS OBTENIDOS

Las curvas obtenidas en los ensayos de polarización cíclica, junto con los valores medidos de potencial de circuito abierto ( $E_{ocp}$ ) están presentados en el apéndice de este texto. Datos para el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , potencial de transpasivación y corriente de pasivación de los instrumentos representativos, fueron extraídos de los resultados y son mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de polarización cíclica bajo tensión (Ensayos representativos)

Muestra	Histéresis	Potencial de corrosión (mV)	Corriente de pasivación ( $\mu A/cm^2$ )	Potencial de transpasivación (mV)	Corriente $i_0$ ( $\mu A/cm^2$ )
Estado de entrega 2	Positiva	308	0.32	619	0.039
Recubierto 2	Negativa	397	0.19	605	0.031
T térmico 2	Positiva	140	0.19	446	0.039

Los valores medios para el potencial de corrosión, fueron similares para la muestra en estado de entrega del fabricante y recubierta con la película de titanio, y más bajo que aquella obtenida para la muestra tratada térmicamente. Estos valores más altos y positivos para los dos primeros grupos son indicativos de estabilidad química de la superficie de estos materiales, sugiriendo que el NiTi pulido electrolíticamente (en estado de entrega) y revestido con la capa nanocompuesta de  $TiO_2$  es más noble que el material después del tratamiento térmico en atmosfera oxidante (atmosfera ambiente).

El mismo puede ser observado con los valores de potencial de trans-pasivación. Los valores fueron similares para los instrumentos en estado de entrega y

recubiertos, y más altos que aquellos obtenidos en las muestras tratadas térmicamente.

Estos valores de potenciales más elevados, junto con el análisis de la señal de la curva de histéresis, indican una alta resistencia a la corrosión, incluso en el estado de tensión, para los instrumentos endodónticos pulidos y revestidos con la camada sol-gel de dióxido de titanio.

La señal negativa de la histéresis en la curva de polarización (histéresis para la izquierda) indica una regeneración o re-pasivación instantánea de la superficie con la disminución del potencial aplicado. Todas las muestras recubiertas presentaron histéresis negativa, así como una de las muestras en estado de entrega. Las muestras del tercer grupo presentaron histéresis positiva en todos los ensayos.

En relación a las corrientes de pasivación, las muestras en estado de entrega presentaron el mayor valor de densidad de corriente en la región de pasivación lo que es perjudicial para la resistencia a la corrosión. Los instrumentos recubiertos y los tratados térmicamente presentan bajos valores de corriente de pasivación ( $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) indicando una elevada resistencia al desgaste electroquímico.

De forma general, se pudo observar un mejor comportamiento en lo que respecta a la resistencia a la corrosión para las muestras en estado de entrega del fabricante y las recubiertas por la película nanocompuesta. Para las muestras que fueron tratadas térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  durante 10 min, su resistencia al ataque químico en la solución de NaClO con concentración de 6%, fue reducida.

### **3.3 IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)**

Después de los ensayos de corrosión, la superficie de las 6 muestras fue analizada por microscopia electrónica de barrido con análisis de composición química por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Resultados típicos para las muestras en cada grupo son representados en las figuras 10 a la 12.

El análisis de las imágenes de la topografía no indicaron la presencia de picaduras de corrosión en la superficie de las muestras, incluso después de haber aplicado potenciales de 1,2 V a los instrumentos. Todas las superficies de las muestras de nitinol sin y con recubrimiento están intactas sin cualquier indicativo de que sufrieron corrosión o degradación química. Este resultado es corroborado por el análisis de los espectros de energía dispersiva (Figuras 10 c y 11 c) realizados en una región de las muestras. Los espectros muestran solamente la presencia de los elementos Ni y Ti en proporción próxima a la equiatómica, y la presencia de el elemento O para las muestras recubiertas.

Pueden ser vistas las marcas del pulido electrolítico realizado por el fabricante (líneas verticales) que son levemente suavizadas por la presencia de la capa depositada de óxido.

La presencia de la película de  $\text{TiO}_2$  más gruesa en las muestras recubiertas se confirmó por la aparición más evidente de un pico de oxígeno en el espectro EDS de estas muestras (Figura 11c).

Las muestras tratadas térmicamente presentaron regiones altamente corroidas, como evidenciado por la figura 12. La corrosión se concentró en la región de la lámina de corte próximo al eje del instrumento y en la punta del mismo, una probable explicación para la corrosión en estas regiones viene del hecho de que

estas zonas son las que sufrieron mayores procesos de maquinado durante la fabricación del instrumento, por lo que debe presentar una alta concentración de defectos cristalinos que elevan la energía libre de los constituyentes, facilitando el proceso de corrosión.

Figura 10. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios del instrumento endodónico en estado de entrega 2 con aumento de a) 200x b) 1000x; c) Espectro EDS

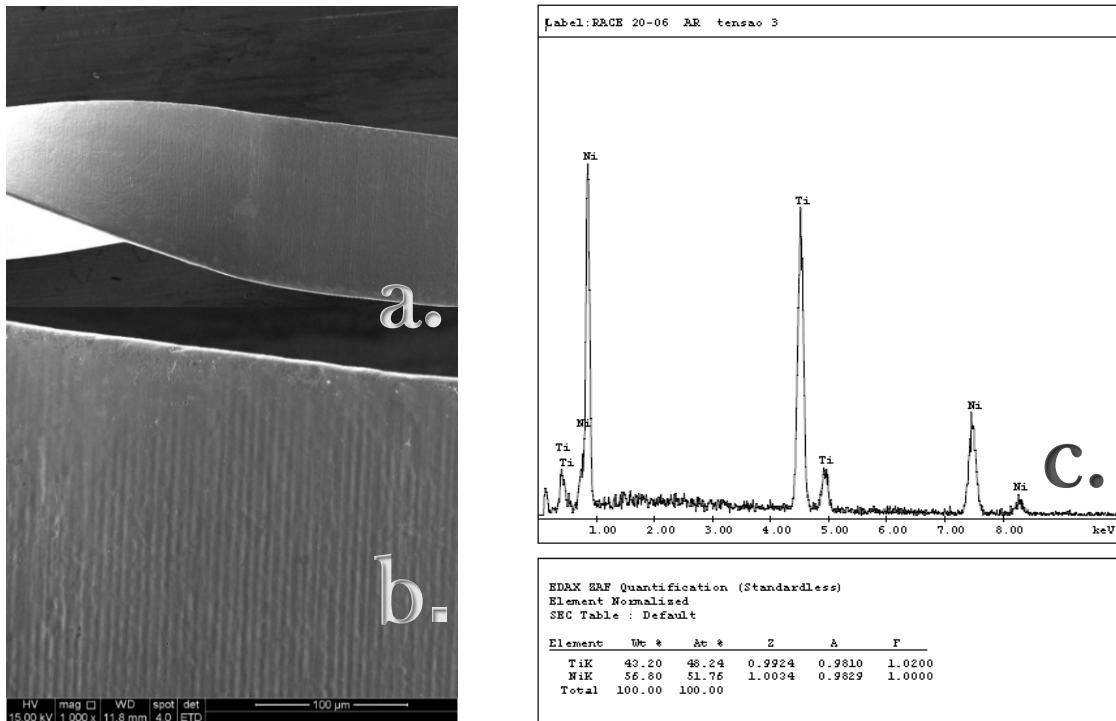


Figura 11. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios del instrumento endodóntico con recubrimiento 2 con aumento de a) 200x b) 1000x; c) Espectro EDS

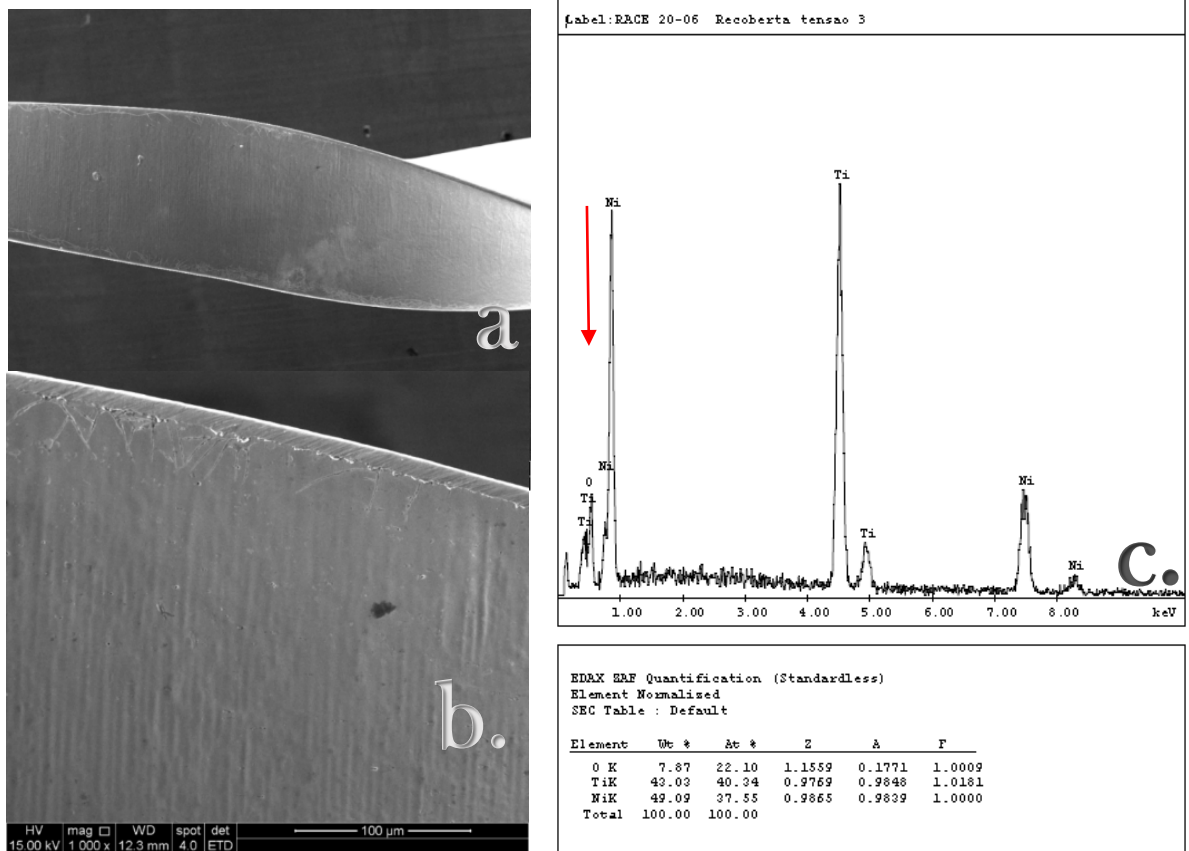
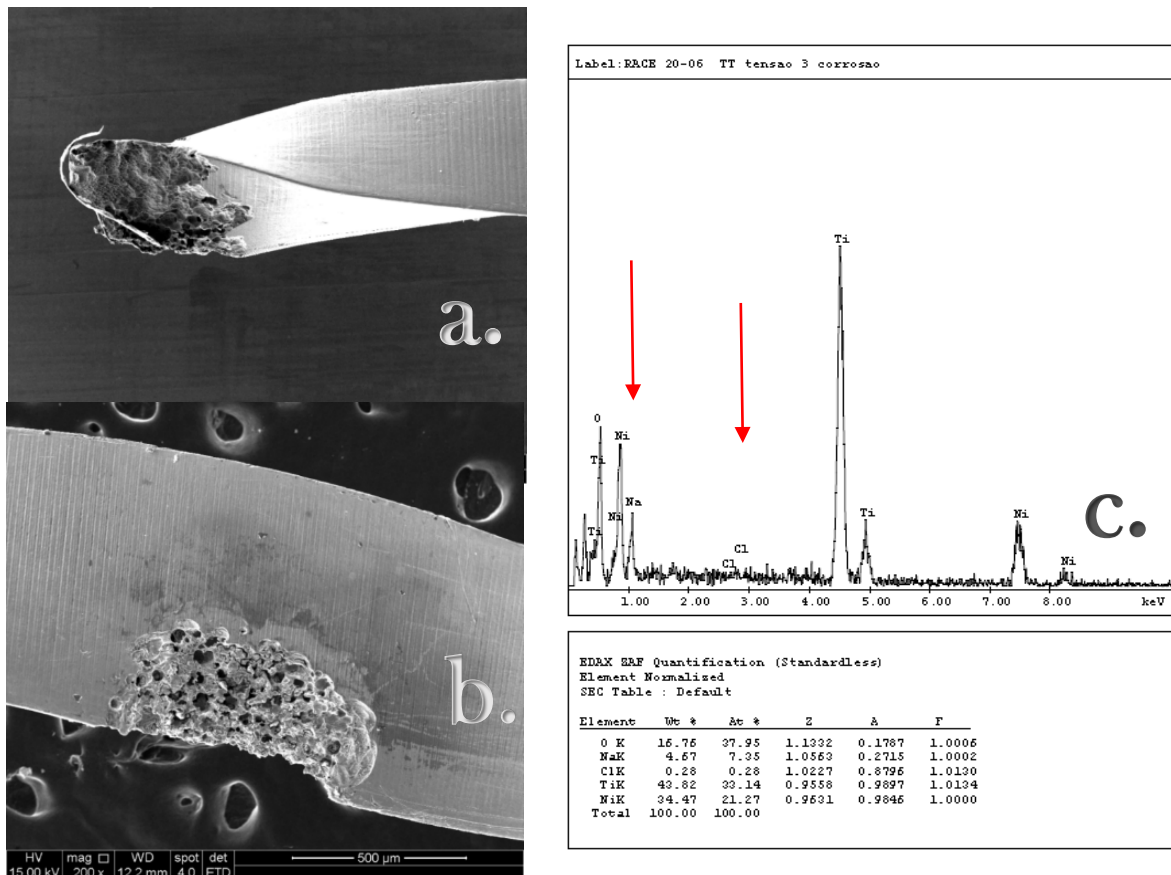


Figura 12. Imágenes obtenidas por SEM de electrones secundarios de instrumento endodóntico tratado térmicamente con aumento de 200 X a) en la punta (muestra 2); b) próximo al cabo (muestra 1); c) Espectro EDS



Las 2 muestras tratadas térmicamente presentaron este comportamiento, sin embargo, ninguna corrosión de este tipo fue constatada a 5 mm de la punta, región de máxima deformación del instrumento donde se esperaba menor resistencia a la corrosión.

Otro aspecto notado por el análisis de las imágenes de SEM está relacionado a la integridad de la película de titanio depositada vía sol-gel. Se nota por la figura 11 y demás imágenes similares de los instrumentos de este grupo, que la película de

TiO<sub>2</sub> depositada, falla próxima a la región de la lámina de corte, presentándose una abertura y exponiendo la lámina al ambiente.

Tal falla en el revestimiento es explicada por la compleja geometría de la pieza que, en la lámina presenta una curvatura acentuada con alto ángulo de deflexión y pequeño radio de curvatura.

### **3.4 DISCUSIÓN**

Los grandes valores de desvíos de los parámetros de corrosión retirados de las curvas de polarización pueden ser explicados analizándose la evolución del potencial de circuito abierto, mostrado en los gráficos del apéndice A. Se nota que el tiempo de una hora muchas veces no fue suficiente para la estabilización de este valor. Se sugiere para la continuación de esta investigación, que tiempos de descanso con la muestra sumergida en la solución en circuito abierto sean aumentados hasta la total estabilización del valor de  $E_{ocp}$ .

De forma general, es evidente con los resultados obtenidos en este estudio, que el tratamiento térmico de los instrumentos endodónticos a 500°C por 10 min redujo drásticamente su resistencia a la corrosión. Esto quedó evidenciado por una caída significativa en los valores de potencial de trans-pasivación y de potencial de corrosión, y en un cambio de las histéresis de las curvas de polarización de negativa para positiva.

La resistencia a la corrosión bajo tensión de los instrumentos en estado de entrega del fabricante y recubiertos fue similar. Valores medios próximos para los potenciales de trans-pasivación y potencial de corrosión fueron obtenidos, sin embargo, las muestras tratadas térmicamente pasivaron en densidades de corrientes más altas.

Muchos de los fabricantes de instrumentos endodónticos, con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas (principalmente la vida en fatiga), realizan tratamientos térmicos en temperaturas próximas de 500 °C, en la cual ocurre la precipitación de  $Ti_3Ni_4$  en tasas apreciables. A pesar de no haber presentado una mejora evidente en la resistencia al ataque químico comparando la muestra en estado de entrega del fabricante, el recubrimiento de los instrumentos con una película nanocompuesta de  $TiO_2$  vía sol-gel puede ser útil en la industria de estas herramientas. Este trabajo mostró que es posible, con el recubrimiento, realizar los tratamientos térmicos necesarios para ganar vida en fatiga sin que la resistencia a la corrosión del material se deteriore.

Era de esperarse un aumento en la resistencia a la corrosión con la deposición de la película, debido al aumento de espesor de la capa de óxido y debido al hecho de que la película depositada presenta alto grado de flexibilidad, de manera que el mismo no presenta grietas en los estados de deformaciones impuestos durante el tratamiento endodóntico. No obstante, como es evidenciado por las imágenes SEM de los instrumentos, la geometría compleja de los instrumentos imposibilitó la formación de una película uniforme revistiendo toda la superficie del material.

La lámina de corte quedó expuesta a la solución de  $NaClO$ , justamente la región que presentó alto grado de corrosión en las muestras tratadas térmicamente.

Entonces, se tienen dos efectos ocurriendo simultáneamente: Una película flexible y relativamente espesa de  $TiO_2$  recubriendo la mayor parte del material, protegiéndolo y manteniendo las corrientes de corrosión en niveles bajos en estas regiones, y la lámina que pasó por el tratamiento térmico (presentando baja resistencia) expuesta al ambiente, estando susceptible al ataque químico. El efecto global aparente por los resultados es una resistencia a la corrosión similar al instrumento que pasó por el pulido electrolítico (estado de entrega).

#### 4. CONCLUSIONES

En esta investigación, fueron hechos ensayos de polarización cíclica y de microscopia electrónica de barrido a instrumentos endodónticos superelásticos de NiTi, para un análisis comparativo de la resistencia a la corrosión bajo tensión en una solución de NaClO, con concentración del 6% v/v. Verificándose la eficiencia del aumento en esta resistencia, generada por un tratamiento superficial de recubrimiento sol-gel con película nanocompuesta flexible de TiO<sub>2</sub>.

Los ensayos demostraron que un tratamiento térmico en temperatura usualmente utilizada en la industria para la mejora de las propiedades mecánica de estos instrumentos sin ninguna protección de la superficie, disminuye la resistencia a la corrosión de la herramienta de forma significativa. Sin embargo, el mismo tratamiento térmico realizado con la muestra recubierta por el procedimiento descrito en este texto, no deterioró su resistencia al ataque químico, de manera que el recubrimiento puede ser usado previamente al tratamiento para la optimización de las propiedades finales del producto, tanto mecánicas como en relación a la estabilidad química.

No fue posible constatar una mejora significativa de la resistencia a la corrosión bajo tensión en solución de NaClO comparando las muestras recubiertas y entregadas por el fabricante. La gran variación de los datos generada por el pequeño número de muestras en cada grupo (2 muestras) y por el bajo tiempo de descanso en circuito abierto (no estabilización completa del potencial de circuito abierto) imposibilitó un análisis más preciso dentro de este conjunto de muestras.

## 5. RECOMENDACIONES

Se sugiere la continuación de esta investigación para obtener un mayor número de instrumentos probados, disminuyendo la dispersión de los datos para un análisis más crítico. Se recomienda una investigación para la medición del tiempo de estabilización del potencial de circuito abierto de las muestras bajo tensión inmersas en la solución de prueba. Los experimentos de corrosión subsiguiente deberán tener inicio solamente después de pasado el tiempo mínimo para la estabilización completa del potencial. Esta práctica deberá disminuir el margen de error y conclusiones más precisas serán extraídas para el sistema.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gómez J. A. y Díaz C. F. "Nitinol, un material con memoria de forma". México, Unam, (2011).
- [2] N. Montañez; D. Peña; H. Estupiñán. "Corrosión de alambres de nitinol en saliva artificial por técnicas electroquímicas". Revista ION 21.1 (2008).
- [3] Aun, Diego Pinheiro. "Flexible TiO<sub>2</sub> coating on superelastic NiTi alloys for bioapplications". Diss. Grenoble Alpes, (2016).
- [4] Peters O. A. "Current Challenges and concepts in preparation of root canal systems: A review". Journal of Endodontics, p. 559 -567, (2004).
- [5] Thompson S.A. "An Overview of nickel-titanium alloys used in dentistry". International Endodontic Journal, p. 297-310, (2000).
- [6] Burgos Z. F, aleación níquel-titanio en endodoncia, Universidad de Valparaíso, 2013.
- [7] Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Subramanian, P. R.; Kacprzak, L. "Binary Alloy Phase Diagrams". 2. ed. Ohio: ASM International, (1990).
- [8] Otsuka K., Ren X. "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys". Progress in Materials Science, (2005).
- [9] Haapasalo, M; Shen Y; Qian W; Gao Y. "Irrigation in endodontics. Dental Clinics of North America", p. 291-312, (2010).

[10] Machado L.G.; Savi M.A. "Medical applications of shape memory alloys". SCIELO, (2003).

[11] NoˆVoa X. R.; et al. "The corrosion of nickel–titanium rotary endodontic instruments in sodium hypochlorite". University of Vigo, Spain, (2006).

## BIBLIOGRAFÍA

AUN, Diego Pinheiro. Flexible TiO<sub>2</sub> coating on superelastic NiTi alloys for bioapplications. Diss. Grenoble Alpes, 2016.

BURGOS Z. F. Aleación níquel-titanio en endodoncia, Universidad de Valparaiso, 2013.

GOMEZ J. A. y DIAZ C. F. Nitinol, un material con memoria de forma, México, Unam, 2011.

HAAPASALO, M; SHEN Y; QIAN W; GAO Y. Irrigation in endodontics. Dental Clinics of North America, p. 291-312, 2010.

JANI, J.M., LEARY, M., SUBIC, A., GIBSON, M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. Materials and Design. V. 56, p. 1078 – 1113, 2014.

MACHADO L.G.; SAVI M.A. Medical applications of shape memory alloys. SCIELO, 2003.

MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L. Binary Alloy Phase Diagrams. 2. ed. Ohio: ASM International, 1990.

N. MONTAÑEZ; D.PEÑA; H. ESTUPIÑÁN, corrosión de alambres de nitinol en saliva artificial por técnicas electroquímicas. Revista ION 21.1, 2008.

NOVOA X. R.; et al. The corrosion of nickel–titanium rotary endodontic instruments in sodium hypochlorite, University of Vigo, Spain, 2006.

OTSUKA K., REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science. 2005.

PETERS O. A. Current Challenges and concepts in preparation of root canal systems: A review. Journal of Endodontics, p. 559 -567, 2004.

THOMPSON S.A. An Overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. International Endodontic Journal, p. 297-310, 2000.

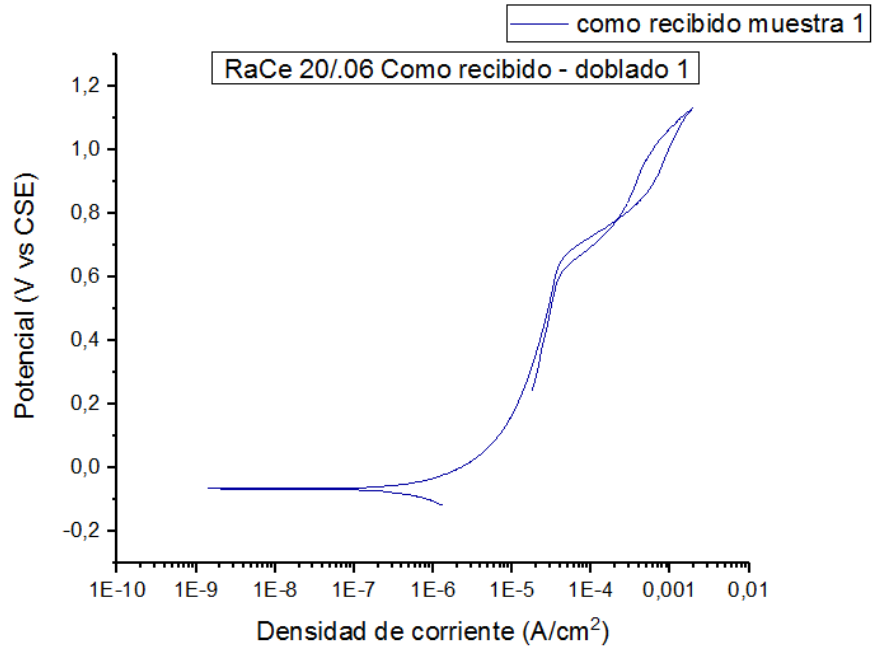
VOJTECH D., FOJT J., LOSKA L., NOVAK P. Surface treatment of NiTi shape memory alloy and its influence on corrosion behavior. Surface and Coatings Technology, v. 204, n.23, p. 3895-3901, 2010.

YIN, Z.F., WU, L., YANG, H.G., SU, Y.H. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. Physical Chemistry and Chemical Physics, v. 15, p. 4844 – 4858, 2013.

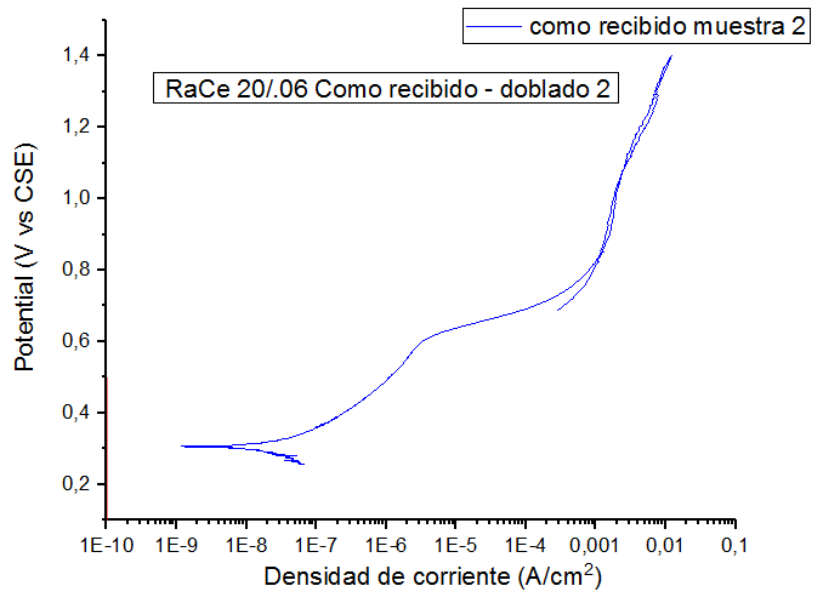
# **ANEXOS**

## ANEXO A. CURVAS DE POLARIZACIÓN

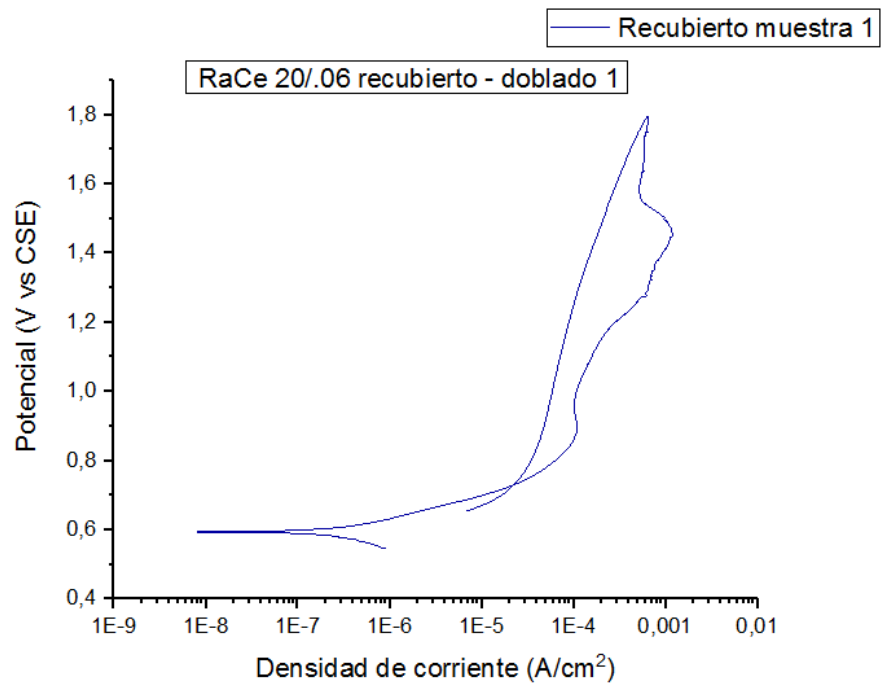
RaCe 20\_06 AR Instrumento bajo tensión 1 Polarización cíclica



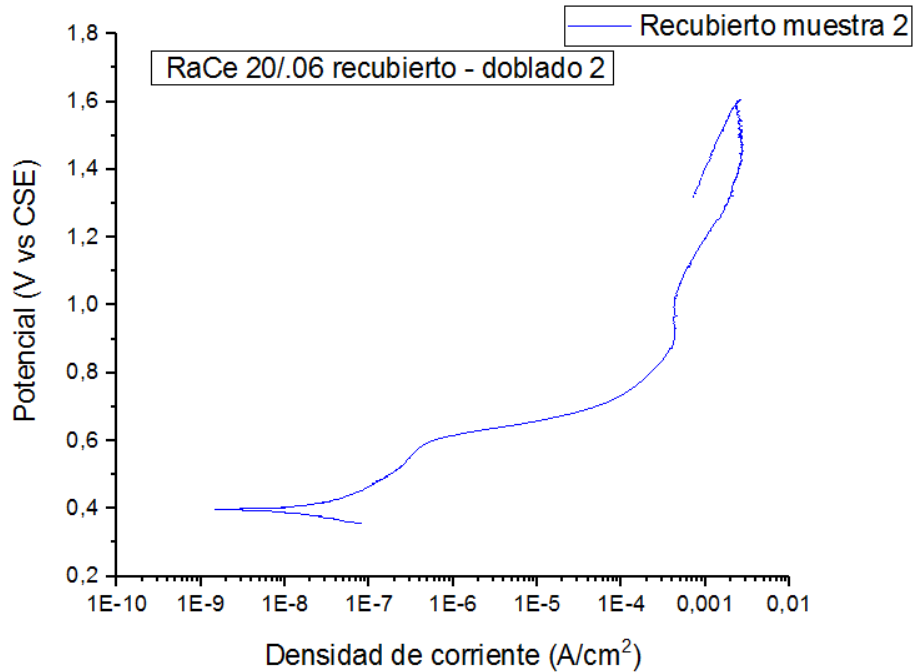
RaCe 20\_06 AR Instrumento bajo tensión 2 Polarización cíclica



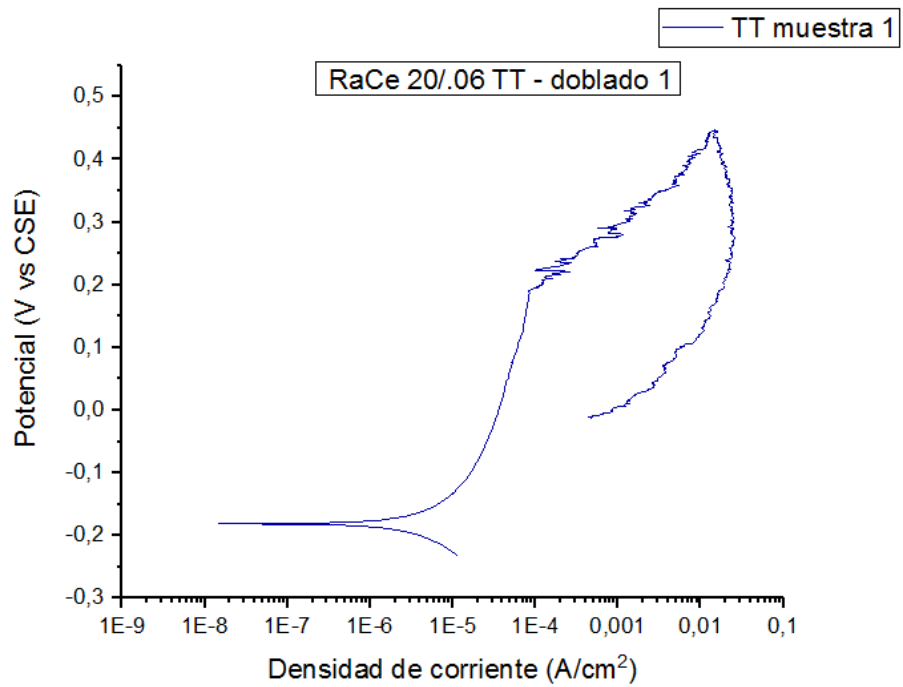
RaCe 20\_06 AR Instrumento recubierto 1 Polarización cíclica



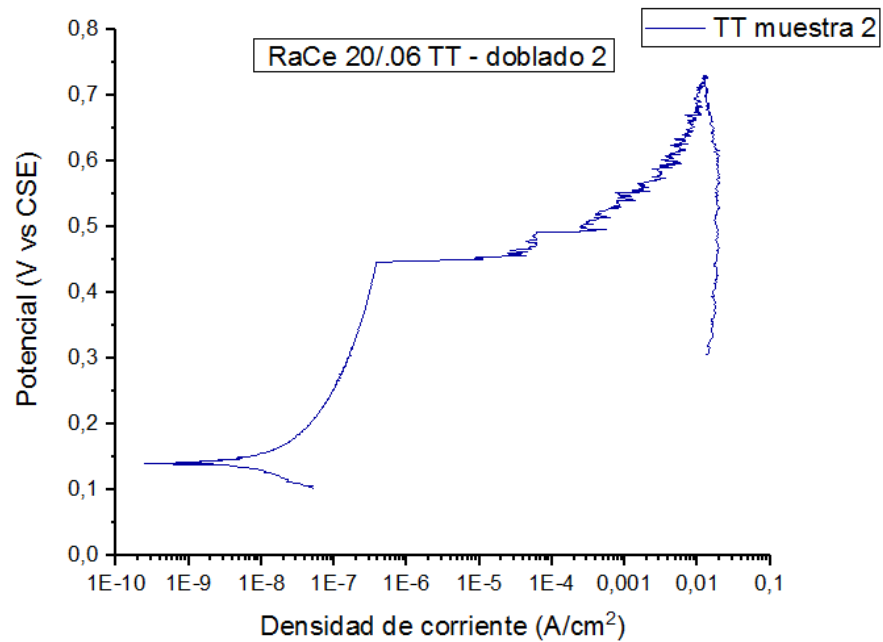
RaCe 20\_06 AR Instrumento recubierto 2 Polarización cíclica



RaCe 20\_06 AR Instrumento con TT y bajo tensión 1 Polarización cíclica

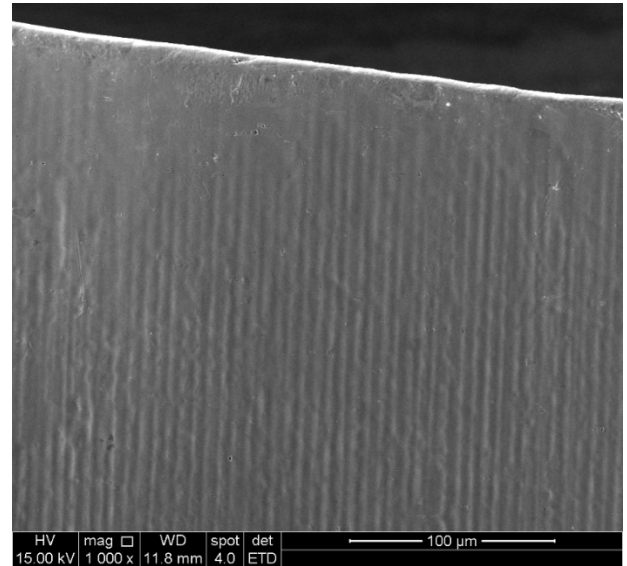
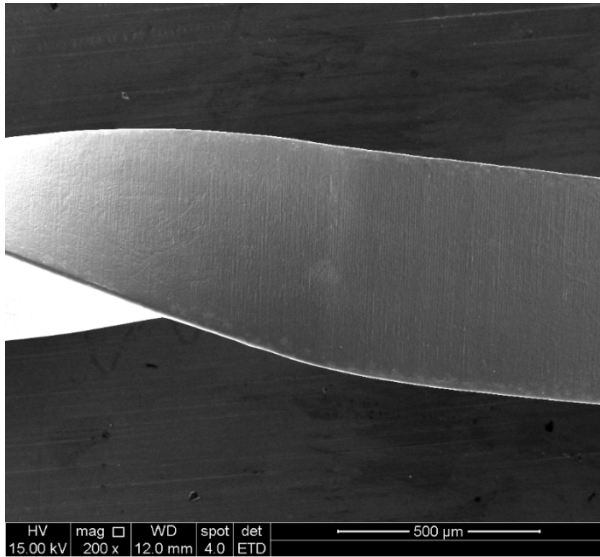


RaCe 20\_06 AR Instrumento con TT y bajo tensión 2 Polarización cíclica

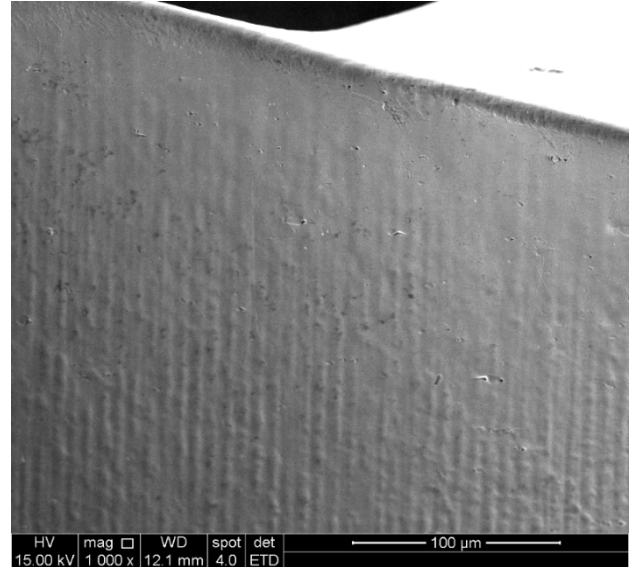
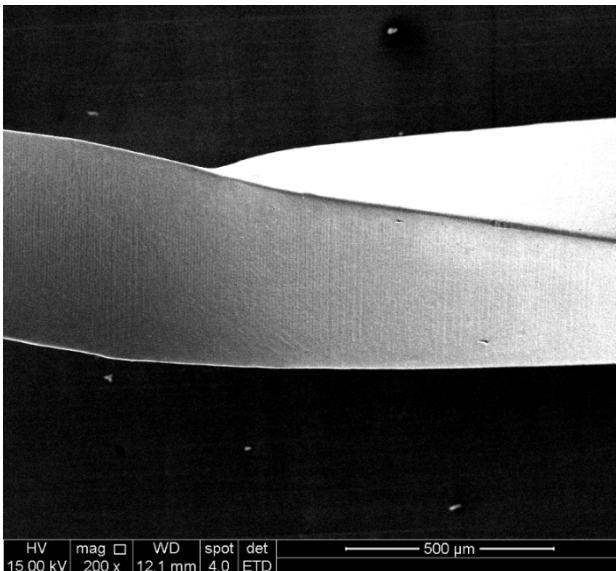


## ANEXO B. IMÁGENES TOPOGRÁFICAS SEM

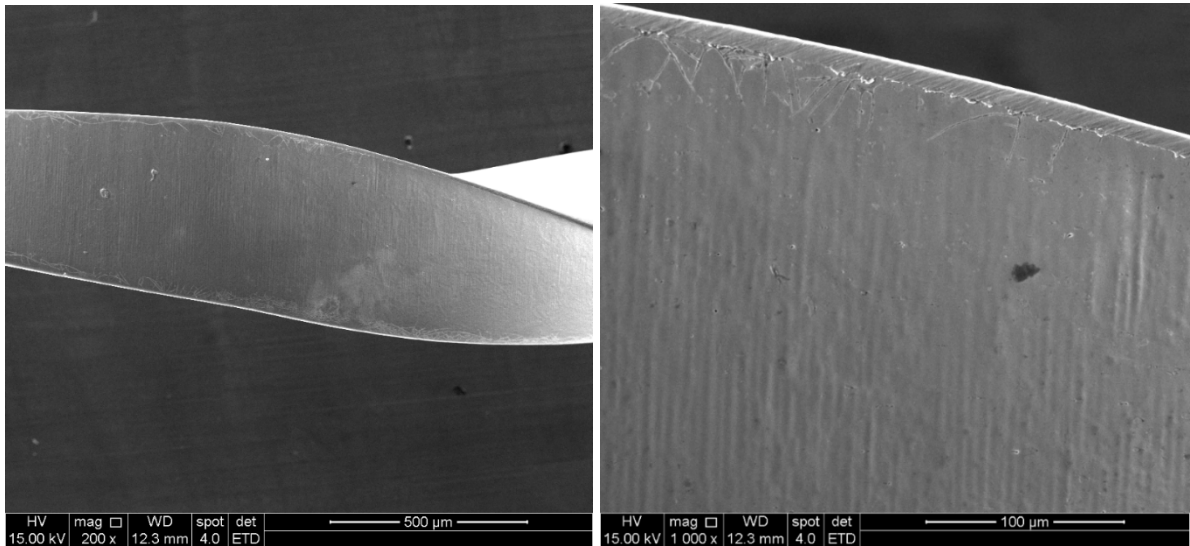
RACE 20-06 Estado de entrega tensión 1- 200x y 1000x respectivamente



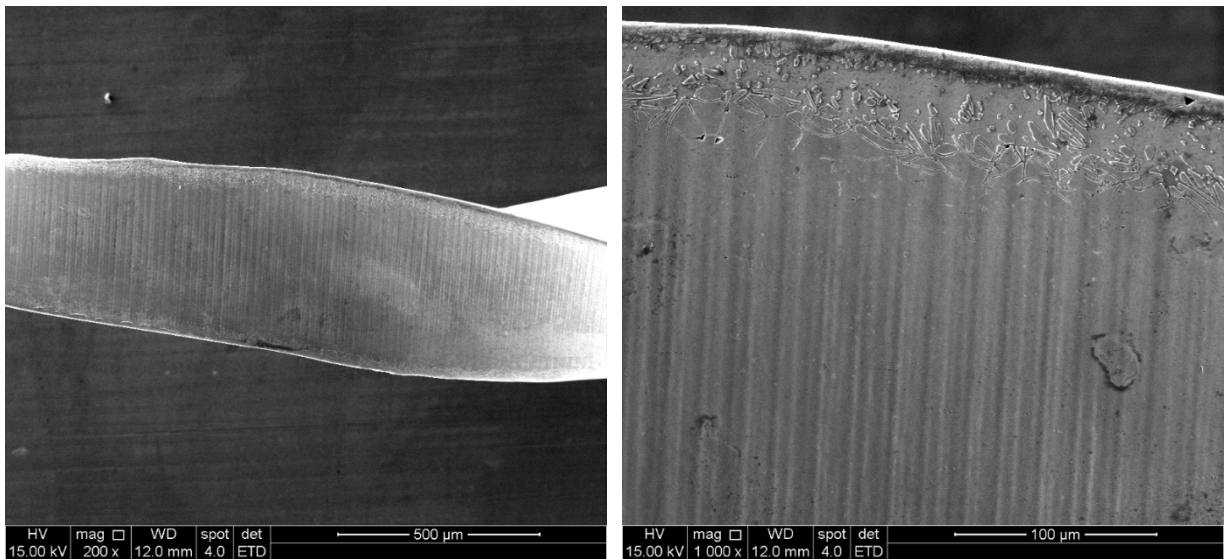
RACE 20-06 Estado de entrega tensión 2- 200x y 1000x respectivamente



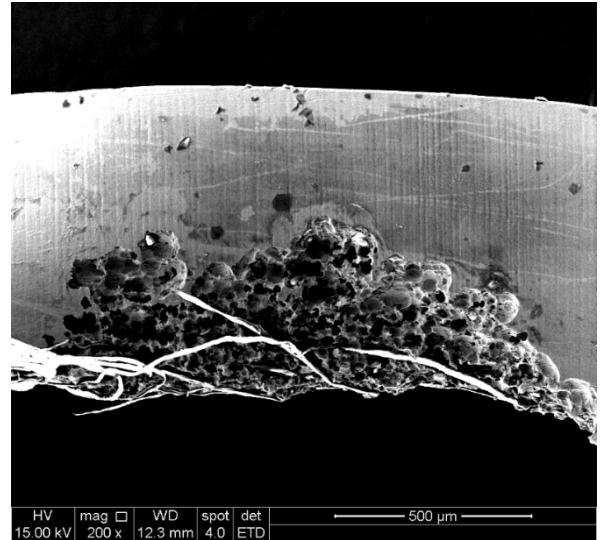
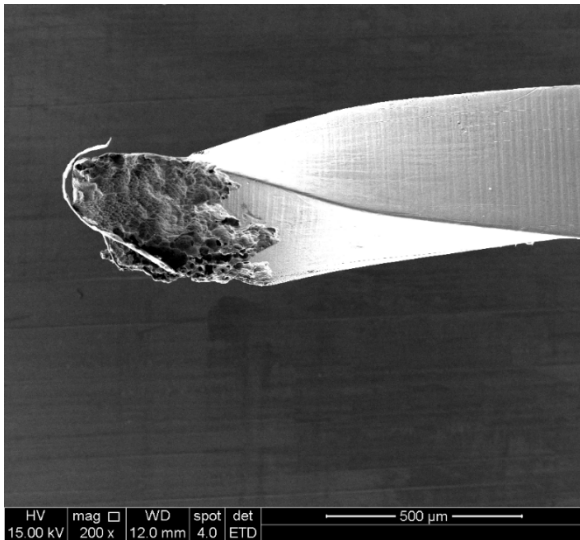
RACE 20-06 Recubierta tensión 1 - 200x y 1000x respectivamente



RACE 20-06 Recubierta tensión 2 - 200x y 1000x respectivamente



RACE 20-06 TT tensión 1- 200x punta y cerca al cabo respectivamente



RACE 20-06 TT tensión 2- 200x punta y cerca al cabo respectivamente

