

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS CON ALTO CONTENIDO DE NITROGENO RECUBIERTOS CON HIDROXIAPATITA POR ASPERSIÓN POR PLASMA

RESUMEN

En este estudio fue evaluada la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos conteniendo nitrógeno, ASTM-F1586 y Böhler-P558, recubiertos con hidroxiapatita por aspersión por plasma. Las capas fueron caracterizadas por MEB y DRX. Fue analizada la resistencia a la corrosión usando ensayos de potencial de circuito abierto y polarización cíclica en solución Ringer a 37°C. Las capas presentan una estructura porosa. En los ensayos electroquímicos se mostró la mejora en la resistencia por la presencia del nitrógeno y la influencia de la porosidad de las capas en la disminución de la resistencia a la corrosión.

PALABRAS CLAVES: Acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno, recubrimientos de hidroxiapatita, corrosión, implantes

ABSTRACT

In this study was evaluated the corrosion resistance of nitrogen austenitic stainless steel, ASTM-F1586 and Böhler-P558, plasma-sprayed hydroxyapatite coating. The layers were characterized by SEM and DRX. The corrosion resistance was evaluated using tests of potential open circuit and cyclical polarization in Ringer solution to 37°C. The layers present lamellar morphology and pores. In the electrochemical tests was observed that the resistance was improved due to the presence of nitrogen and the influence of the layers porosity in the diminution of the corrosion resistance.

KEYWORDS: High nitrogen stainless steel, hydroxyapatite coating, corrosion, implants.

CLAUDIA PATRICIA OSSA OROZCO

Ingeniera Mecánica, Ph.D.
Profesora del Programa de Bioingeniería
Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia
cpossa@udea.edu.co

ANDRÉ TSCHIPTSCHIN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Doctor del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo
antschip@usp.br

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables con alto contenido de nitrógeno han sido desarrollados para ser utilizados en implantes quirúrgicos permanentes, sustituyendo otros metales mas costosos, como las aleaciones de titanio y cromo-cobalto-molibdeno. El nitrógeno cuando se encuentra en solución sólida proporciona mejora de las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [1]; no obstante estos materiales son biotolerables y no establecen enlaces químicos con los tejidos cuando son implantados [2].

La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es un fosfato de calcio y el principal componente del mineral óseo, tiene la capacidad de unirse químicamente con el tejido, lo que la torna un material bioactivo [3]. Por otro lado, la hidroxiapatita tiene baja resistencia a la tracción, por lo que debe ser usada en regiones sometidas a bajas tensiones mecánicas [4].

En la actualidad el uso de metales (materiales biotolerables) recubiertos con hidroxiapatita HA (material bioactivo), abre la posibilidad de obtener un implante con buenas propiedades mecánicas y biocompatibilidad [3]. Yoshimoto [5], estudio implantes

de titanio recubiertos con hidroxiapatita, mostrando que la superficie de las capas por presentar una superficie de mayor rugosidad, tienen una mayor interacción entre el hueso y el implante, que aquellos donde el contacto se da entre el hueso y el metal. Se puede decir que la superficie del revestimiento actúa como un molde, encima del cual el tejido crece [6]. Existen pocos estudios de recubrimientos de hidroxiapatita [7-9] sobre acero inoxidable, siendo una solución de bajo costo para mejorar la oseointegración del implante metálico.

El objetivo de este trabajo es estudiar la resistencia a la corrosión de dos aceros inoxidables austeníticos con alto contenido de nitrógeno, con y sin recubrimiento de hidroxiapatita. Evaluando el efecto del nitrógeno y de las características de las capas aplicadas, sobre la resistencia a la corrosión de los aceros, analizando la posibilidad de su utilización para la fabricación de implantes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los aceros inoxidables usados como sustratos fueron el ASTM F1586 y el Böhler P558, cuya composición química es mostrada en la Tabla 1. El acero Böhler P558

que prácticamente no contiene níquel, fue desarrollado luego de reportes sobre alergias y reacciones inflamatorias en la piel y en las membranas mucosas causadas por el níquel [10].

ELEMENTO	ASTM F1586	Böhler P558
%Cr	21.06	16.70
%Mn	3.62	9.90
%Mo	2.44	3.30
%N	0.37	0.48
%C	0.017	0.18
%Si	0.16	0.40
%Ni	10.60	0.014
%Nb	0.42	--

Tabla 1. Composiciones químicas de los materiales en estudio.

Para la aplicación de los recubrimientos de hidroxiapatita fue usado polvo comercial de marca Steach chemical, con un tamaño medio de partícula de 8.5 μm y un área superficial de 65.42 g/m^2 . Los recubrimientos fueron aplicados con la técnica de aspersión por plasma, utilizando el equipo marca Metco 4MP de operación manual. El cual permaneció en una cámara ventilada, para mantener el ambiente limpio y evitar el calentamiento excesivo de las muestras, que alcanzaban una temperatura máxima de 250 $^{\circ}\text{C}$, medida con pirómetro óptico (Raytek minitemp). Las muestras fueron lavadas y sometidas a un chorro de alumina (Al_2O_3), luego fueron lavadas en ultrasonido con acetona. Los parámetros usados en la aplicación de los revestimientos de hidroxiapatita, son mostrados en la Tabla 2.

PARÁMETROS DE APLICACIÓN	VALOR
Tensión	60 V
Corriente	400 A
Distancia de proyección	100 mm
Gas primario	Hidrógeno
Relación Argón/Hidrogeno	15/80

Tabla 2. Parámetros utilizados en la aplicación de los revestimientos de hidroxiapatita.

Para la caracterización de la estructura de los recubrimientos de HA, fue usada microscopia electrónica de barrido (MEB) en el equipo Philips XL30TMP. En la identificación de las fases presentes en el recubrimiento fue usada difracción de rayos X con tubo $\text{CuK}\alpha$ en el equipo Philips MPD 1880.

Para cuantificar la porosidad de las capas de hidroxiapatita, fueron utilizadas 10 microfotografías (MEB) de áreas diferentes pertenecientes a las secciones transversales de las capas en cada acero. Se colorearon los poros y la capa diferentemente y, entonces, un software de análisis de imagen fue utilizado para determinar la proporción de poros en el recubrimiento.

La resistencia a la corrosión fue evaluada para los sustratos con y sin recubrimiento en solución Ringer a

37 $^{\circ}\text{C}$; usando un potenciostato PAR 273, con electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y como contra electrodo un alambre de platino. Fue evaluado el potencial de corrosión, utilizando ensayos de potencial de circuito abierto, por un periodo de 15 horas. Además fue determinado el potencial de picadura, mediante ensayos de polarización cíclica con una velocidad de barrido de 1 mV/s . En ambos tipos de ensayos, las muestras fueron lavadas y secas en aire caliente antes de los ensayos. Cada ensayo se realizó 5 veces.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las capas de hidroxiapatita

En la Figura 1 se puede observar la morfología de la sección transversal de las capas de hidroxiapatita, puede notarse la gran cantidad de poros presentes en los recubrimientos y como la capa quedo continua sobre toda la superficie de ambos sustratos. Las capas aplicadas presentan una estructura similar a la de los revestimientos depositados sobre otros sustratos metálicos, como el titanio y las aleaciones cromo cobalto.

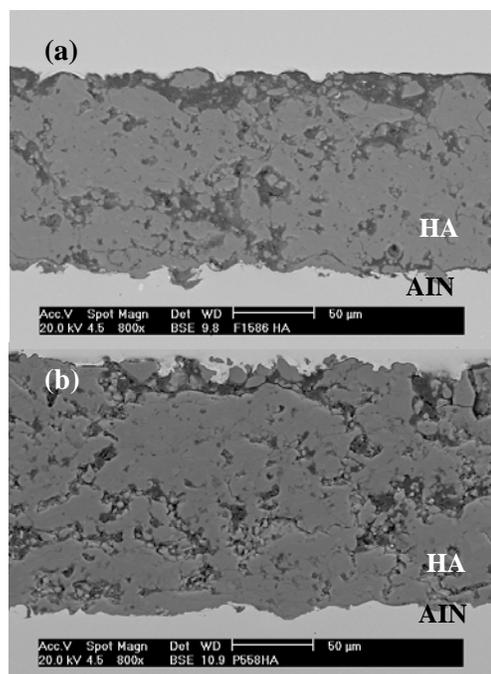


Figura 1. Sección transversal de las capas de hidroxiapatita HA depositadas sobre los aceros inoxidables austeníticos AIN (a) ASTM F1586 y (b) Böhler P558.

En la Figura 2, son mostrados los poros presentes en las capas de hidroxiapatita sobre el acero ASTM F1586, que es representativa para ambos materiales. El tamaño de los poros oscila entre 5 y 10 μm de diámetro, se determinó una porosidad de $(32 \pm 6) \%$, valor que no varió con el tipo de acero. Como los poros tienen diámetros menores que 50 μm [11] no posibilitan el crecimiento celular en su interior, y la posible oseointegración ocurrirá en la

superficie debido a la rugosidad del recubrimiento en contacto con el hueso y a las propiedades de bioactividad de la hidroxiapatita, que forma uniones químicas con el tejido.

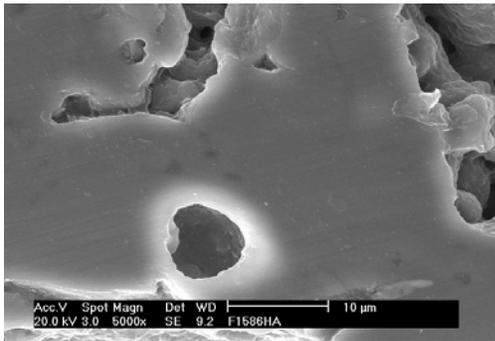


Figura 2. Poros presentes en las capas de hidroxiapatita sobre el acero inoxidable austenítico ASTM F1586.

Debido al hecho de que los recubrimientos por aspersión por plasma, se forman por el sucesivo impacto de las partículas fundidas sobre el sustrato, las partículas se achatan formando lamelas con un espesor de pocas micras, no siendo posible obtener capas totalmente densas, por tanto, hay espacios (poros) entre las partículas. Esos poros pueden ser tanto cavidades aisladas como interconectadas. Park y colaboradores [6], observaron en capas de hidroxiapatita depositadas sobre titanio por aspersión por plasma con 400 A, que existía una red de poros interconectados formando canales. Mostrando que el recubrimiento permite la interacción del medio fisiológico con el sustrato metálico, permitiendo una posible liberación de iones. Ese fenómeno, también sucede en las capas aplicadas sobre aceros inoxidables con alto contenido de nitrógeno, como será mostrado en el ítem referente a los ensayos de corrosión electroquímica.

Los recubrimientos de hidroxiapatita por aspersión por plasma solidifican con tasas mayores de 100 Ks^{-1} [12], en estas condiciones no es posible obtener solo hidroxiapatita, obteniendo también otras fases luego de la aplicación, además por la alta conductividad térmica del acero el resfriamiento es más rápido, favoreciendo la formación de fases amorfas [6], por lo que se debe realizar un tratamiento térmico a 600 °C para aumentar la cristalinidad de los recubrimientos [12]. Los difractogramas de los recubrimientos de hidroxiapatita tratados térmicamente son mostrados en la Figura 3, donde se observa la presencia de β TCP (beta fosfato tricalcico), α TCP (alfa fosfato tricalcico) y CaO (óxido de calcio) en cantidades pequeñas. Para que esas fases sean eliminadas, es necesario realizar un tratamiento térmico a temperaturas de hasta 1350 °C , lo que puede deteriorar las propiedades del sustrato. Luego del tratamiento térmico la hidroxiapatita presenta alto grado de cristalinidad, mostrando picos intensos y bien definidos, similares a los observados para el polvo utilizado como material base para la aplicación de los

recubrimientos.

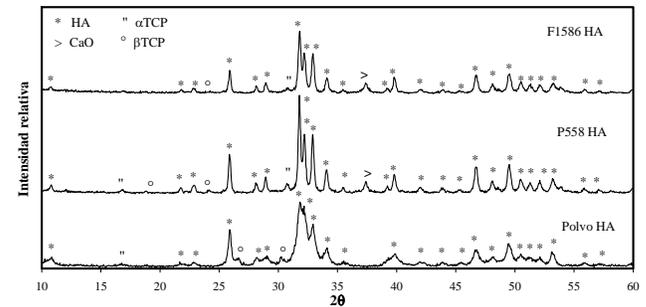


Figura 3. Difractograma del polvo y de los recubrimientos de hidroxiapatita sobre los aceros inoxidables austeníticos.

3.2 Resistencia a la corrosión

3.2.1 Potencial de corrosión con el tiempo

Las curvas de potencial en circuito abierto, brindan información sobre el comportamiento electroquímico de un material a lo largo del tiempo. Las curvas para los aceros ASTM F1586 y el acero Böhler P558 recubiertos o no con hidroxiapatita, son presentadas en las Figuras 4 y 5, respectivamente.

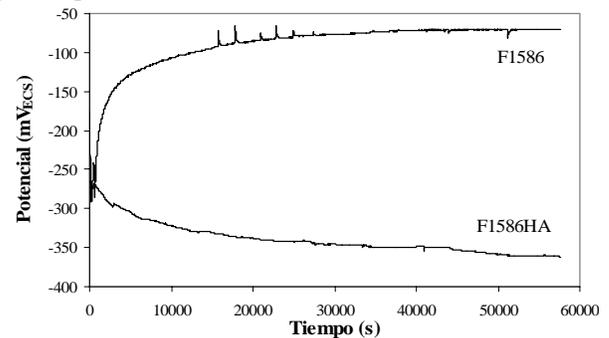


Figura 4. Variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión en solución Ringer a 37 °C hasta 15 horas, para el acero ASTM F1586 con y sin recubrimiento de hidroxiapatita.

Para ambos aceros sin recubrimiento, la tendencia del potencial de corrosión es aumentar con el tiempo, hasta alcanzar un valor de estabilización en aproximadamente $-70 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para el acero ASTM F1586 y en $-85 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para el acero Böhler P558. El aumento del potencial es un indicador de la formación de una capa pasiva sobre la superficie del material, la cual protege contra la corrosión.

La curva para el acero ASTM F1586 recubierto, muestra una disminución del potencial para valores más activos, hasta lograr la estabilidad $-350 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para un tiempo de aproximadamente $50000 \text{ s} \approx 14 \text{ h}$. El acero Böhler P558 recubierto, a pesar de presentar un aumento del potencial para valores nobles en los primeros 15000 s, continúa mostrando valores menores que los obtenidos para el acero sin recubrimiento, alcanzado un potencial estable en $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, aproximadamente luego de 50000 s de inmersión.

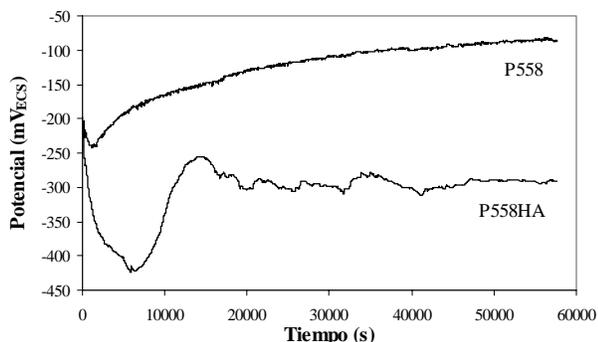


Figura 5. Variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión en solución Ringer a 37 °C hasta 15 horas, para el acero Böhler P558 con y sin recubrimiento de hidroxiapatita.

La disminución del potencial para los aceros recubiertos, se debe a la existencia de regiones anódicas en el material que causan caídas en el potencial. Los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos tienen naturaleza porosa, por tanto permiten el paso del electrolito a través de los poros, creando un camino de difusión capaz de causar la caída en el potencial [13]. Esto se debe a que los poros se convierten en locales donde se concentran los iones de cloro de la solución Ringer, que pueden generar puntos donde la corrosión comienza, en consecuencia del rompimiento de la película pasiva.

La caída en el potencial también puede ser debida a la disolución que ocurre en la superficie de la capa de hidroxiapatita [14]. Como mostrado en la Figura 3, el recubrimiento de hidroxiapatita contiene pequeñas cantidades de otros fosfatos de calcio como el α TCP y β TCP, que al estar en contacto con los fluidos del cuerpo tienen diferentes tasas de disolución, la capacidad de disolverse está ligada a la energía libre del material y a su estabilidad. La hidroxiapatita tiene una tasa menor que los otros fosfatos, por ejemplo el β TCP, es biodegradable y parcialmente reabsorbido por el cuerpo después de 6-15 semanas de implantación [11]. Durante la realización del ensayo, se pudieron presentar locales donde el recubrimiento comenzó un proceso de disolución, generando poros en el material y el posterior contacto de la solución SBF con el material en un área pequeña, aumentando el pH local y causando corrosión.

3.2.2 Resistencia a la corrosión por picadura

Los resultados del ensayo de polarización cíclica en solución Ringer de los aceros ASTM F1586 y Böhler P558, recubiertos o no con hidroxiapatita, son mostradas en la Figura 6 y 7. Fueron realizadas cinco curvas para cada material, observándose buena reproducibilidad entre los ensayos.

Las curvas para los materiales descubiertos muestran un comportamiento típico de materiales pasivos, no se observan fluctuaciones en la densidad de corriente, lo que muestra la estabilidad de la película pasiva formada en la superficie de los materiales. En los aceros no fue

determinado potencial de picadura E_p , debido al hecho de que la reacción de reducción de oxígeno comienza, entonces las curvas se sobreponen, por lo tanto la liberación de oxígeno puede estar enmascarando los resultados. Esos aceros tampoco presentan potencial de repasivación, debido al hecho de que no hubo formación de picaduras en los materiales. Es importante anotar que los valores típicos de resistencia a la corrosión por picadura para el acero ASTM F138, usado normalmente en implantes quirúrgicos, son del orden de 500 mV_{ECS} bajo las mismas condiciones de ensayo [15]; por lo que es posible concluir que los materiales ASTM F1586 y Böhler P558, presentan un desempeño superior al de este material.

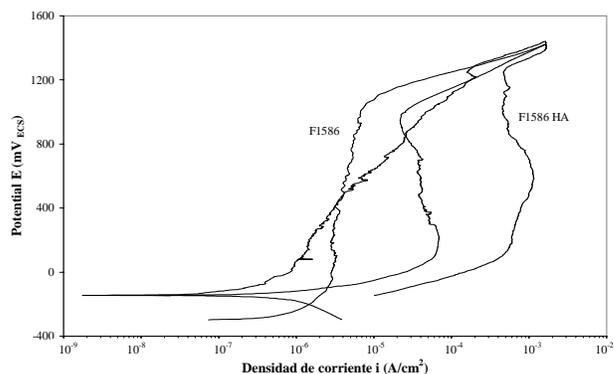


Figura 6. Curvas de polarización cíclica para el acero ASTM F1586 recubierto o no con hidroxiapatita, en solución Ringer.

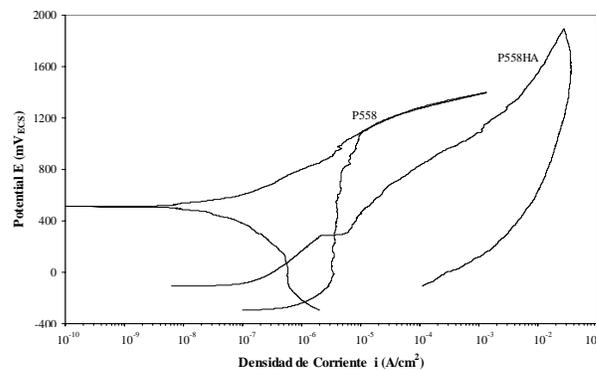


Figura 7. Curvas de polarización cíclica para el acero Böhler P558 recubierto o no con hidroxiapatita, en solución Ringer.

Las curvas de polarización cíclica para ambos aceros descubiertos son muy próximas, sin embargo hay una diferencia en el trecho de reversión: la curva de polarización del ASTM F1586 presenta un área de histéresis bien mayor, lo que puede indicar la aparición de pequeñas picaduras, no obstante la superficie de ese acero fue observada por microscopía óptica y electrónica de barrido, no siendo detectadas picaduras luego de la polarización de la muestra.

La presencia de molibdeno y nitrógeno en los aceros ASTM F1586 y Böhler P558 trae mejoras apreciables en su resistencia a la corrosión. Esos elementos interactúan

tanto en la capa pasiva del material como en las regiones próximas a esta, teniendo un efecto importante en la pasividad de los aceros [16-17]. Una de las hipótesis más aceptada para explicar como el nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión, sugiere que la formación de amonio en la interfase óxido/metál, debido a la presencia de N, aumenta el pH local, disminuyendo el efecto del medio agresivo y aumentando la estabilidad del Mo, beneficiando, por lo tanto, la pasivación [18]. Los dos aceros estudiados tienen aproximadamente la misma cantidad de molibdeno, pero existe una pequeña diferencia en la cantidad de nitrógeno que poseen; lo que puede generar las diferencias en comportamiento entre ambos materiales.

El acero Böhler P556 que a pesar de contener 0,16% C, presenta el mejor comportamiento en los ensayos de polarización cíclica, con relación al acero ASTM F1586. Posiblemente su mejor desempeño se deba a la sinergia del carbono y el nitrógeno en la ordenación de la solución sólida. De hecho fue propuesto [19] un nuevo índice MARC (ecuación 1), para la evaluación de la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables en sustitución del conocido PRE *Pitting Corrosion Equivalent*, que considera el efecto benéfico del carbono asociado al nitrógeno. El MARC *Measure of Alloying for Resistance to Corrosion* es un índice para evaluar los materiales en términos de su temperatura crítica de corrosión por picadura y de la temperatura crítica de corrosión por hendidura; valores que han sido utilizados para clasificar cualitativamente los materiales. Los aceros inoxidables austeníticos tienen el contenido de carbono reducido, con el objetivo de inhibir la tendencia a la formación de precipitados, que tornen el material susceptible a la corrosión intergranular. Sin embargo, ensayos de polarización cíclica en agua de mar, realizados en un acero inoxidable austenítico con 17Cr-18Mn-3Ni y diferentes porcentajes de nitrógeno y carbono, mostraron que hay un aumento del potencial de picadura con el aumento del contenido de carbono [20], sugiriendo una influencia positiva del carbono en la resistencia a la corrosión en ambientes conteniendo cloruros. Los índices MARC y PRE varían en función de la composición química del material, ecuaciones 1 y 2, respectivamente. En el cálculo del PRE, para los aceros inoxidables sin níquel, como es el caso del acero Böhler P558, se utiliza $X=20$ [10], y para los aceros inoxidables austeníticos en general se usa $X=16$ [18].

$$\text{MARC} = \%Cr + 3.3\%Mo + 20\%C + 20\%N - 0.5\%Mn - 0.25\%Ni \quad (1)$$

$$\text{PRE} = \%Cr + 3.3 \%Mo + X \%N \quad (2)$$

Los valores de PRE y MARC calculados, se encuentran en la Tabla 3. Los resultados obtenidos concuerdan con los ensayos de polarización cíclica, el acero Böhler P558 que presenta un mejor comportamiento, tiene valores más altos de PRE y MARC.

MATERIAL	PRE	MARC
ASTM F1586	35.03	37.19
Böhler P558	37.19	60.09

Tabla 3. Índices PRE y MARC para los materiales en estudio.

Cuando los aceros están recubiertos con hidroxiapatita, los materiales cambiaron su comportamiento electroquímico, aumentando las densidades de corriente hasta valores de 10^{-2} A/cm², lo que corresponde a densidades donde puede suceder formación de picaduras en la superficie. En relación al potencial de picadura, los dos aceros muestran un comportamiento similar al de las muestras sin recubrimiento. Las curvas no presentan potencial de repasivación E_{rp} , que es aquel potencial donde la curva descendiente cruza la curva ascendiente, obtenida en el barrido inicial, en la dirección anódica. Mostrando que ambos materiales recubiertos no repasivan luego de la formación de picaduras.

La hidroxiapatita depositada sobre los aceros presenta poros donde el pH disminuye, causando un aumento en la concentración de la solución, quebrando la película pasiva e incrementando la densidad de corriente. La falla en la película pasiva se evidencia en la ausencia de potencial de repasivación luego de la formación de la picadura. En los poros la cantidad de oxígeno es menor que en la superficie del material, inhibiendo también la formación de la película pasiva [21]. Sin embargo, a pesar de que no se presenta repasivación de los materiales, la capa de hidroxiapatita no disminuye el potencial de picadura de los aceros ASTM F1586 y Böhler P558, propiedad fundamental para un buen comportamiento de los materiales usados en implantes.

Otro valor importante es la tasa de corrosión i_{corr} , que puede ser determinada a partir de la extrapolación de las curvas de polarización en la región catódica. Para los aceros con y sin recubrimiento, i_{corr} es menor que 10^{-7} A/cm², densidad de corriente típica de comportamiento pasivo que corresponde a una tasa de corrosión despreciable, que no afecta el funcionamiento de los tejidos del cuerpo. Para densidades de corriente menores de 1 mA/m² (10^{-7} A/cm²), no existen efectos conocidos sobre el cuerpo humano, siendo que las densidades de corriente interiores de la mayoría de los órganos del cuerpo están en esa gama [22].

4. CONCLUSIONES

Las características morfológicas de los recubrimientos sobre los aceros inoxidables austeníticos con nitrógeno, son similares a las obtenidas sobre otros sustratos metálicos. Presentan aproximadamente 32% de porosidad y un tamaño de poro entre 5 - 10 μm .

En los ensayos de polarización cíclica en solución Ringer a 37 °C, los aceros inoxidables con nitrógeno ASTM F1586 y Böhler P558, presentan densidades de corriente

típicas de comportamiento pasivo. No mostraron potencial de picadura, debido a la presencia de nitrógeno en su composición química.

Cuando los aceros ASTM F1586 y Böhler P558 son recubiertos con hidroxiapatita por el método de aspersión por plasma y son evaluados electroquímicamente, los materiales cambian su comportamiento, aumentando las densidades de corriente, debido a la presencia de poros que actúan como de regiones anódicas en el material.

El acero Böhler P558 presentó mejor resistencia a la corrosión, debido posiblemente a la sinergia del carbono y el nitrógeno presentes en su composición química.

6. AGRADECIMIENTOS

A FAPESP por el apoyo financiero Proceso 01/12841-2.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. High Nitrogen Steels. Structure, properties, manufacture, applications. Editorial Springer. Alemanha. 1999.
- [2] PARK, J. B. Biomaterials science and engineering. Ed. Plenum Press. USA, 1984.
- [3] DUCHEYNE, P.; QIU, Q. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. Biomaterials, 20, p. 2287-2303, 1999.
- [4] HENCH L. L.; WILSON J. An introduction to bioceramics. Editorial World Scientific Singapore. 1993.
- [5] YOSHIMOTO, M. Estudo da biocompatibilidade de diferentes revestimentos de implantes de titânio empregando microscopia de luz em coelho (*Oryctolagus cuniculus*). Dissertação de Mestrado. ICB-USP, São Paulo, Brasil. 2000.
- [6] PARK, E.; CONDRATE SR, R. A.; HOELZER, D. T. Interfacial characterization of plasma-sprayed coated calcium phosphate on Ti-6Al-4V. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, p. 643-649, 1998.
- [7] MEROLLI, A.; MORONI, A.; FALDINI, C.; TRANQUILLI, P. L.; GIANNINI, S. Histomorphological study of bone response to hydroxyapatite coating on stainless steel. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 14, p. 327-333, 2003.
- [8] OH, K. T.; PARK, Y. S. Plasma-sprayed coating of hydroxyapatite on super austenitic stainless steels. Surface and Coatings Technology, 110, p. 4-12, 1998.
- [9] SUN L.; BERNDT C. C.; KHOR K. A.; CHEANG H. N.; GROSS K. A. Surface characteristics and dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. Journal Biomedical Material Research, 62, p. 228-236, 2002.
- [10] UGGOWITZER, P.T.; MAGDOWSKI, R.; SPEIDEL, M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. ISIJ International, vol. 36, No 7. p. 901-908, 1996.
- [11] SUN, L.; BERNDT, C.; GROSS, K. A; KUCUK, A. Materials fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review. Journal of biomedical materials research (application biomaterials), 58, p. 570-592, 2001.
- [12] McPHERSON R.; GANE N.; BASTOW T. J. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 6, p. 327-334, 1995.
- [13] SRIDHAR, T. M.; MUDALI, U. K.; Subbaiyan, M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. Corrosion Science, 45, p. 2337-235, 2003.
- [14] CHEN, C. C.; HUANG, T. H.; KAO, C.T.; DING, S. J. Electrochemical study of the in vitro degradation of plasma-sprayed hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings after heat treatment. Electrochimica Acta, 50, p.1023-1029, 2004.
- [15] OSSA, C. P. O. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão a plasma sobre aços inoxidáveis austeníticos de alto teor de nitrógeno. Tesis de Doctorado. POLI-USP, São Paulo, Brasil. 2005.
- [16] GIAMPETRI-LEBRÃO, S. M. Investigação sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico UNS S31254. POLI-USP, São Paulo, Brasil. 1998.
- [17] GRABKE, H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. ISIJ International, v 36, n 7, p. 777-786, 1996.
- [18] OLSSON, C. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. Corrosion Science, 37 (3), p. 467-479, 1995.
- [19] SPEIDEL H., SPEIDEL M. O. High nitrogen high nickel austenitic stainless steels. En: High nitrogen steels and stainless steels. Manufacturing, properties and applications.
- [20] BERNAUER, J.; SPEIDEL, M. O. Effects of carbon in high-nitrogen corrosion resistant austenitic steels. HNS 2003 – High Nitrogen Steels – Ed. Markus Speidel, Claudia Kowanda, Markus Diener, VDF – Hchsulverlag AG – Zürich, 159–167. 2003.
- [21] LAVOS-VALERETO, I. C.; COSTA, I.; WOLYNEC, S. The electrochemical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution. Journal Biomedical Material research (Applied Biomaterials), 63, p. 664-670, 2002.
- [22] NOVOEIRO, acceso en Abril de 2005. <http://www.decmmed.pt/downloads/nevoeiro/nevoeiro4.htm>