

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do comportamento eletroquímico do Nitinol em diferentes soluções fisiológicas

Alana Witt Hansen^a, Luciane Taís Führ^b, Leonardo Marasca Antonini^c, LÍlian Vanessa Rossa Beltrami^d, Cláudia Eliana Bruno Marino^e, Célia de Fraga Malfatti^f

Abstract

Nitinol (NiTi) alloy is extensively used in biomedical applications due to shape memory and relatively biocompatibility properties. However, there is a concern about nickel ion may possibly migrates to the very corrosive body fluid, resulting in corrosion. Therefore, superficial treatments to improve corrosion resistance researches becomes very important. Many superficial protective methods have been developed. Nevertheless, the authors use different solutions to simulate the body fluid in electrochemical assays, making the correlation between articles results difficult. The different electrolytes have aggressive levels distinct and even different corrosion mechanisms because of its composition, this study evaluated the electrochemical behavior of polished NiTi surface exposed to different simulated body fluid solutions: Hanks solution, Hanks' balanced salt (HBSS) solution, saline body fluid (SBF) solution, and Ringer solution. NaCl 0.9 % solution was used as a control. Electrochemical behavior was evaluated by open circuit potential (OCP) and cyclic voltammetry values. The samples superficies were characterized by optical and scanning electronic microscopy after electrochemical tests. Obtained results demonstrated that even though the electrochemical behavior is the same, the corrosion potential changes for each electrolyte.

Keywords: biomaterial, electrochemical behavior, Nitinol, physiological solutions.

Resumo

O Nitinol (NiTi) é uma liga metálica muito utilizada em aplicações biomédicas devido às suas propriedades de memória de forma e relativa biocompatibilidade. Contudo, a possibilidade de migração do níquel da liga para o meio é uma preocupação constante, pois os fluidos corpóreos são muito agressivos aos metais, originando processos corrosivos. A necessidade

^aMestranda, Biomédica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^bMestra, Engenharia Industrial Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^cMestre, Químico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^dMestra, Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

^eDoutora, Professora Adjunta – Universidade Federal do Paraná

^fDoutora, Professora – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

de tratamentos superficiais que contribuam para o aumento da resistência à corrosão torna-se então um estudo de grande importância. Vários métodos já foram estudados e propostos na literatura para a finalidade de proteção superficial. A correlação dos resultados obtidos nestes estudos, quanto a resistência à corrosão dos tratamentos superficiais é difícil, considerando que são utilizados diferentes eletrólitos para simular o fluido corpóreo. Como as diferentes composições dos eletrólitos conferem níveis de agressividade e de mecanismos de corrosão distintos, este estudo avaliou o comportamento eletroquímico da superfície do NiTi polida e exposta a diferentes soluções que simulam os fluidos corpóreos: solução de Hanks, solução HBSS (Hanks' *Balanced Salt Solution*), solução SBF (*Saline Body Fluid*) e solução de Ringer. A solução de NaCl 0,9% foi utilizada como controle. O comportamento eletroquímico foi avaliado através da análise de parâmetros de potencial de circuito aberto (OCP) e voltametria cíclica. Após ensaio eletroquímico, as amostras foram avaliadas quanto à sua superfície e forma de corrosão em microscópio óptico (MO). Os resultados demonstraram que apesar do NiTi apresentar o mesmo mecanismo de corrosão (*pitting*) nos diferentes eletrólitos estudados, há variações do potencial de corrosão com a composição e concentração das espécies nos diferentes eletrólitos.

Palavras-chave: biomaterial, comportamento eletroquímico, Nitinol, soluções fisiológicas.

Introdução

A liga de Nitinol (NiTi) se destaca no meio biomédico devido às suas propriedades mecânicas de superelasticidade e memória de forma (1). Estudos comparativos de biocompatibilidade entre ligas (2) mostram que o íon níquel solubilizado pode apresentar uma série de reações adversas. Apesar de alguns autores reportarem que a liga não apresenta citotoxicidade (3; 4), um estudo publicado em 2001 de Filip (5) verificou que implantes ósseos de NiTi passivados com ataque químico por solução de HF, HNO₃ e H₂O, após um período de 300 dias de implantação, demonstravam precipitados ricos em níquel na superfície passivada do implante. Vários métodos já foram estudados e propostos na literatura para promover a formação de uma barreira à difusão do níquel, aumentando a biocompatibilidade da liga e melhorando as características de resistência à corrosão: anodização (6; 7), tratamentos térmicos para oxidação superficial ao ar (8; 9), sputtering (10), oxidação eletrolítica a plasma (11). A correlação dos resultados obtidos nestes estudos, quanto a resistência à corrosão, é complexa, considerando que são utilizados diferentes eletrólitos para simular o fluido corpóreo. A norma internacional publicada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para padronização dos ensaios eletroquímicos em pequenos implantes não menciona uma formulação específica que deva ser utilizada, apenas uma faixa de concentração de íons que devem compor a solução (12). Contudo, as diferentes composições dos eletrólitos podem conferir níveis de agressividade e mecanismos de corrosão distintos, como por exemplo: solução de Ringer (13), solução de Hanks (14; 15), solução de Hanks com sal balanceado (HBSS) (16), solução *saline body fluid* (SBF) (17), entre outros, dificultando assim a comparação entre os resultados de resistência à corrosão obtidos por estudos que utilizam diferentes eletrólitos. Neste sentido, o presente estudo teve por objetivo comparar o comportamento eletroquímico da liga NiTi exposta a diferentes tipos de eletrólitos que simulam o fluido corpóreo. Para isso, foram utilizadas solução de Ringer, solução de Hanks, solução de HBSS e solução SBF. Adicionalmente foi utilizada a solução de NaCl 0,9%, que alguns autores sugerem ter o potencial corrosivo muito semelhante ao fluido corpóreo, devido à alta concentração de cloretos (1; 18; 19).

Metodologia

Preparação das amostras

Foram utilizadas amostras quadradas de NiTi medindo 1,5 cm x 1,5 cm, com espessura de 1 mm. As amostras receberam polimento manual, com lixas de carbetto de silício de grana 180 até 600. Posteriormente as amostras foram isoladas com Araldite®, deixando uma área exposta equivalente a 0,91 cm² para os ensaios eletroquímicos.

Preparação dos eletrólitos

Os seguintes eletrólitos foram preparados conforme as instruções de artigos já publicados: Ringer (20), Hanks (21), HBSS (16), SBF (22). Foi preparada também uma solução de NaCl 9 g/L (153,00 mmol/L) de H₂O. Na Tabela 1 estão descritas as concentrações dos íons em cada solução preparada, e adicionalmente as concentrações destes íons no plasma sanguíneo humano (21).

Tabela 1 –Concentração de íons nas soluções simuladas de fluido corpóreo e no plasma sanguíneo humano

Solução	Concentração dos íons (mmol/L)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Hanks	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50
HBSS	141,60	5,81	0,81	1,26	144,80	4,09	0,78	0,81
SBF	142,00	5,00	1,50	2,50	147,80	4,20	1,00	0,50
Ringer	113,60	1,88	-	1,08	115,30	2,38	-	-
NaCl	153,00	-	-	-	153,00	-	-	-
Plasma	142,00	5,00	1,50	2,50	103,00	27,00	1,00	0,50

Caracterização eletroquímica

As análises para caracterização eletroquímica foram realizadas em triplicata, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, de acordo com a norma ASTM F2129-08 (12). O ensaio eletroquímico de voltametria cíclica foi realizado a 37 °C ± 1 °C para as soluções de fluido corporal simulado e 25 °C ± 1 °C para a solução de NaCl 0,9 %, com temperatura mantida por banho termostático, em atmosfera inerte. Para a solução de NaCl 0,9 % foi utilizada temperatura ambiente para reproduzir a metodologia utilizada por diversos autores (1; 18; 19). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrodo de trabalho foram utilizadas as amostras de NiTi com área exposta equivalente a 0,91 cm². O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado por 1 hora, tempo necessário para o sistema tender a estabilização.

Para o ensaio de voltametria cíclica foi realizada uma varredura na faixa de potenciais do OCP até 2 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹ (12).

Caracterização superficial

A caracterização superficial, antes e após o ensaio eletroquímico, foi realizada por microscopia óptica (MO) em equipamento Olympus CX31.

Resultados e discussão

Caracterização eletroquímica

As medidas de OCP estão representadas graficamente na Figura 1. Os valores obtidos foram utilizados para determinar o potencial inicial, que foi igual ao valor de OCP, para os ensaios. As amostras foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica nas soluções simuladas de fluido corporal (Figura 2 a Figura 3). O mesmo comportamento de corrosão foi observado em todas as amostras (Figura 3), estando de acordo com resultados vistos na literatura (2; 20; 21; 23). Após o potencial de corrosão (E_{corr}), com o aumento da varredura potencial, é possível observar um sutil aumento da densidade de corrente, indicando a passivação da liga. Com um aumento maior do potencial, em torno de -150 mV, ocorre a corrosão por *pitting*, na zona transpassiva da liga, e a densidade de corrente aumenta para aproximadamente $0,005$ A/cm². A região passiva aparece novamente em um potencial mais alto, a partir de 400 mV, o que é chamado de repassivação. Quando o potencial atinge o $2V$ é revertido, e em todas as amostras a densidade de corrente é maior na varredura inversa (Figura 2 a Figura3). Este comportamento é provavelmente devido a corrosão por *pitting* da liga de NiTi nas soluções estudadas (20).

Na solução de NaCl, o NiTi apresentou densidades decorrente menores (na ordem de 10^{-4} A/cm²) que nas outras soluções estudadas (na ordem de 10^{-3}) (Figura 3) indicando que a menor temperatura utilizada ($25^{\circ}C$), bem como a ausência de outros íons, como o HCO_3^- , tornam o meio menos favorável a corrosão da liga. Na solução de Hanks foi verificado o desenvolvimento de menores correntes na zona passiva da curva de polarização (Figura 2a), o que pode estar associado com a maior quantidade de HCO_3^- presente nesta solução (Tabela 1). A alteração na zona passiva da curva de polarização, devido a concentração de íons bicarbonato presentes no eletrólito, já foi descrita por outros autores em diferentes ligas (24). A presença de íons bicarbonato no eletrólito aceleram as reações catódicas, favorecendo a formação de óxido sobre a superfície, o que resulta em menores densidades de corrente anódica. Nas outras soluções, apesar de terem resultado em curvas semelhantes (Figura 3), os potenciais em que ocorreram os aumentos súbitos de densidade de corrente, variaram. Isto sugere que não é possível comparar resultados de estudos feitos com diferentes soluções, mesmo que ambas sejam fluido corporal simulado. É necessária uma padronização de todos os parâmetros para que diferentes estudos de proteção da superfície do NiTi possam ser efetivamente comparados. É importante salientar que de acordo com alguns autores é complexo eleger uma solução ideal entre as estudadas. Alguns autores ainda sugerem que seja levado em consideração os ácidos orgânicos presentes no sangue, que não são utilizados na preparação dos eletrólitos que simulam o fluido corpóreo comumente utilizados (20). Dentre as soluções estudadas, no presente trabalho, a solução de Hanks e HBSS apresentaram boa reprodutibilidade de resultados.

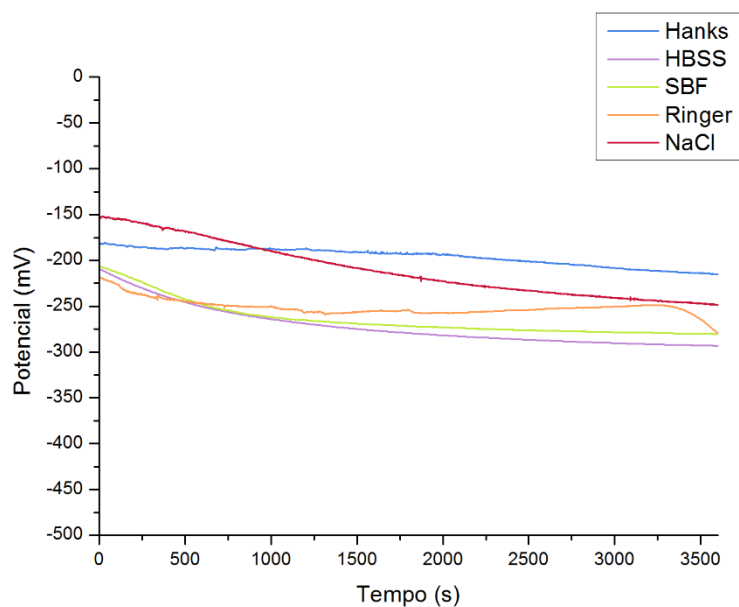


Figura 1 – Perfil do potencial de circuito aberto com relação ao tempo para o sistema NiTi em diferentes eletrólitos na temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ para as soluções de Hanks, HBSS, SBF e Ringer, e $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ para a solução de NaCl.

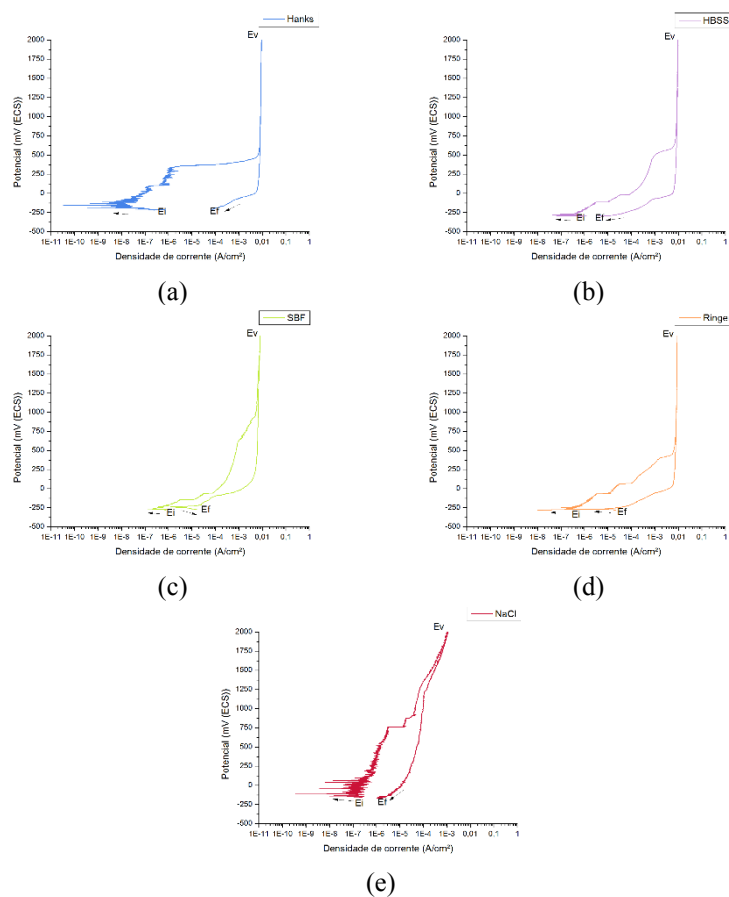


Figura 2 – Perfis voltamétricos com relação à densidade de corrente para o sistema NiTi em solução de: (a) Hanks na temperatura de 37 °C; (b) HBSS na temperatura de 37 °C; (c) SBF na temperatura de 37 °C; (d) Ringer na temperatura de 37 °C; (e) NaCl na temperatura de 25 °C.

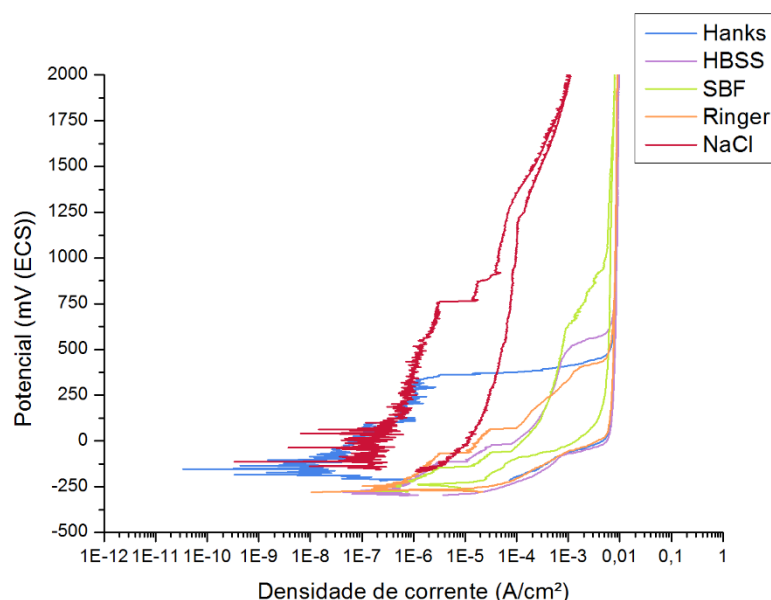


Figura 3 - Gráfico comparativo dos resultados do ensaio de voltametria cíclica das amostras de NiTi em diferentes eletrólitos: Hanks, HBSS, SBF, Ringer e NaCl 0,9 %.

O potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) foram determinados a partir da medida de voltametria cíclica (Figura 2 a Figura 3). As amostras apresentaram um potencial de corrosão que variou de -281 mV em HBSS a -152 mV em Hanks (Tabela 2). A diferença no potencial de corrosão deve corresponder a diferentes níveis de agressividade apresentado pelos eletrólitos visto que as amostras eram constituídas do mesmo material, passaram pelo mesmo tratamento superficial, e o ensaio eletroquímico foi realizado com os mesmos parâmetros (temperatura, vedação, tempo de varredura). A solução de Hanks apresentou menor agressividade comparativamente as outras soluções que simulam o fluido corpóreo, o que é evidenciado pelo potencial de corrosão menos ativo e pelo desenvolvimento de menores valores de densidades de corrente para essa solução comparativamente as demais (Tabela 2). Enquanto o eletrólito com comportamento mais agressivo foi HBSS (Tabela 2) que desenvolveu maiores densidades de corrente e apresentou potencial mais ativo. A maior agressividade do HBSS parece estar relacionada à maior concentração de íons SO_4^{2-} , o qual possui alto potencial corrosivo, em relação aos outros fluidos corpóreos simulados (Tabela 1). Na solução de NaCl o potencial de corrosão da amostra de NiTi foi identificado em -112 mV (Tabela 2). Khalil-Allafi et al. (2010) encontraram resultados semelhantes ao comparar as soluções de NaCl 0,9% e Ringer, a primeira apresentou maior valor de potencial de corrosão (20).

Tabela 2 – Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel do NiTi em diferentes eletrólitos.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)
NaCl 0,9 %	$1,91 \times 10^{-9}$	-112
Hanks	$7,01 \times 10^{-11}$	-152
Ringer	$1,20 \times 10^{-7}$	-245
SBF	$1,57 \times 10^{-7}$	-272
HBSS	$4,75 \times 10^{-8}$	-281

Caracterização superficial

As amostras de NiTi foram analisadas após ensaio eletroquímico pelo microscópio óptico. Foi possível observar um aumento das áreas com irregularidades na superfície em relação às amostras como recebidas (Figura 4 a Figura 9). As áreas de corrosão por *pitting* indicadas pelas setas na Figura 9, na Figura 10, na Figura 11, na Figura 12 e na Figura 13 evidenciam o ataque eletroquímico verificado nos gráficos de voltametria cíclica (Figura 2).

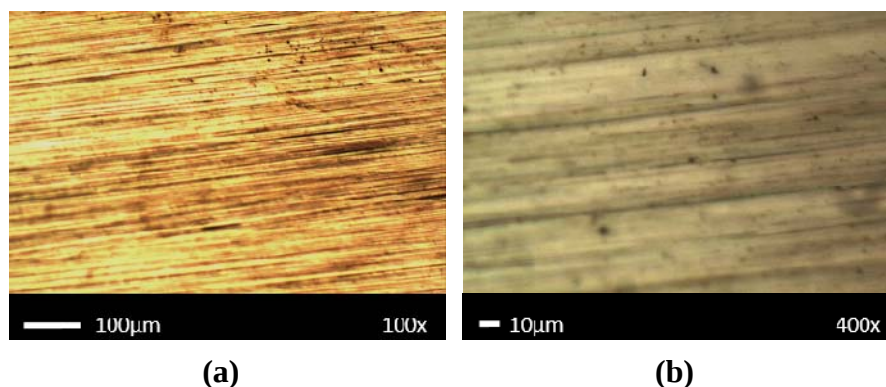


Figura 4 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi lixada (a) e ampliada (b).

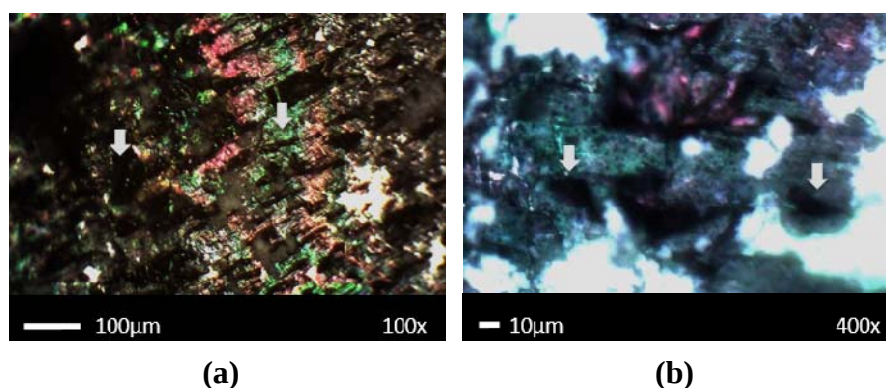


Figura 5 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Hanks, em aumento de 100x (a) e detalhe em 400x (b).

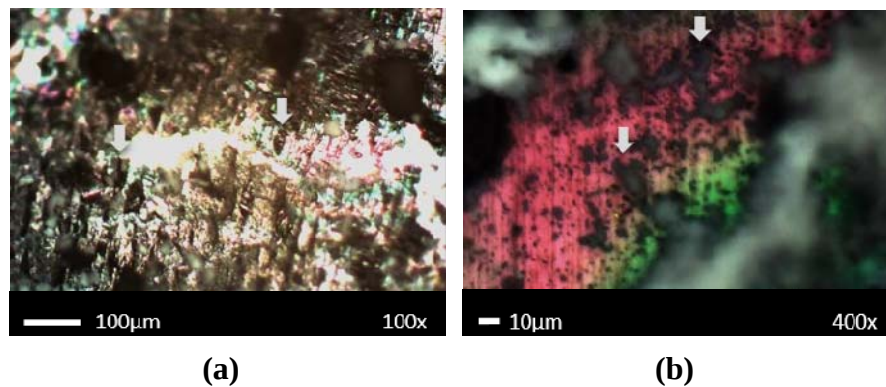


Figura 6 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de HBSS, em aumento de 100x (a) e detalhe em 400x (b).

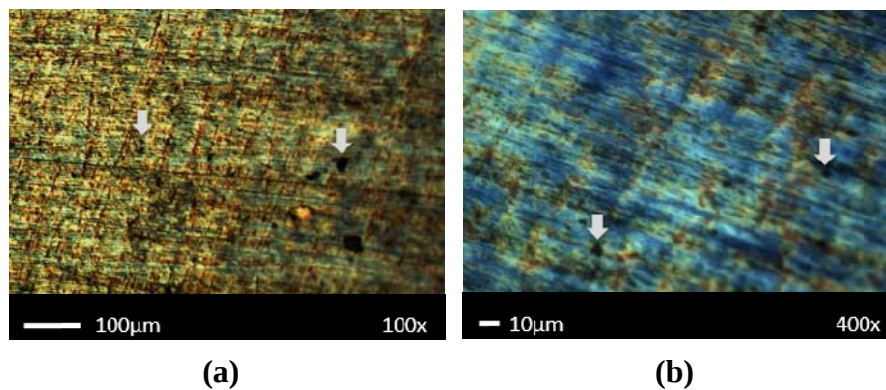


Figura 7 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi, após ensaio eletroquímico em solução SBF, em aumento de 100x (a) e detalhe em 400x (b).

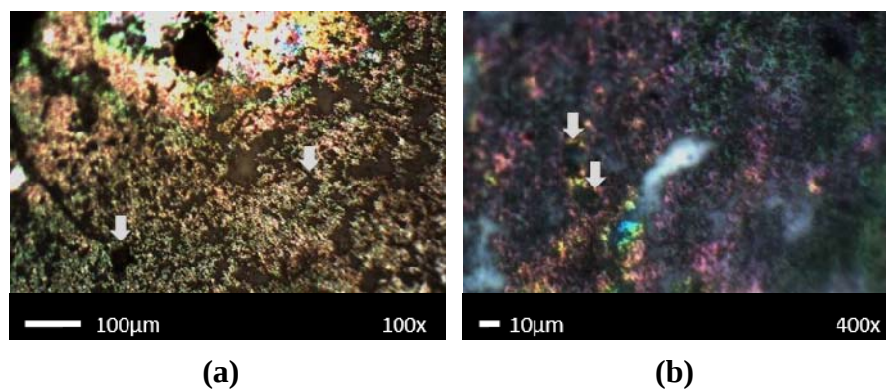


Figura 8 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de Ringer, em aumento de 100x (a) e detalhe em 400x (b).

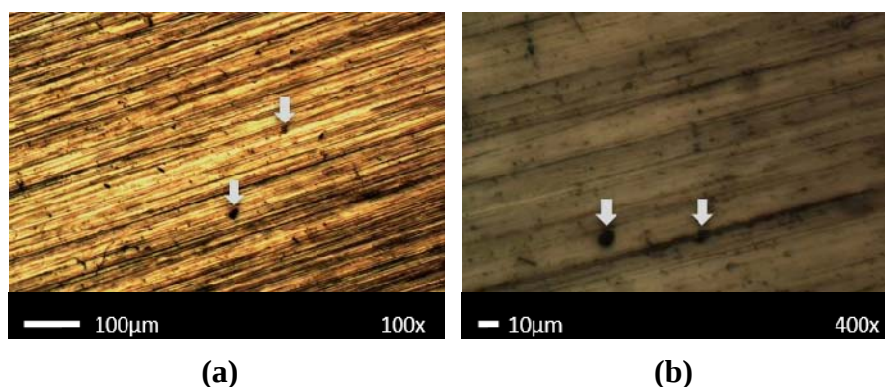


Figura 9 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra de NiTi, após ensaio eletroquímico em solução de NaCl 0,9 %, em aumento de 100x (a) e detalhe em 400x (b).

Conclusões

A liga de NiTi apresentou o mesmo mecanismo de corrosão (*pitting*) nos diferentes eletrólitos estudados para simular o fluido corpóreo (Hanks, HBSS, SBF e Ringer).

Dentre as soluções estudadas, no presente trabalho, a solução de Hanks e HBSS foram as que apresentaram melhor reprodutibilidade de resultados. Contudo a solução de Hanks apresentou menor agressividade comparativamente as outras soluções que simulam o fluido corpóreo, o que é evidenciado pelo potencial de corrosão menos ativo e pelo desenvolvimento de menores valores de densidades de corrente para essa solução comparativamente as demais. O eletrólito com comportamento mais agressivo foi HBSS que desenvolveu maiores densidades de corrente e apresentou potencial mais ativo.

Referências bibliográficas

- (1) SHABALOVSKAYA, S. A.; RONDELLI, G. C.; UNDISZ, A. L.; ANDEREGG, J. W.; BURLEIGH, T. D.; RETTENMAYR, M. E. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces. **Biomaterials**, v. 30, n. 22, p. 3662–3671, ago. 2009.
- (2) MCMAHON, R. E.; MA, J.; VERKHOTUROV, S. V.; MUNOZ-PINTO, D.; KARAMAN, I.; RUBITSCHKE, F.; MAIER, H. J.; HAHN, M. S. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 7, p. 2863–2870, jul. 2012.
- (3) DINCA, V. C.; SOARE, S.; BARBALAT, A.; DINU, C. Z.; MOLDOVAN, A.; STOICA, I.; VASSU, T.; PURICE, A.; SCARISOAREANU, N.; BIRJEGA, R.; CRACIUN, V.; DESTEFANO, V. F.; DINESCU, M. Nickel–titanium alloy: Cytotoxicity evaluation on microorganism culture. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 13, p. 4619–4624, 30 abr. 2006.
- (4) WEVER, D. J.; VELDHUIZEN, A. G.; SANDERS, M. M.; SCHAKENRAAD, J. M.; VAN HORN, J. R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v. 18, n. 16, p. 1115–1120, ago. 1997.
- (5) FILIP, P.; LAUSMAA, J.; MUSIALEK, J.; MAZANEC, K. Structure and surface of TiNi human implants. **Biomaterials**, v. 22, n. 15, p. 2131–2138, 1 ago. 2001.

- (6) BERNARD, S. A.; BALLA, V. K.; DAVIES, N. M.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Bone cell–materials interactions and Ni ion release of anodized equiatomic NiTi alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 4, p. 1902–1912, abr. 2011.
- (7) HORIUCHI, Y.; HORIUCHI, M.; HANAWA, T.; SOMA, K. Effect of surface modification on the photocatalysis of Ti–Ni alloy in orthodontics. **Dental materials journal**, v. 26, n. 6, p. 924–929, 2007.
- (8) DHAGE, S. R.; CHOUBE, V. D.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ at 100 °C. **Materials Letters**, v. 58, n. 17–18, p. 2310–2313, 1 jul. 2004.
- (9) VOJTĚCH, D.; NOVÁK, P.; NOVÁK, M.; JOSKA, L.; FABIÁN, T.; MAIXNER, J.; MACHOVIČ, V. Cyclic and isothermal oxidations of nitinol wire at moderate temperatures. **Intermetallics**, v. 16, n. 3, p. 424–431, mar. 2008.
- (10) SHEN, Y.; WANG, G.; CHEN, L.; LI, H.; YU, P.; BAI, M.; ZHANG, Q.; LEE, J.; YU, Q. Investigation of surface endothelialization on biomedical nitinol (NiTi) alloy: Effects of surface micropatterning combined with plasma nanocoatings. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 9, p. 3593–3604, nov. 2009.
- (11) HUAN, Z.; FRATILA-APACHITEI, L. E.; APACHITEI, I.; DUSZCZYK, J. Porous NiTi surfaces for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 13, p. 5244–5249, 15 abr. 2012.
- (12) F04 COMMITTEE. **Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**. [s.l.] ASTM International, 2008. Disponível em: <<http://www.astm.org/doiLink.cgi?F2129>>. Acesso em: 5 dez. 2013.
- (13) LIU, X. M.; WU, S. L.; CHU, P. K.; CHUNG, C. Y.; CHU, C. L.; CHAN, Y. L.; YEUNG, K. W. K.; LU, W. W.; CHEUNG, K. M. C.; LUK, K. D. K. In vitro corrosion behavior of TiN layer produced on orthopedic nickel–titanium shape memory alloy by nitrogen plasma immersion ion implantation using different frequencies. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 11, p. 2463–2466, 25 fev. 2008.
- (14) BAYAT, N.; SANJABI, S.; BARBER, Z. H. Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8493–8499, 1 ago. 2011.
- (15) SHI, P.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid. **Materials Letters**, v. 61, n. 11–12, p. 2385–2388, maio 2007.
- (16) CHRZANOWSKI, W.; NEEL, E. A. A.; ARMITAGE, D. A.; KNOWLES, J. C. Effect of surface treatment on the bioactivity of nickel–titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 6, p. 1969–1984, nov. 2008.
- (17) PARK, H. H.; PARK, I. S.; KIM, K. S.; JEON, W. Y.; PARK, B. K.; KIM, H. S.; BAE, T. S.; LEE, M. H. Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 6109–6114, 1 ago. 2010.

-
- (18) FLAMINI, D. O.; SAUGO, M.; SAIDMAN, S. B. Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 81, p. 36–44, abr. 2014.
- (19) MAHO, A.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Study of the formation process and the characteristics of tantalum layers electrodeposited on Nitinol plates in the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 346–358, 1 fev. 2013.
- (20) KHALIL-ALLAFI, J.; AMIN-AHMADI, B.; ZARE, M. Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 8, p. 1112–1117, out. 2010.
- (21) SIU, H. T.; MAN, H. C. Fabrication of bioactive titania coating on nitinol by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 181–187, 1 jun. 2013.
- (22) KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, maio 2006.
- (23) ZHENG, C. Y.; NIE, F. L.; ZHENG, Y. F.; CHENG, Y.; WEI, S. C.; VALIEV, R. Z. Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with microporous surface. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9086–9093, 15 ago. 2011.
- (24) TORRES-ISLAS, A.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G.; URUCHURTU, J.; SERNA, S. Stress corrosion cracking study of microalloyed pipeline steels in dilute NaHCO₃ solutions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 10, p. 2831–2839, out. 2008.