

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE DOIS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS UTILIZADOS COMO BIOMATERIAIS

Enrico J. Giordano¹, Neusa Alonso-Falleiros², Itamar Ferreira³, Oscar Balancin⁴

¹CCDM/UFSCar – Rod. Washington Luiz, km 235, CEP 13560-971 – São Carlos, SP, Brasil

²EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, CEP 05508-900, São Paulo, SP – Brasil

³FEM/UNICAMP – Departamento de Engenharia de Materiais, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CEP 13083-970, Campinas, SP – Brasil, CP: 6122

⁴UFSCar - Departamento de Engenharia de Materiais, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP 13565-905 – São Carlos, SP, Brasil

Abstract. Potentiodynamic and potentiostatic polarization measurements were conducted in 0.9% NaCl solution to investigate the localized corrosion susceptibility of two austenitic stainless steel biomaterials: a low nitrogen, according to ASTM F 138 – the metallic material most widely utilized today in orthopedic applications; and a nitrogen- and niobium-bearing stainless steel, according to ISO 5832-9, which has shown a promising potential as a substitute of the F 138 steel for more severe loading applications and longer times inside the human body. The polarization tests revealed that the ISO 5832-9 steel is more corrosion resistant than the F 138. The critical pitting potential of the ISO 5832-9 steel could not be observed in the cyclic polarization curve up to the value of potential corresponding to its transpassivity. The potentiostatic scratch test confirmed the superiority of the ISO 5832-9 steel, which heal the mechanically damaged passive film at applied potential as high as 800 mV (SCE). Scanning electron microscopy examination confirmed the presence of corrosion pits – lacelike pits – in a stable growth stage on the surface of F 138 steel and the absence of such pits in the specimens of the ISO 5832-9 steel. The higher corrosion resistance of the latter is attributed to the increased stability of the passive film and the high tendency to repassivate, which, in turn, is favored by the presence of nitrogen in interstitial solid solution in the austenite of this type of steel.

Keywords: Metallic biomaterials; Localized corrosion; ISO 5832-9.

Resumo. O presente trabalho avaliou a resistência à corrosão localizada de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos: o aço ASTM F138, material metálico atualmente mais utilizado em aplicações ortopédicas e o aço ISO 5832-9, aço com adição de nióbio e nitrogênio e que vem sendo apontado como uma alternativa para a substituição do aço F138 para aplicações mais severas de carregamento e tempo de permanência no interior do corpo humano. Os ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica e potenciostático de corrosão por risco foram utilizados para avaliar comparativamente a resistência à corrosão localizada dos dois aços. Análises por microscopia eletrônica de varredura foram conduzidas nas amostras ensaiadas para auxiliar na caracterização do ataque corrosivo verificada. Os ensaios revelaram que o aço ISO 5832-9 apresenta resistência à corrosão localizada muito superior à do aço F138. Essa propriedade é principalmente atribuída ao aumento da estabilidade do filme passivo, favorecida pela presença do nitrogênio em solução sólida intersticial na austenita do aço ISO 5832-9.

Palavras chave: Biomateriais metálicos; Corrosão localizada; ISO 5832-9

1. INTRODUÇÃO

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano é indesejável por duas principais razões: o processo de degradação pode prejudicar a integridade estrutural do implante e também os produtos liberados no processo de degradação podem culminar em reações biológicas adversas no paciente implantado. Essa degradação pode, por exemplo, ser resultado do processo de corrosão do metal do implante. A corrosão pode afetar uniformemente a superfície do implante (corrosão generalizada) ou localizadamente, afetando regiões específicas onde o fluido corpóreo fica estagnado (corrosão em frestas) ou sítios aleatórios localizados na superfície do metal (corrosão por pites). Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e de esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, podendo levar à falha estrutural prematura do implante.

Os aços inoxidáveis austeníticos devem sua resistência à corrosão a formação de um filme superficial protetor de óxido (Cr_2O_3) denominado filme passivo que, aderente à superfície do metal, inibe o processo de corrosão, mantendo a liberação de íons em níveis muito baixos. Apesar da alta resistência à corrosão generalizada, esses aços são suscetíveis à corrosão localizada, por pites ou em frestas, em meios contendo cloretos.

Por mais de dez anos, a resistência à corrosão de aços inoxidáveis vem sendo o tópico favorito dos estudos de corrosão, de forma a elucidar o papel do nitrogênio nos diferentes processos: dissolução anódica; passivação; corrosão por pites; corrosão em frestas e corrosão associada a esforços mecânicos⁽¹⁻⁹⁾. Sabe-se que pequenas quantidades de nitrogênio são suficientes para promover variações significativas de propriedades mecânicas e de corrosão. O aço ISO 5832-9 - aço inoxidável austenítico com adição de nitrogênio - vem sendo apontado como uma alternativa para a substituição do aço ASTM F138 - material metálico atualmente mais utilizado em aplicações ortopédicas - para aplicações mais severas de carregamento e tempo de permanência no interior do corpo humano, devido à combinação de elevada resistência mecânica, mesmo quando na condição recozido, associada à alta resistência a corrosão localizada⁽¹⁰⁾.

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a resistência à corrosão localizada de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos - ASTM F138 e ISO 5832-9, através de ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados neste trabalho foram os aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais - ASTM F138-97 e ISO 5832-9 - na condição recozidos a 1030°C. A tabela 1 apresenta a composição química dos aços.

Tabela 1. Composição química dos aços F138 e ISO 5832-9 (% massa).

Material	C	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Nb	Fe
ASTM F138	0,01	1,7	14,1	17,4	2,1	0,04	—	bal.
ISO 5832-9	0,02	3,6	10,6	21,1	2,4	0,37	0,42	bal.

Os ensaios realizados foram os de polarização cíclica potenciodinâmica (ASTM G61) e de corrosão por risco, inicialmente proposto por Pessal & Liu⁽¹¹⁾. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, em corpos de prova polidos e em solução aquosa de NaCl a 0,9% a $22 \pm 2^\circ\text{C}$. A aplicação do potencial e o registro da corrente de corrosão foram feitos utilizando-se um potenciostato da marca EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, modelo 273A acoplado a um microcomputador. O eletrodo de referência utilizado foi do tipo calomelano saturado e o contra eletrodo de platina. Antes do início do ensaio, os corpos de prova ficavam imersos no eletrólito por um período de uma hora, para se atingir a estabilização do potencial de circuito aberto.

Para o ensaio de polarização cíclica, a taxa de varredura de potencial foi de 0,33 mV/s (1,2 V/h). O potencial de reversão não foi estipulado, sendo que esta ocorria quando a densidade de corrente de corrosão anódica atingia o valor preestabelecido de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

O ensaio de corrosão por risco é uma forma alternativa para determinar o potencial de pite (E_c) de materiais passivos. Neste método o filme passivo é danificado mecanicamente, aqui utilizando uma ponta de alumina, enquanto um potencial é aplicado com o uso de um potenciostato, que também registra a densidade de corrente de corrosão antes, durante e depois do risco. O potencial inicial deve estar na região passiva. Se a área danificada pelo risco se repassiva após o risco, a densidade de corrente cai para valores próximos de zero. Então, o risco é repetido em um potencial mais alto (aqui foi utilizado um incremento de 20 mV SCE) até um valor de potencial onde o risco não possa ser mais repassivado e a densidade de corrente se mantém elevada ou mesmo aumenta com o tempo. Desta forma, E_c é definido como o potencial mais nobre acima do qual o filme danificado não pode ser mais repassivado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta curvas obtidas nos ensaios para os aços F138 e ISO 5832-9 em solução 0,9% NaCl a 22°C. A tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir desses ensaios. O comportamento eletroquímico apresentado pelo aço F138 foi típico de materiais que apresentam potencial crítico de pite (E_c) bem definido. Esse parâmetro define o potencial máximo acima do qual ocorre a quebra da passividade do material pela nucleação e propagação estável de um ou mais pites estáveis de corrosão, caracterizado por um aumento acentuado da densidade de corrente de corrosão, até atingir a densidade de corrente máxima estabelecida para o ensaio ($100\mu\text{A}/\text{cm}^2$), onde ocorre a inversão no sentido da varredura do potencial. Outro aspecto característico desse material, que confirma a ocorrência da corrosão por pites⁽⁸⁾, é o desenvolvimento de uma curva de histerese durante a varredura no sentido decrescente. A região da histerese caracteriza-se pelo crescimento dos pites nucleados em E_c e que não conseguiram se repassivar, mesmo para valores de potencial mais baixos que este potencial, imediatamente após a reversão no sentido de varredura. Quando a histerese se fecha, cruzando a curva desenvolvida durante a varredura no sentido crescente, é definido o potencial de proteção, E_p , abaixo do qual os pites nucleados são repassivados.

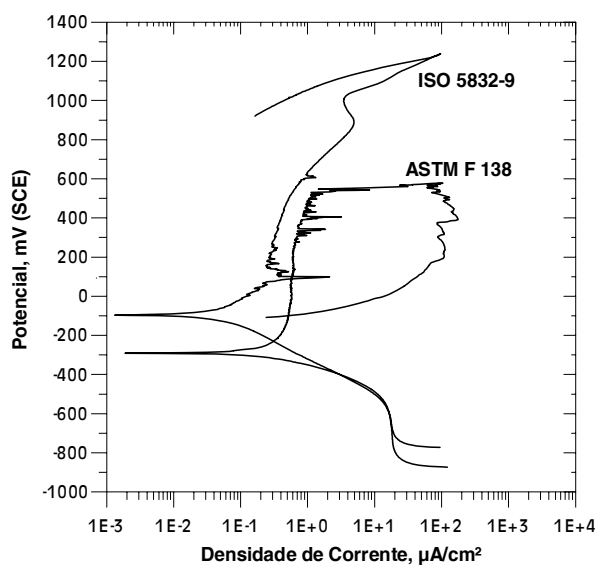
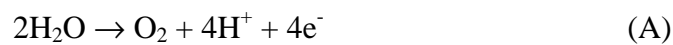


Figura 1. Curvas representativa obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução 0,9% NaCl a 22°C para os aços F138 e ISO 5832-9 solubilizados.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização cíclica para os aços F138 e ISO 5832-9.

Material	Potencial Crítico de Pite, E_c [mV SCE]	Potencial de Proteção, E_p [mV SCE]
ASTM F138	568 ± 15	-2 ± 146
ISO 5832-9	> 800 ± 0	—

O aço ISO 5832-9 apresentou um comportamento diferente, já que E_c deste material não foi atingido. Este aspecto é confirmado pela ausência de histerese durante a varredura de potencial no sentido decrescente⁽⁸⁾. Segundo Bandy & Cahoon⁽¹²⁾, o aumento na densidade de corrente observado acima de aproximadamente 1000 mV SCE deve-se à dissociação da água, segundo a reação (A). Com esse tipo de reação ocorrendo na superfície do corpo de prova, fica impossível distinguir a corrente proveniente da corrosão do metal da corrente proveniente da reação de dissociação da água. Assim, o ensaio, nessas condições, fica limitado para potenciais muito elevados.



O ensaio mostrou aço ISO 5832-9 apresenta uma resistência à corrosão por pites muito superior à do aço F138, traduzida pelos maiores valores de E_c . Este aumento é atribuído principalmente ao N em solução sólida nesse aço^(1-6,8,9,13-15), embora o aço apresente concentração de cromo sensivelmente maior.

Segundo Cahoon⁽¹⁶⁾, a resistência à corrosão em frestas de um material pode ser avaliada pela diferença entre E_c e E_p , que representa o tamanho da histerese desenvolvida durante o ensaio de polarização cíclica e a capacidade do material repassar. Frente à importância que se atribui a este parâmetro algumas considerações podem ser feitas. Segundo Rondelli⁽⁸⁾, o valor de E_p depende da dimensão do ataque por pite e, conseqüentemente, das modificações na composição química da solução dentro do pite (principalmente pH e concentração de íons agressivos). Sendo assim, quanto mais profundo for o pite, mais agressivo será o eletrólito no seu interior e maior será a dificuldade para que ocorra a repassivação desse pite. Desta forma, se somente um pite é nucleado na superfície do metal em E_c , este cresce estavelmente até que se atinja a densidade de corrente máxima preestabelecida, necessária para reverter o sentido da varredura de potencial. Até que isso ocorra, o pite tem um intervalo de tempo para propagar estavelmente, aumentando o seu tamanho. Criam-se então condições suficientemente agressivas para que esse pite não consiga se repassar logo após a inversão na varredura do potencial. Daí, a formação da histerese até um valor de potencial suficientemente baixo para que ocorra a repassivação, E_p . Por outro lado, se vários pites são nucleados em E_c , a densidade de corrente máxima para que ocorra a reversão na varredura é atingida mais rapidamente. Como conseqüência, cada um dos pites nucleados teve um intervalo de tempo menor para crescer estavelmente e se aprofundar e, como conseqüência, as condições dentro de cada pite serão menos agressivas, facilitando a sua repassivação em potenciais mais altos. Esta consideração é alicerçada pelo estudo desenvolvido por Bandy e Cahoon⁽¹²⁾, que sugere que em E_p não é uma propriedade intrínseca do material, pois seu valor varia com a quantidade de ataque localizado induzido pela polarização. Essa discussão poderia explicar a grande dispersão nos valores de potencial de proteção obtidos para o aço F138.

Um aspecto interessante que pode ser observado na região anódica da curva dos dois materiais é a presença de um "serrilhado" na região passiva. Esse aspecto caracteriza uma instabilidade passiva, onde ocorre a quebra localizada do filme passivo (nucleação de pites) e seu pronto restabelecimento (repassivação). Grabke⁽⁵⁾ define um potencial de nucleação de pites instáveis, E_r , como o potencial acima do qual pites instáveis são nucleados na superfície do metal. Pites instáveis são pites que repassivam e não crescem estavelmente. A partir daí, o autor defende que o N em solução é responsável por um maior aumento de E_c , quando comparado com E_r , sugerindo que o N promove a repassivação dos pites, causando o alargamento do intervalo entre E_c

e E_r , como também observado no presente trabalho (figura 1). Então, o efeito benéfico do N é atribuído principalmente à cinética de repassivação e não de nucleação de pites^(5,9). Grabke⁽⁵⁾ sugere também que imediatamente após a quebra localizada do filme passivo, a interação repulsiva entre o nitrogênio negativamente carregado ($N^{\delta-}$), segregado na interface metal/filme passivo, e os íons agressivos Cl^- , certamente levaram ao afastamento dos íons Cl^- , tendo em vista que o N segregado não pode ser removido rapidamente. Assim, a repulsão dos íons agressivos pode ser responsável pela pronta repassivação de pites nucleados para um largo intervalo de potencial, em aços contendo apreciável concentração de nitrogênio em solução. Segundo o mesmo autor, a pronta repassivação é ainda favorecida pelo efeito do nitrogênio na redução da acidificação pela formação de íons amônia, segundo a reação (B). Adicionalmente, alguns autores sugerem a formação de uma camada protetora na base do pite na forma de nitretos ricos em Cr e/ou Mo, inibindo o seu crescimento^(2,6).



O ensaio potenciostático de corrosão por risco confirmou que o aço ISO 5832-9 quando comparado com o aço F138 e confirmou também a alta capacidade de repassivação do aço ISO 5832-9. De acordo com os idealizadores deste ensaio⁽¹¹⁾, este ensaio permite a determinação de E_c de aços inoxidáveis austenítico em meio aquoso a partir da capacidade de repassivação do material e não a partir da capacidade deste material se manter na condição passiva, como no ensaio de polarização cíclica. Assim, o valor de E_c depende apenas da composição e estrutura do material e não de características do eletrólito, eliminando variáveis tais como taxa de varredura de potencial e acabamento superficial da amostra. Neste ensaio, após verificada a estabilidade do filme passivo por um certo período (aproximadamente 120 s) em um dado potencial, onde a densidade de corrente deve permanecer próxima de zero, o dano mecânico pelo risco é então realizado. Neste instante, a densidade de corrente de corrosão aumenta abruptamente. Quando a repassivação ocorre, a densidade de corrente deve diminuir rapidamente para valores próximos de zero. O potencial aplicado deve ainda ser mantido durante um tempo para se verificar a estabilidade do filme repassivado. A Figura 2 mostra este comportamento para o aço ISO 5832-9 para um potencial aplicado de 800 mV SCE. Por outro lado, quando a repassivação não ocorre após o risco, a densidade de corrente não estabiliza e aumenta com o tempo, como mostra a Figura 2(b) para o aço F138 para um potencial aplicado de +400 mV SCE. Assim, E_c é definido como o potencial acima do qual a repassivação da superfície danificada não ocorre. Neste ensaio, o aço F138 apresentou um valor médio de E_c de 427 ± 34 mV SCE. O aço ISO 5832-9, por outro lado, mostrou uma tendência de repassivação muito maior, com E_c acima de 800 mV SCE, que é o limite superior deste ensaio.

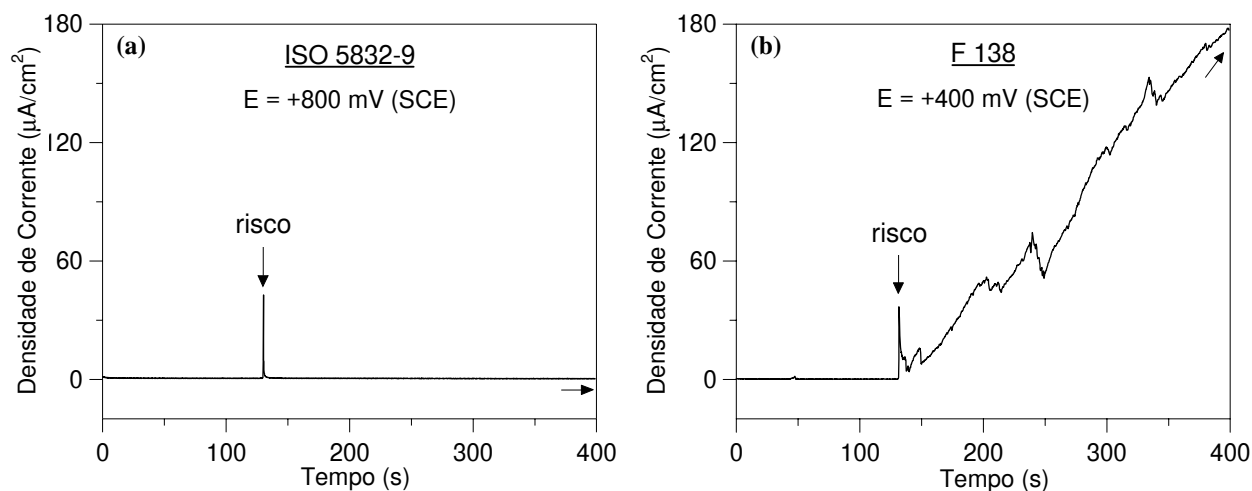


Figura 2. Comportamento eletroquímico observado no ensaio potenciostático de corrosão por risco em solução aquosa 0,9% NaCl⁽¹⁷⁾.

O aumento do valor de E_c observado neste ensaio pode também ser atribuído ao N em solução sólida no aço ISO 5832-9. Recorrendo mais uma vez ao mecanismo proposto por Grabke⁽⁵⁾, imediatamente após a quebra do filme passivo (mecanicamente neste caso), ocorre uma segregação de N negativamente carregado ($N^{\delta-}$) na superfície do metal, por dissolução anódica da superfície desprotegida. Esta segregação promove a remoção de íons agressivos Cl^- devido à interação repulsiva com espécies segregadas $N^{\delta-}$. Uma condição suficientemente adequada é criada tal que a repassivação pode ocorrer, mesmo para potenciais tão elevados como 800 mV (SCE).

As figuras 3 e 4 apresentam os resultados dos exames realizadas no MEV com o objetivo de caracterizar aspectos morfológicos relevantes dos ataques corrosivos dos aços estudados. Os exames por MEV constataram a presença de pites estáveis de corrosão nos corpos de prova do aço F138 e a ausência destes pites nos corpos de prova do aço ISO 5832-9. Esta constatação corrobora as suposições já formuladas a partir do comportamento das curvas de polarização cíclica. Este aspecto contribui com a afirmação de Rondelli⁽³⁾, que defendem que a presença de histerese na curva de polarização cíclica confirma a ocorrência de corrosão por pites e a ausência da histerese exclui a possibilidade desse tipo de corrosão. Pites estáveis são responsáveis pelo desenvolvimento da histerese na curva de polarização cíclica. As dimensões destes pites favorecem o estabelecimento de uma célula oclusa e o desenvolvimento de um ambiente extremamente agressivo em seu interior.

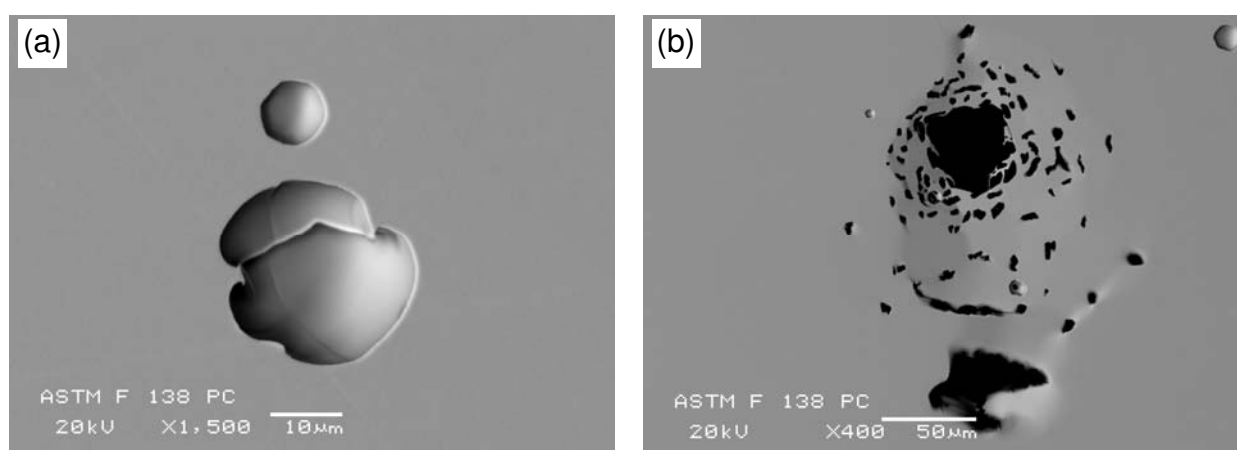


Figura 3. Análise da superfície de corpos de prova do aço F138 submetidos a ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica: (a) pite em crescimento passando do aspecto facetado para hemisférico; (b) pite em crescimento estável avançado.

Newman & Franz⁽¹⁸⁾, estudando a morfologia de pites desenvolvidos na superfície de um aço inoxidável AISI 304, observaram a formação de pites equiaxiais, limitados por contornos facetados de vários tamanhos, conforme ilustra na figura 2(a). Os autores propõem que, durante o crescimento pode ocorrer o coalescimento dos pites já existentes com outros recém nucleados ao seu redor. À medida que o potencial aumenta e a solução no interior do pite se torna mais agressiva, começa a predominar a difusão, favorecendo a formação de pites hemisféricos (figura 3(a)). Quando se atinge uma condição suficientemente agressiva dentro do pite inicia-se um processo de dissolução ativa, preferencialmente no fundo do pite, dando origem a pites mais profundos e irregulares (figura 3(b)). Pites como estes são referidos na literatura como pites com aparência de renda (*lacelike pits*).

No caso do aço ISO 5832-9, não foram encontrados pites de corrosão em estágio avançado de crescimento. Entretanto, um aspecto interessante que pôde ser observado foi à ocorrência de um ataque seletivo associado às partículas de precipitados da fase Z⁽¹⁰⁾ (figura 4). Este ataque seletivo ocorre em altos potenciais e, aparentemente, removeu grande parte dos precipitados mais finos, seja pela sua dissolução ativa ou mesmos de seu entorno, sugerindo que estes sítios são menos nobres que o restante da matriz austenítica. O ataque seletivo pode também explicar o aumento mais acentuado na densidade de corrente de corrosão em altos potenciais. Observou-se também uma degradação (trincamento) dos precipitados primários grosseiros da fase Z (figura 4b), que não foi estudado neste trabalho.

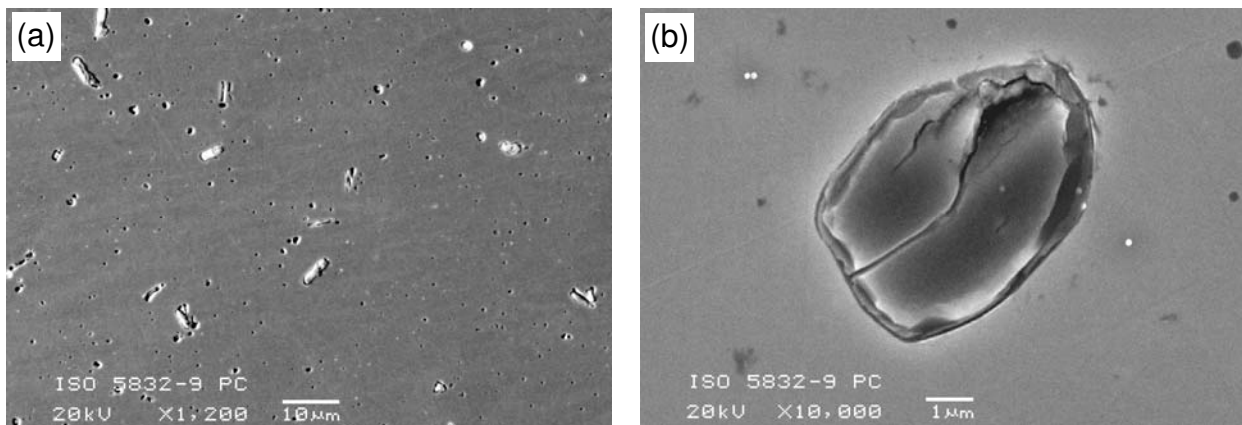


Figura 4. Análise da superfície de corpos de prova do aço ISO 5832-9 submetidos a ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica: Ataque preferencial associado a partículas de precipitados da fase Z.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica e potenciodinâmica de corrosão por risco revelaram que o aço ISO 5832-9 apresenta resistência à corrosão por pites muito superior à do aço F138. Essa propriedade é principalmente atribuída ao aumento da estabilidade do filme passivo e a alta capacidade de repassivação, favorecida pela presença do nitrogênio em solução sólida intersticial na austenita do aço ISO 5832-9.

Os exames por MEV revelaram a presença de pites estáveis na superfície dos corpos de prova do aço F138 submetidos ao ensaio de polarização cíclica e a ausências destes pites para o aço ISO 5832-9.

O ensaio de polarização cíclica também mostrou que, em altos potenciais, um ataque seletivo dos sítios de precipitados da fase Z (CrNbN), removeu a maioria das partículas refinadas, indicando que estes sítios são mais ativos que o restante da matriz austenítica e degradou as partículas primárias grosseira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Sivakumar M., Kamachi Mudali U., Rajeswari S. In Vitro Electrochemical Investigations of Advanced Stainless Steels for Applications as Orthopaedic Implants. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 3, n. 6, p. 744-753, 1994.
2. Levey P.R., van Bennekom A. A Mechanistic Study of the Effects of Nitrogen on the Corrosion Properties on Stainless Steels. *Corrosion*, v. 51, n. 12, p. 911-921, 1995.
3. Rondelli G., Vicentini B., Cigada A. Influence of Nitrogen and Manganese on Localized Corrosion Behaviour of Stainless Steels in Chloride Environments. *Materials and Corrosion*, v. 46, n.46, p. 628-632, 1995.
4. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of Alloying Nitrogen on Crevice Corrosion of Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*, v. 36, n. 7, p. 793-798, 1996.
5. Grabke H.J. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels, *ISIJ International*, v. 36, n. 7, p. 777-786, 1996.

6. Jargelius-Pettersson R.F.A. Sensitization Behaviour and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Alloyed with Nitrogen And Manganese. *ISIJ International*, v.36, n. 7, p. 818-824, 1996.
7. Kamachi Mudali U., Dayal R.K., Gnanamoorthy J.B., Rodriguez P. Relationship Between Pitting and Intergranular Corrosion of Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*, v. 36, n. 7, p. 799-806, 1996.
8. Rondelli, G., Vicentini, B., Cigada, A. Localized Corrosion Tests on Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications. *British Corrosion Journal*, v. 32, n. 3, 193-196, 1997.
9. Jargelius-Pettersson R.F.A. Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen Alloying on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels. *Corrosion Science*, v. 41, p. 1639-1664, 1999.
10. Giordani E.J., Guimarões V.A., Pinto T.B., Ferreira I. Effect of Precipitates on the Corrosion-Fatigue Crack Initiation of ISO 5832-9 Stainless Steel Biomaterials. *International Journal of Fatigue*, v. 26, p. 1129-1136, 2004.
11. Pessal N., Liu C. Determination of critical pitting potentials of stainless steels in aqueous chloride environments. *Electrochimica Acta*, v. 16, p. 987-1003, 1971.
12. Bandy R., Cahoon J.R. Effect of Composition on the Electrochemical Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Ringer's Solution. *Corrosion*, v. 33, n. 6, p. 204-208, 1977.
13. Truman J.E., Coleman M.J., Pirt K.R. Note on the Influence of Nitrogen Content on the Resistance to Pitting Corrosion of Stainless Steels. *British Corrosion Journal*, v. 12, n. 4, p. 236-238, 1977.
14. Pickering F.B. Lille, France, 1988. Some Beneficial Effect of Nitrogen in Steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NITROGEN STEELS, Proceedings ed. by Foct, J. & Hendry, A. The Institute of Metals, London, 1989, p.10-31.
15. Lim Y.S., Kim J.S., Ahn S.J., Kwon H.S., Katada Y. The influence of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316 L and 20 wt.% Mn-substituted type 316 L stainless steel. *Corrosion Science*, v.43, p.53-68, 2001.
16. Cahoon J.R., Bandyopadhyaya R., Tennese L. The Concept of Protection Potential Applied to the Corrosion of Metallic Orthopedic Implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 9, p. 259-264, 1975.
17. Giordani, E.J., Ferreira I., Balancin, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. *REM – Revista da Escola de Minas*, v. 60, n. 1, p. 55-62, 2007.
18. Newman R.C., Franz E.M. Growth and Repassivation of Single Corrosion Pits in Stainless Steel, *Corrosion*, v. 40, p. 325-330, 1984.