

CORROSIÓN DE ALAMBRES DE NITINOL EN SALIVA ARTIFICIAL, POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

N. MONTAÑEZ*; D. PEÑA**; H. ESTUPIÑÁN***

Escuela de Ingeniería Química Universidad Industrial de Santander

*Estudiante de Ingeniería Química UIS

**Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC UIS

*** Estudiante de Doctorado GIC UIS

*nerlym85@gmail.com **dypena@uis.edu.co ***dociq11@uis.edu.co

Fecha Recepción: 15 de Marzo de 2008

Fecha Aceptación: 18 de Abril de 2008

RESÚMEN

Por sus únicas características de memoria de forma y superelasticidad, las aleaciones de NiTi son interesantes candidatos para aplicaciones biomédicas. Sin embargo, el principal problema que presenta la utilización de estas aleaciones, es su alto contenido en níquel que puede provocar alergias y reacciones tóxicas, debido a la liberación de iones Ni⁺⁺ en el proceso de corrosión. Por medio de técnicas electroquímicas aceleradas se evaluó la corrosión y la liberación de iones metálicos a temperatura promedio corporal y pH bucales. Los ensayos de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Absorción Atómica (AAS), permitieron dilucidar a partir de los ensayos de corrosión, la estabilidad, la biocompatibilidad y el daño superficial de los materiales en la cavidad bucal.

Palabras Claves: Corrosión, Liberación iónica, Biocompatibilidad, Técnicas Electroquímicas.

ABSTRACT

For its unique features of Superelasticity and shape memory, the NiTi alloys are interesting candidates for biomedical applications. However, the main problem in the use of these alloys is their high nickel content that can cause allergies and toxic reactions due to the release of Ni⁺⁺ ions in the process of corrosion. By using electrochemical techniques accelerated, corrosion was evaluated and the release of metal ions at body temperature and pH mouth. Scanning electron microscopy (SEM) and Atomic Absorption (AAS), helped to elucidate from the corrosion tests, stability, biocompatibility and surface damage of the materials in the oral cavity.

Keywords: Corrosion, Liberation ion, Biocompatibility, electrochemical techniques.

INTRODUCCIÓN

El uso de la aleación Níquel-Titanio (NiTi) o Nitinol en aplicaciones ortopédicas y dentales ha aumentado significativamente debido a sus propiedades, como la memoria de forma que reduce significativamente el tiempo de tratamiento y su superelasticidad.

Sin embargo, el potencial alérgico de estas aleaciones es subestimado con frecuencia, tanto por los laboratorios industriales como por los profesionales que recurren a su uso. Las aleaciones

de Níquel Titanio poseen en su composición, más de un 50% de contenido en níquel, por lo que muestran un potencial suficiente de liberación del metal en el medio ambiente oral, pudiendo ocasionar manifestaciones alérgicas bucales. La liberación de estas partículas desde los aparatos de ortodoncia implica, necesariamente, que existe cierto nivel de exposición, por parte del paciente, a partir de la corrosión y el envejecimiento de las aleaciones utilizadas [1].

Los problemas asociados a los cambios estructurales están relacionados con diferentes

tipos de corrosión, principalmente la corrosión general y la corrosión localizada generada por el contacto con la saliva cuyos elementos activos son los cloruros y el flúor.

En el presente trabajo, se evaluó in vitro la liberación de níquel y biocompatibilidad del Nitinol por medio de las técnicas electroquímicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Polarización Potenciodinámica, Potencial de corrosión, Potenciometría y Curvas Galvanostáticas en saliva artificial.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

En esta investigación se emplearon alambres de Nitinol de 0.016 pulgadas de diámetro de composición en peso 57.2%Ni y 42.8%Ti. El tipo de probeta empleada se puede observar en la Figura 1. Las muestras fueron limpiadas con agua desionizada antes de realizar las pruebas electroquímicas.

El electrolito a usar fue Saliva Artificial Afnor [2]. La saliva artificial se hizo según la norma ISO 3696 en agua destilada. En la Tabla 1 se muestra la composición de la solución de prueba.

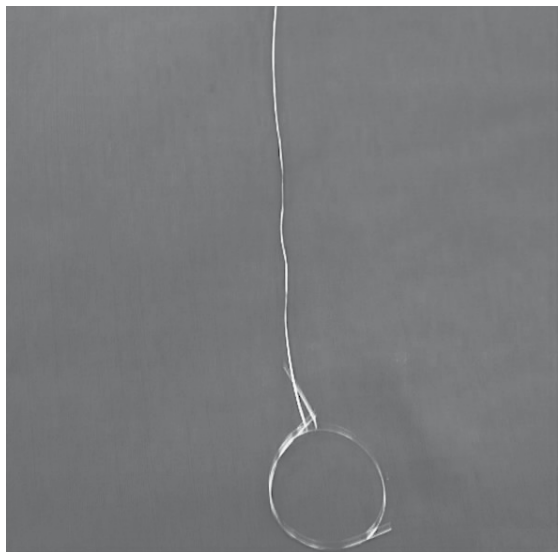


Figura 1. Alambre de NiTi

El electrolito se renovó para cada experimento, usando 1000 ml de solución en cada prueba. En la Figura 2 se muestra el montaje que se realizó para llevar a cabo los ensayos.

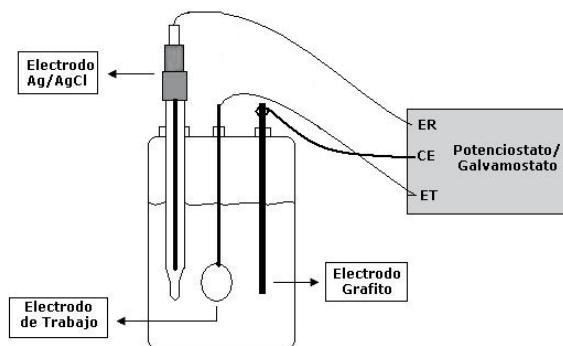


Figura 2. Montaje Potenciostato/Galvanostato-celda balón

La celda balón va inmersa en un baño termostataado para mantener la temperatura constante corporal de 37.5°C.

Tabla 1. Composición de la Saliva Artificial Afnor

NaCl	KCl	NaHCO ₃	KSCN	Na ₂ HP04.2H ₂ O	Urea
0.7g/l	1,2 g/l	1,5 g/l	0,33 g/l	0,26g/l	1.3 g/l

Las técnicas electroquímicas empleadas en esta investigación se desarrollaron con un potenciostato-galvanostato Gamry Multistat del Grupo de Investigaciones en Corrosión-UIS. A continuación se listan los ensayos electroquímicos realizados:

Ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los ensayos de impedancia se emplearon con el fin de caracterizar eléctricamente el material. Los parámetros utilizados para la medición de la impedancia fueron: amplitud sinusoidal de 10 mV, barrido de frecuencia 100000 – 0.01 Hz [3]. De estas pruebas fue posible obtener los valores de resistencia de la solución, la capacitancia de la doble capa electroquímica y un posible modelo de circuito equivalente.

Polarización Potenciodinámica

Las pruebas potenciodinámicas se llevaron a cabo con un barrido desde -0.25V hasta 1.5V, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se obtuvieron

parámetros de potencial de corrosión, pendientes Tafel, corriente de corrosión, potencial de activación, potencial de pasivación, potencial de transpasivación, y resistencia a la polarización.

Potencial de Corrosión

A partir de este ensayo se obtiene la curva Voltaje vs tiempo. Previo a la experimentación, fue necesaria la estabilización del sistema durante 20 minutos antes de verificar el nuevo potencial de corrosión.

Potenciometría

Curvas cronoamperométricas (I vs t), desde el potencial de corrosión hasta el potencial de activación, pasivación y transpasivación obtenidos en las pruebas potenciodinámicas para determinar las corrientes de activación, pasivación y transpasivación o disolución del material.

Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión CR (Corrosion Rate) en términos de penetración del material, puede ser calculada por la ley de Faraday, Ecuación 1 y 2 [4-5].

$$CR = K_1 \frac{i_p}{\rho} EW \quad (1)$$

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (2)$$

Donde CR está dado en mm/año

i_p = Densidad de corriente a la que ocurre la disolución del material en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

$K_1 = 3.27 \times 10^{-3}$, mm.g/ $\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$

ρ = Densidad en g/cm^3 ($\rho_{\text{NiTi}} = 6.45 \text{ g}/\text{cm}^3$)

EW = Peso Equivalente adimensional

f_i = Fracción másica del elemento en la aleación

W_i = Peso atómico

n_i = Valencia del elemento de aleación

Pulso Galvanostático

El ensayo se realizó a una densidad de corriente constante inicial y final de ($10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) donde se tomaron alícuotas del electrolito de 20 ml a los 20

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (4)$$

y 30 minutos, las cuales posteriormente fueron analizadas por la técnica de absorción atómica cuantificando la concentración de iones liberados de las aleaciones al medio.

Es posible calcular la resistencia a la polarización R_p por medio de la aplicación de la relación de Stern-Geary [4] vista en la ecuación 3 y 4.

Donde B es la constante de Stern-Geary, b_a y b_c son las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, calculadas gráficamente al igual que i_{corr} .

Se determinó la conductividad y pH tanto del electrolito como de las alícuotas tomadas como resultado de las prueba galvanostática. Se complementó el estudio por Microscopía Electrónica de Barrido SEM, Absorción Atómica y Fluorescencia de rayos X por energía dispersa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por fluorescencia de Nitinol, donde presenta un alto porcentaje en peso de níquel.

Tabla 2. Composición en peso del Nitinol

	Composición [wt%]	
	Ni	Ti
NiTi	57.201	42.799
Des. Estándar	0.086	0.094

Espectroscopia de impedancia Electroquímica

En la Figura 3 se observan los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos experimentalmente y los obtenidos por simulación en el software Zview [6] para análisis de impedancias y frecuencias, esto con el fin de dar los valores del circuito equivalente. En éstos diagramas en la región de bajas frecuencias se detectan los procesos de transferencia de carga (Procesos Faradaicos), que tienen lugar en la interfase metal-electrolito.

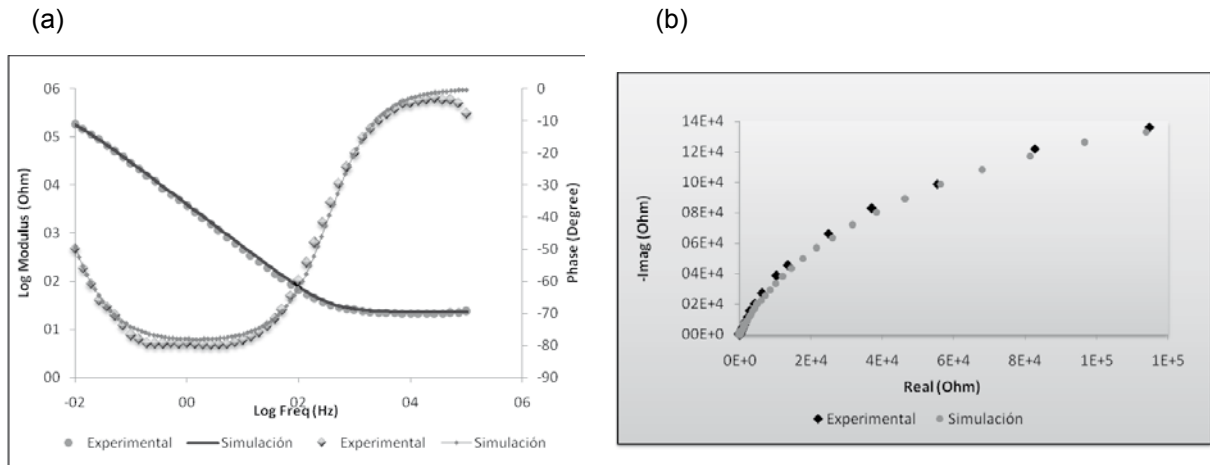


Figura 3. Diagramas de (a) Bode y (b) Nyquist para Nitinol en Saliva Artificial

En el diagrama de Bode no hay constantes de tiempo a bajas frecuencias, revelando que la reacción de transferencia de carga del metal es relativamente pequeña. Se observan para todos los casos la presencia de una constante de tiempo a altas frecuencias con ángulos de fase máximos entre -1 y -5° , que describe la presencia de una superficie sobre el material, que corresponde a una película de óxido formada sobre la superficie de la aleación que pasiva el material, la fase es constante con la frecuencia cuando esta tiene valores bajos entre 0.5 y 2.5 Hertz, es por eso que muestra cierta inestabilidad dicha capa formada, probablemente debido a la interacción de los iones activos del electrolito con la superficie de la capa de óxido, lo cual es indicativo de la probabilidad y

tendencia del material a liberar iones en el medio.

En el diagrama de Nyquist se observa el espectro de impedancias para un metal pasivo. Lo anterior lo corrobora los diagramas de admitancia donde este tipo de comportamiento se puede ver en la transición activo-pasivo para un metal pasivo, la corriente disminuye con el aumento de potencial, la admitancia continuamente disminuye al disminuir la frecuencia, pero con un cambio súbito de dirección donde aumenta la admitancia a ciertos valores de frecuencia alta, revelando también que se ha cambiado ese estado pasivo del material [7], y por consiguiente la estabilidad del óxido que pasiva el material se pierde, indicando corrosión del material en el medio en el que se encuentra inmerso. En la Figura 4 se muestra el diagrama de admitancias obtenido.

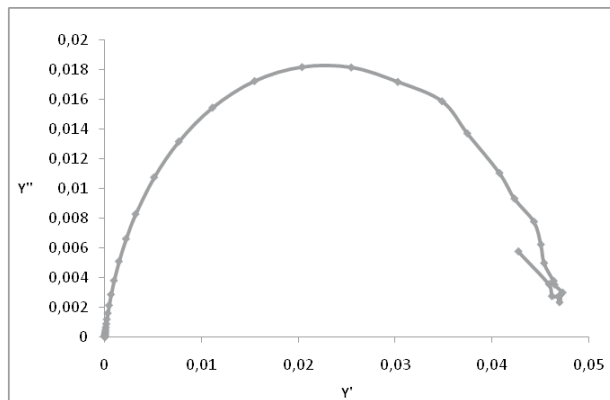


Figura 4. Diagrama de Admitancia para NiTi

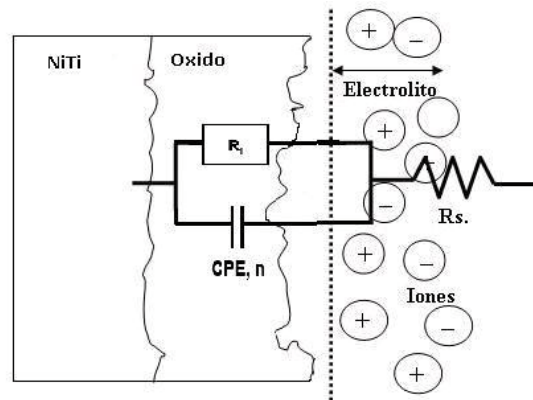


Figura 5. Modelo de circuito equivalente propuesto

Un circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo del material en los electrolitos es presentado en la Figura 5.

En este modelo R_s es la resistencia a la solución, R_f es la resistencia a la transferencia de carga desde el óxido protector hacia el electrolito y CPE es el elemento de fase constante, donde la impedancia de un CPE se define según la Ecuación 5:

$$Z_{CPE} = 1 / (Y_o (j\omega)^n) \quad (5)$$

Si el exponente n es igual a 1, el CPE se comporta como una capacitancia pura; si n es igual a 0, el CPE es una resistencia pura.

De los resultados obtenidos se puede establecer que mediante el circuito RC propuesto se obtienen valores de elementos resistivos y capacitivos que reproducen el comportamiento electroquímico del Nitinol. Estos valores son importantes para establecer el comportamiento que presenta este material utilizado como aparato de ortodoncia en ambientes que simulan medios corrosivos.

Los valores de los elementos componentes de dicho circuito están dados en la Tabla 3, calculados con el software Zview.

Tabla 3. Valores del modelo del circuito equivalente propuesto para el NiTi inmerso en Saliva

Probeta	R_s (Ohm)	$R1$ (Ohm) $\times 10^5$	CPE $\times 10^{-5}$	n	Error %
NiTi en Saliva	21.375	8.37	4.79	0.827	3.48

En la Tabla 3, se observa que la resistencia a la transferencia de carga desde el óxido protector hacia el electrolito es alta, del orden de 10^5 Ohm, sin embargo el Nitinol es más susceptible a la corrosión que acero inoxidable 316L o aleaciones de titanio, usadas también en aparatos de ortodoncia. Los valores de n son altos, cercanos al valor de n de una capacitancia pura.

De igual forma se observa en la Figura 3 que los porcentajes de error entre la simulación y la experimentación fueron menores al 5%, lo cual es bueno en una simulación por circuitos equivalentes.

Polarización Potenciodinámica

En la Figura 6, se observa la curva obtenida en la polarización potenciodinámica.

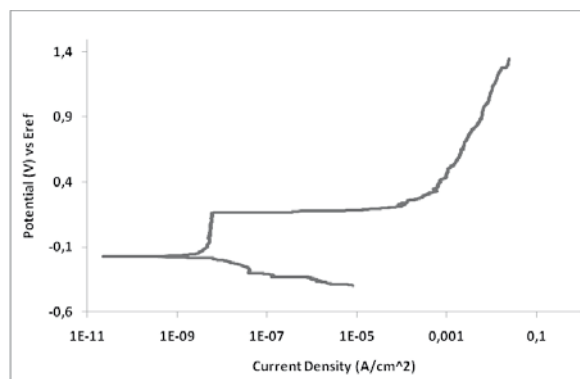


Figura 6. Curvas de Polarización Potenciodinámica del Nitinol en saliva artificial.

De la Figura 6 se puede apreciar que el Nitinol no presenta zonas de repasivación o de pasivación secundaria, donde el material tiene buena capacidad de regeneración de la capa de óxido, hasta que esta película se pone al descubierto en pequeñas zonas de la superficie metálica y se corroe. Lo anterior corrobora la susceptibilidad vista en la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

A partir de las polarizaciones potenciodinámicas se calculó la resistencia a la polarización. La Tabla 4 muestra el coeficiente de Stern Geary, la corriente de corrosión y la resistencia a la polarización.

Tabla 4. Coeficiente Stern Geary, i_{corr} y R_p

Coeficiente Stern Geary (V)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Kohm.cm ²)
0.03347	6.64×10^{-9}	5040.1444

En la Tabla 4 se observa que el Nitinol presenta resistencia a la polarización del orden de 10^6 Ohm.cm², sin embargo presenta potenciales bajos de disolución del material y por ende es susceptible a alguna forma de corrosión.

Potencial de Corrosión

La Figura 7 presenta el potencial de corrosión de NiTi, en donde se observa la estabilidad con un potencial inicial de -0.1784 hasta -0.1585 vs Potencial de referencia en un tiempo de 100 segundos. Esta prueba se aplicó para evaluar

el nuevo potencial de corrosión para aplicar Potenciometría.

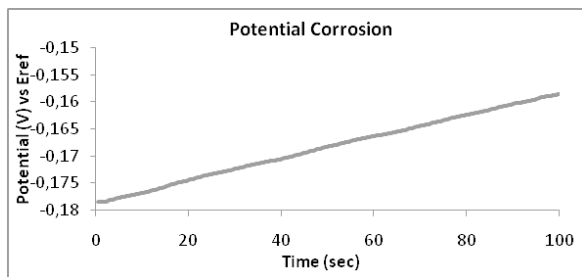


Figura 7. Potencial de Corrosión de NiTi

Potenciometría

La técnica de Potenciometría se usó para obtener los diagramas cronoamperométricos (i vs t), con el fin de obtener la densidad de corriente a la cual el material se corroía, posiblemente corrosión por picadura, fijando un potencial constante desde el potencial de corrosión E_{corr} hasta el potencial de activación, pasivación y transpasivación (ver Figura 8).

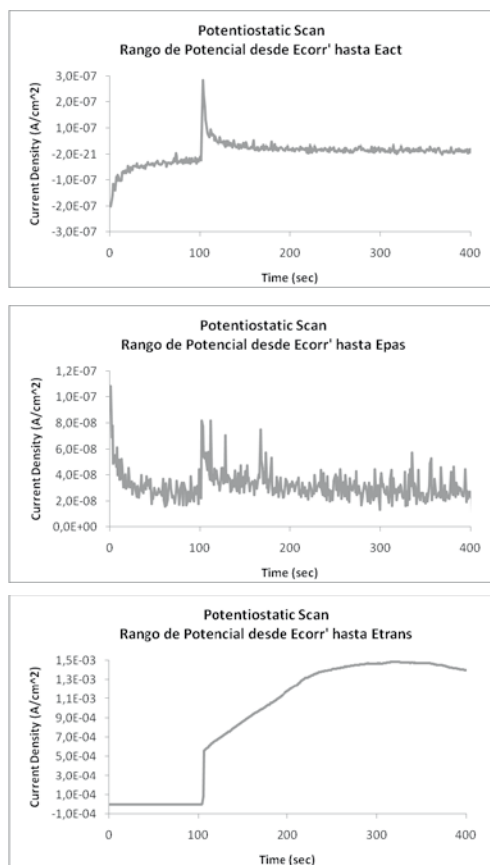


Figura 8. Diagramas Cronoamperométricos. (a) Potencial de activación. (b) Pasivación. (c) Transpasivación

Se calculó la velocidad de corrosión y el peso equivalente con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente, las fracciones máxicas se encuentran en la Tabla 2. En la Tabla 5 se muestra la velocidad de corrosión en mm/año con las corrientes obtenidas en Potenciometría como resultado de aplicar voltaje de transpasivación o disolución del material.

Tabla 5. Potencial de transpasivación vs Potencial de referencia, corrientes de disolución, peso equivalente y Velocidad de corrosión o liberación iónica del Nitinol.

E vs Eref	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EW	CR (mm/año)
0.72	6352	26.816	86.35

En la Tabla 5 se observa que la velocidad de corrosión CR tiene un valor alto, comparado con las velocidades de corrosión de aleaciones de Ti, como Ti6Al4V.

La resistencia a la iniciación de la corrosión depende principalmente a la naturaleza pasiva de la película de óxido, mientras que la tasa de corrosión de picado depende del comportamiento del material cuando su superficie se encuentra en el estado transpasivo.

Curvas Galvanostáticas

En estos ensayos se aplicó una corriente constante de $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, el cuál es un valor de densidad de corriente de daño catastrófico para cualquier material. Esta densidad de corriente simula condiciones de envejecimiento del material o situaciones de alta corrosividad.

El potencial de respuesta cambia cuando el pH varía, dependiendo del material según Pourbaix, quien encontró que se pueden establecer equilibrios termodinámicos de las reacciones redox entre el metal y el medio electrolítico [5]. Por lo tanto, al aplicar densidad de corriente constante, se obtuvo una respuesta de voltaje variable, el pH era cambiante mientras el Nitinol liberaba iones al electrolito. Se tomaron alícuotas de 20 y 30 minutos para observar por absorción atómica la concentración de iones en solución. En la Figura 9 se muestra el diagrama E vs t.

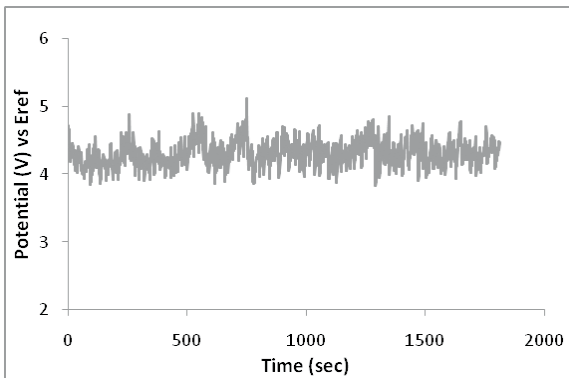


Figura 9. Diagrama Galvanostático

Medición de Peso, Conductividad y pH

Se realizó la medición de peso en una balanza de 6 dígitos, la conductividad en un conductímetro Hach Sension5 y pH en un equipo 744 Meter, antes y después de la prueba. Las pérdidas de peso de los alambres se encontraron entre 18 y 19 mg. Los valores de pH y conductividad se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Respuesta de potencial a una corriente aplicada de 10 mA/cm², pH y conductividad a 10, 20 y 30 minutos de realizada la prueba galvanostática.

Tiempo (segundos)	E(V)	pH	Conductividad (mS/cm)
600	4,322	8,41	5,39
1200	4,412	8,43	5,44
1800	4,229	8,47	5,45

En la Tabla 6 se observa que el pH y la conductividad incrementaron sus valores con el aumento del tiempo, evidenciando que en la solución se encontraban más iones disueltos, mientras transcurría el tiempo de la prueba electroquímica. Además, se observa la variabilidad del potencial debido al cambio de pH en la solución como se observa en los diagramas galvanostáticos presentados anteriormente.

Absorción Atómica

En la Tabla 7 se presentan los resultados de la absorción atómica para los alambres de Nitinol.

Tabla 7. Concentración de iones liberados a la solución en 20 y 30 minutos.

ión	Tiempo	mg/L
Ni ⁺²	20 min	1,832
	30 min	2,330

Con estos valores de concentración de iones Ni⁺⁺, liberados en la solución a diferentes tiempos, se puede analizar la biocompatibilidad de un alambre de aleación Ni-Ti.

Análisis de Biocompatibilidad

Aproximadamente un 4% de los hombres y un promedio de 15% de las mujeres son alérgicos al Ni. Muchos trabajos han denunciado los efectos negativos de los iones Ni sobre los tejidos vivos y algunos mecanismos biológicos. Estos efectos pueden ser desde una leve alergia del paciente hasta la formación de tumores [8].

Venugopalan y Trépanier [9] reportan que un valor promedio de ingesta de níquel en los seres humanos de 200-300 µg/L día, y que este valor se podría tomar como umbral para estudiar la toxicidad del níquel.

Para determinar el tiempo real de disolución del material de estudio y la masa que libera en un día, se emplea la relación de Faraday (Ecuación 6), la cual relaciona la cantidad de corriente transferida por el sistema, la masa liberada, el número de electrones involucrados y la constante de Faraday.

$$t = \frac{mnF}{i.A.a} \quad (6)$$

Donde;

t: Tiempo real de disolución,

n: Número de electrones involucrados, 2 electrones

F: Constante de Faraday, 96500 Coulomb/ equivalente

i: Densidad de corriente transferida (Amperios/cm²)

A: Área expuesta al electrolito de las aleaciones

a: Peso atómico del Níquel, 58,71 g/mol

En el Nitinol, el Níquel es liberado al medio mediante la siguiente reacción, pasando de su estado elemental



La Tabla 8 muestra el tiempo real de disolución del material o tiempo real de liberación iónica, teniendo en cuenta que la concentración de la alícuota puede verse influida por varios factores, como el producto de solubilidad de ciertos compuestos metálicos precipitados durante el ensayo de transformación/disolución.

Tabla 8. Tiempo real de disolución del material

Corriente (mA/cm ²)	Tiempo prueba (min)	Tiempo real (días)
10	20	65.705
	30	83.566

De la Tabla 8 y la Tabla 7 se obtiene que la concentración de níquel en µg/L día en los ensayos fue de 27.88 µg/L día, Siendo esta cantidad 13.94% del umbral de concentración de níquel permitido para los seres humanos.

Se concluye que el Nitinol mostró una buena

biocompatibilidad para su uso en el área de ortodoncia aún con un alto contenido en peso de níquel en la aleación (57%). Sin embargo hay que resaltar que éste estudio no toma en cuenta otros factores que afectan la liberación de iones en la cavidad oral como son las características propias del individuo, dieta, hábitos de bebida, medicamentos, higiene oral (placa dental), pH de la saliva, efectos de tensión en el material etc.

Para pacientes con historial de reacciones alérgicas y tóxicas ante el níquel, es de importancia conocer el comportamiento corrosivo de este tipo de aleaciones, especialmente aquellos que han tenido alergias y reacciones tóxicas en la mucosa oral [10].

Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Se observó la morfología de las superficies por microscopía electrónica de barrido. La microscopía muestra corrosión localizada, corrosión por picado en toda el área del material, mostrando pérdida del mismo.

La Figura 10 son las micrografías del Nitinol en Saliva Artificial a diferentes aumentos.

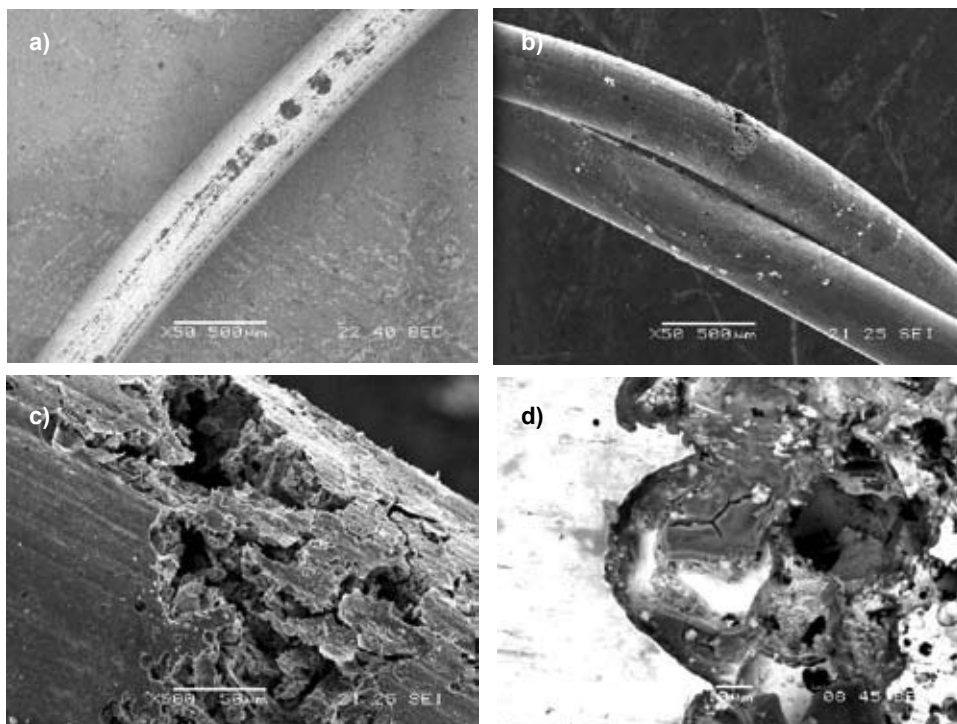


Figura 10. Micrografías del Nitinol en Saliva Artificial (a), (b) 50X, (c) 500X, (d) 1000X

También se observan productos de corrosión sobre el Nitinol como el que se observa en la Figura 11, que se cuantificaron por análisis de Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

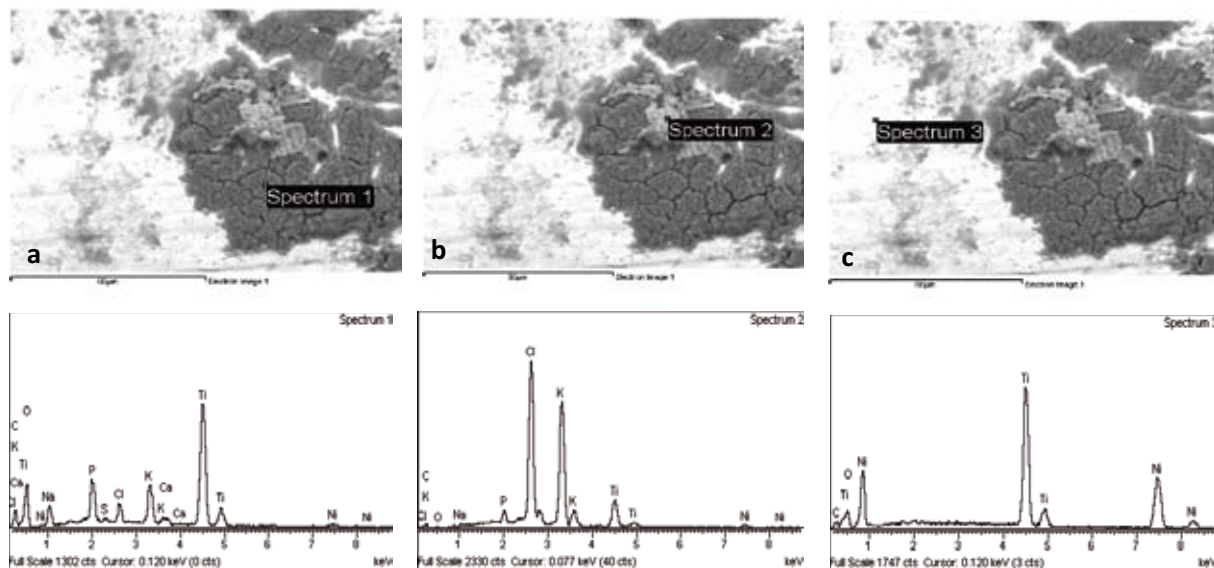
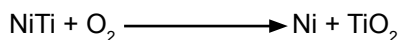


Figura 11. EDS de alambre de Nitinol en Saliva Artificial. (a) Espectro 1 (b) Espectro 2 (c) Espectro 3.

En la Figura 11 se observa que se tomaron muestras de diferentes lugares de los alambres, indicando las partes de color oscuro, medio y claro. Los análisis EDS mostraron que las partes de color oscuro (espectro 1) hubo principalmente Ti y O, con 22.74 y 46.23 [%at] respectivamente. Según los resultados dados por Zhu, Trépaier y Pelton, quienes estudiaron la oxidación del Nitinol, esta capa de color gris oscuro es una subcapa de TiO_2 formada como producto de corrosión [11], concuerda con los análisis EDS hechas a las muestras de NiTi, y que se encuentra sobre una capa de Ni y Ti, fase rica en Ni como se observa en el espectro 3 (capa de color claro). La oxidación del Nitinol fue:



CONCLUSIONES

- El Nitinol mostró buena biocompatibilidad para su uso en ortodoncia, sin embargo para pacientes alérgicos al níquel, puede afectar la mucosa oral. Es imprescindible reelaborar una historia médico odontológica en donde se evalúe la hipersensibilidad frente a los metales de los pacientes portadores de aditamentos metálicos en cavidad bucal.
- El Nitinol tiene tendencia a formar rápidamente la capa de óxido de TiO_2 sobre su superficie, ya que la transferencia de carga del metal hacia el electrolito es casi nula, evidenciado en los diagramas de Bode. Es por dicha capa que el material presenta alta resistencia a la polarización del orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Sin embargo es susceptible a la corrosión localizada, corrosión por picado y por ende a la liberación iónica en el medio fisiológico, evidenciado por la absorción atómica y por la microscopía de barrido electrónico.
- La densidad de corriente de corrosión por picado está directamente relacionada con la velocidad de corrosión en términos de penetración y ésta a su vez con la concentración de iones Ni^{++} liberados en el electrolito.
- Se debe tener en cuenta que la concentración de la alícuota puede verse influida por varios factores, como el producto de solubilidad de ciertos compuestos metálicos precipitados durante el ensayo de transformación disolución.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, por el cofinanciamiento del proyecto. Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, al Ingeniero Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros y al Ingeniero M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán.

BIBLIOGRAFÍAS

[1] CRISTOFERONI, V. Arcos de Níquel-Titanio: Materiales y Biocompatibilidad. (Primera Parte) Universidad Nacional de Rosario. Argentina.

[2] MARECI, D. NEMTO, Gh. AELENEI, N and BOCANU, C. (2005). The Electrochemical Behaviour of various Non-Precious Ni and Co Based Alloys in Artificial Saliva. *European Cells and Materials*, vol. 10, pp. 1-7.

[3] PEÑA, D. ESTUPIÑAN, H. (2005). Evaluación de la Corrosión de espumas de Ti desarrolladas para fines biomédicos.

[4] ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

[5] JONES, D. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition; Prentice Hall; United States 1996, *Electrochemical Kinetics of Corrosion*; p. 75-89.

[6] Software libre para simulación de circuitos y cálculo de impedancias. Zplot y Zview™ para Windows. Solartron Analytical: <http://www.iccontrol.com>.

[7] COTTIS, R. TURGOOSE, S. *Electrochemical Impedance and Noise*. Nace International; 1999. p. 46.

[8] MICHIARDI, A. (2005). Nuevo Tratamiento de Oxidación en aleaciones de NiTi para Aplicaciones Biomédicas. Caracterización Superficial y Respuesta Biológica in Vitro. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Cataluña.

[9] VENUGOPALAN, R. Trépanier, C. (2000). Assessing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasive device design. Department of Biomedical Engineering, University of Alabama at Birmingham *Min Invas Ther & Allied Technol*: 9(2) 67-64.

[10] JAMES, C. SETCOS, Amir. BABAEI-MAHANI, Lucy. DI SILVIO, Ivar A. MJÖR, N. (2006). The safety of nickel containing dental alloys. *Dental Materials* 22, pp 1163–1168

[11] ZHU, L. TRÉPAINIER, C. PELTON, A. Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance. Submitted to ASM Materials & Processes for Medical Devices Conference 2003.