

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL 316L REVESTIDO COM DLC, EM SOLUÇÃO DE HANKS

R. A. Antunes; I. Costa

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Avenida Prof.

Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – 05508-900 – São Paulo – SP

E-mail: rantunes@ipen.br

RESUMO

Revestimentos tipo diamante (DLC) são utilizados em aplicações ortopédicas para melhorar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade de biomateriais metálicos. Outra vantagem é sua resistência intrínseca ao desgaste. Neste trabalho, o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L, revestido com DLC, foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. Como método de aplicação do revestimento tipo diamante utilizou-se o processo de deposição física de vapor, obtendo-se uma espessura de aproximadamente 3 μm . Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de circuito aberto. Amostras não revestidas também foram testadas para comparação dos resultados. As amostras ficaram imersas por um período de vinte e oito dias, em solução de Hanks. A superfície das amostras revestidas foi observada em um microscópio eletrônico de varredura, antes da imersão e após teste de polarização. Diagramas de Nyquist mostraram uma queda mais acentuada da resistência a corrosão das amostras revestidas com DLC em comparação às amostras sem revestimento. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram um comportamento ativo do aço revestido com DLC. Os resultados sugerem que podem ser necessárias modificações no processo de deposição para a obtenção de uma camada de DLC mais protetora.

Palavras-chave: 316L, DLC, biomateriais metálicos, corrosão

INTRODUÇÃO

Implantes cirúrgicos são normalmente feitos de três tipos de materiais: aços inoxidáveis austeníticos, ligas cobalto-cromo e titânio e suas ligas (Nielsen, 1987). A escolha desses metais é baseada em propriedades como estabilidade química e biológica e resistência mecânica (Meinert e

Wolf, 1998). O aço inoxidável 316L é bastante difundido devido a uma combinação de resistência à corrosão, facilidade de processamento, propriedades mecânicas adequadas e custo baixo (Kannan et al., 2003). Existem problemas, no entanto, de corrosão localizada, tanto por pites como em frestas, durante exposição prolongada em fluidos fisiológicos, devido à instabilidade da película passiva inerente aos aços inoxidáveis nesses ambientes (Kannan et al., 2003). A presença de cloretos nos fluidos corpóreos estimula a corrosão localizada (Gallardo et al., 2004). Alguns trabalhos associam as falhas mecânicas de implantes ortopédicos de aço inoxidável com a ocorrência desse tipo de corrosão (Sivakumar e Rajeswari, 1992; Sivakumar et al. 1995 e Sivakumar et al., 1994).

Os produtos de corrosão de implantes de aço inoxidável podem causar alterações em células e prejudicar a formação de estruturas ósseas entre tecidos humanos e o implante, além de provocar reações alérgicas, especialmente no caso do níquel (Tracana et al., 1995, Xulin et al., 1997 e Morais et al., 1998). Existe ainda o risco do desenvolvimento de tumores locais e de perda do implante por falha mecânica devido ao acúmulo de partículas desprendidas dos implantes (Walzack et al., 1998).

Diferentes técnicas de modificação de superfície podem ser utilizadas para proteger a superfície do aço inoxidável contra a corrosão e também para conferir melhores propriedades de biocompatibilidade. Entre as possibilidades estão modificação superficial por implantação de íons (Leitão et al., 1997) como nitrogênio, por exemplo e deposição de revestimentos por uma variedade de técnicas de aplicação tais como plasma-spray, deposição física de vapor, deposição química de vapor, sol-gel, deposição por laser pulsado (Souto et al., 2003, Paschoal et al., 2003, Gluszek et al., 1997, Balamurugan et al., 2003 e Zeng et al., 2000).

Revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) são caracterizados por resistência à corrosão, inércia química e resistência ao desgaste (Grill, 2003). Essas propriedades os tornam candidatos para uso como revestimentos sobre biomateriais metálicos. Existem alguns trabalhos na literatura sobre a biocompatibilidade dos filmes de DLC e seu comportamento eletroquímico, indicando uma resposta não tóxica de peças metálicas revestidas com esses filmes e também um aumento da resistência à corrosão (Sheeja et al., 2004, Cui e Li, 2000, Dowling et al., 1997 e Zeng et al., 2003).

Nesse trabalho, o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável cirúrgico 316L com revestimento de carbono tipo diamante foi avaliado em solução fisiológica de Hanks por um período de até 28 dias. Os resultados foram comparados com o aço sem revestimento. A morfologia foi observada antes da imersão em um microscópio eletrônico de varredura, tanto para o aço com revestimento como para o aço sem revestimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aço utilizado é do tipo AISI 316L e sua composição química é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável AISI 316L.

C	Si	P	S	Cr	Mn	Cu	Ni	Mo	N	Fe
0,007	0,370	0,007	0,002	17,40	1,780	0,030	13,50	2,120	0,070	Bal.

O revestimento de carbono tipo diamante (DLC) foi aplicado pelo método de deposição física de vapor, em uma câmara de vácuo. A taxa de deposição foi de 0,8 – 1,0 $\mu\text{m}/\text{hora}$. A espessura final é de aproximadamente 3 μm .

Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizado um arranjo com três eletrodos, sendo um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto, utilizando um analisador de respostas em frequências (Solartron 1255), acoplado a um potenciostato (EG&G 273A). A faixa de frequências investigada foi de 10 kHz a 10 mHz, com seis pontos por década. Os ensaios foram realizados a 37 °C. As amostras ficaram imersas por vinte e oito dias, em solução de Hanks, cuja composição é dada na tabela 2.

Tabela 2. Composição química da solução de Hanks.

Componente	Concentração (Mol/L)
NaCl	0,1369
KCl	0,0054
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0008
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0013
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,0003
KH ₂ PO ₄	0,0004
C ₆ H ₁₂ O ₆ .H ₂ O	0,0050
Fenol vermelho 1%	0,0071
pH	6,8

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 316L sem revestimento e com revestimento de DLC, após 28 dias de imersão das amostras em solução de Hanks, a 37°C, pelo método de varredura potenciodinâmica, utilizando-se um potenciostato EG&G 273A. A faixa de potenciais adotada foi de -800 mV_{ECS} até 3000 mV_{ECS} e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 da Philips para observação da condição superficial das amostras de aço 316L sem revestimento e revestida com DLC. As amostras foram observadas antes dos ensaios eletroquímicos e após 28 dias de imersão, seguidos por polarização.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o aço 316L sem revestimento são mostrados na figura 1, como diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase).

Os diagramas de Nyquist (figura 1a) indicam um comportamento altamente capacitivo durante todo o período de imersão da amostra na solução de Hanks, o que é típico de materiais passivos e com elevada resistência à corrosão.

Para um dia de imersão, os ângulos de fase do aço 316L sem revestimento (figura 1b) na faixa de frequências de 1Hz a 0,01Hz são altamente capacitivos, próximos a -80°. Duas constantes de tempo podem ser identificadas. A faixa de frequências em que elas aparecem não é muito clara, pois

não é possível separá-las, estando sobrepostas no diagrama. Entretanto, pode-se inferir o início de um ombro por volta de 10Hz. Em frequências ainda mais baixas há uma mudança de inclinação no diagrama, sugerindo a existência de uma segunda constante de tempo. Como o aço inoxidável 316L apresenta uma camada de óxido superficial protetora, é provável que o comportamento altamente capacitivo, com a superposição das duas constantes de tempo, após o primeiro dia de imersão, seja devido a uma resposta combinada do óxido superficial (ainda com poucos defeitos devido ao curto período de imersão) e a fenômenos de transferência de carga na superfície do aço 316L.

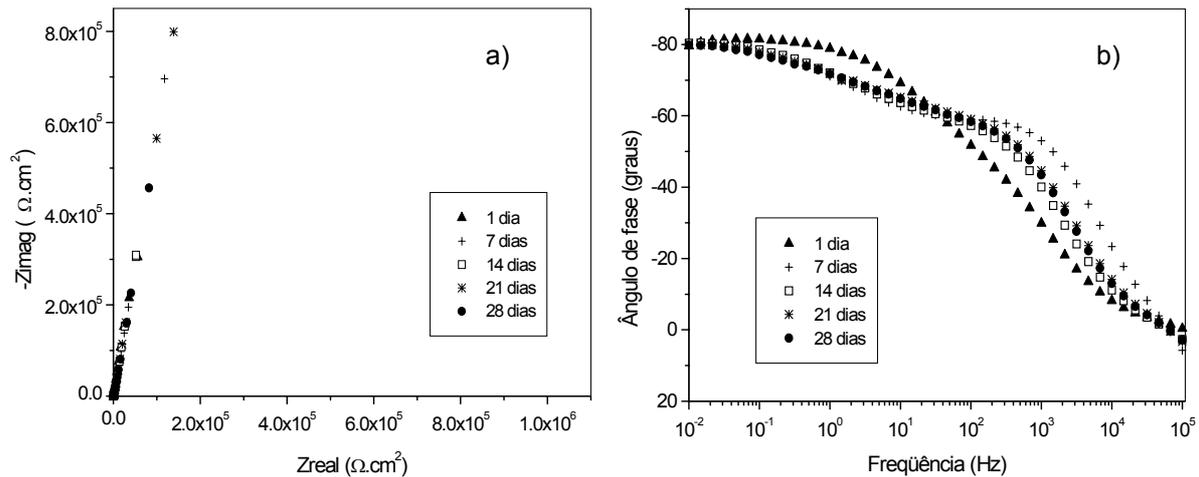


Figura 1 - Diagramas de EIE do aço 316L sem revestimento, imerso em solução de Hanks, a 37°C: a) Nyquist; b) Bode (ângulo de fase).

Após um período de 7 dias de imersão, as duas constantes de tempo estão mais claramente definidas em relação ao primeiro dia. A primeira é caracterizada por um ombro na região de médias para baixas frequências (100Hz a 0,01Hz). Em comparação com o primeiro dia de imersão, foi observado um deslocamento desta constante para frequências mais elevadas (aproximadamente 100Hz). Esta constante de tempo deve estar relacionada aos defeitos e poros do óxido superficial protetor na superfície do aço 316L. Seu deslocamento para valores mais elevados de frequência provavelmente está relacionado ao espessamento da camada de óxido do aço 316L com o aumento do período de imersão. Para períodos mais longos de imersão, o número de defeitos na camada de óxido de fato aumentou, como foi constatado por observação da superfície após imersão. Outro fator indicativo da deterioração da camada de óxido é a diminuição do valor de ângulo de fase para períodos maiores que sete dias de imersão.

A segunda constante de tempo, relativa à resposta da superfície do aço 316L na interface óxido/metal, apresenta pequena alteração entre 1 e 7 dias, notando-se o deslocamento de seu pico para frequências mais baixas. Para períodos de imersão maiores que 7 dias, a posição do pico dessa constante de tempo não varia. O valor do ângulo de fase de -80° indica a característica altamente capacitiva do aço 316L, a qual não sofreu alterações significativas até o final do ensaio (28 dias de imersão).

Na figura 2, são mostrados os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 316L recoberto com filme de carbono tipo diamante (DLC).

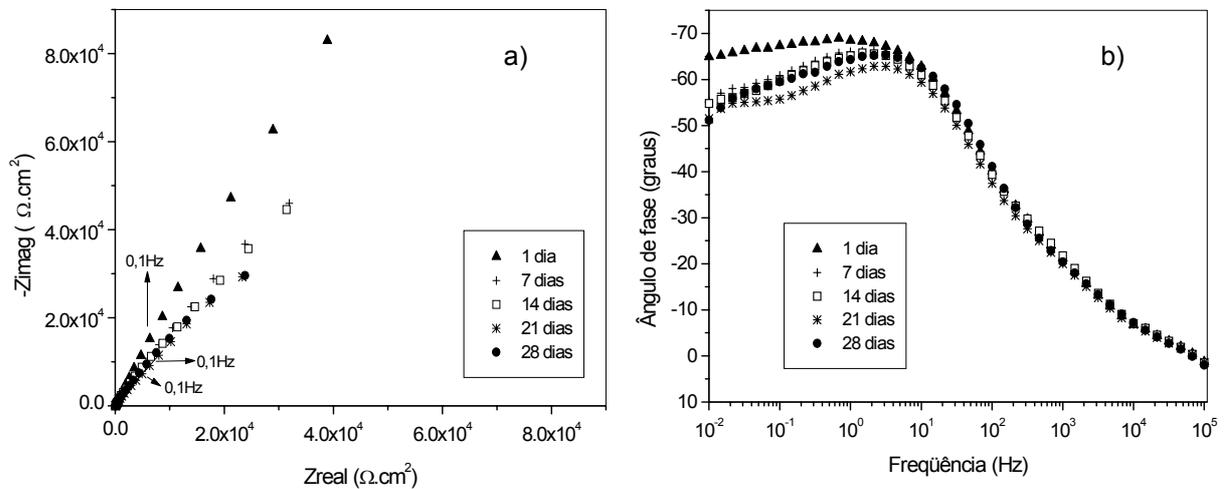


Figura 2 - Diagramas de EIE do aço 316L com revestimento DLC, imerso em solução de Hanks, a 37°C: a) Nyquist; b) Bode (ângulo de fase).

Os diagramas de Nyquist (figura 2a) são caracterizados por um arco capacitivo cujo raio diminui com o tempo de imersão, mostrando queda gradual no valor de impedância, o que sugere diminuição da capacidade protetora da camada de DLC.

Para um dia de imersão, o diagrama de ângulo de fase indica um comportamento capacitivo (figura 2b). Há duas constantes de tempo no diagrama, as quais aparecem sobrepostas, provavelmente devido a uma resposta combinada dos defeitos da camada de DLC e do substrato de aço 316L na base desses defeitos. A primeira constante é caracterizada por um ombro em 10 Hz e deve estar associada à resposta de impedância dos defeitos da camada de DLC. A segunda constante de tempo aparece como um plateau levemente decrescente na região de médias para baixas frequências, com valor de ângulo de fase entre -70° e -65° . Essa resposta deve-se provavelmente a processos de transferência de carga na interface substrato/revestimento.

Com o aumento do tempo de imersão, o valor do ângulo de fase na região de baixa frequência diminui gradualmente, até aproximadamente -50° em 28 dias, sugerindo que pode estar ocorrendo deterioração do substrato na base dos defeitos do filme de DLC, à medida que aumenta o tempo de imersão. Isso confirma a diminuição da capacidade protetora da camada de DLC indicada nos diagramas de Nyquist. O pico do ângulo de fase correspondente a esta constante de tempo não se desloca, permanecendo na faixa de frequências de 10 Hz a 0,01 Hz, porém o valor de ângulo de fase em que ele aparece diminui levemente com o aumento do tempo de imersão, sugerindo que ocorre deterioração da camada de revestimento.

A superfície do aço inoxidável 316L sem revestimento, antes e após 28 dias de imersão na solução de Hanks, a 37°C é mostrada na figura 3.

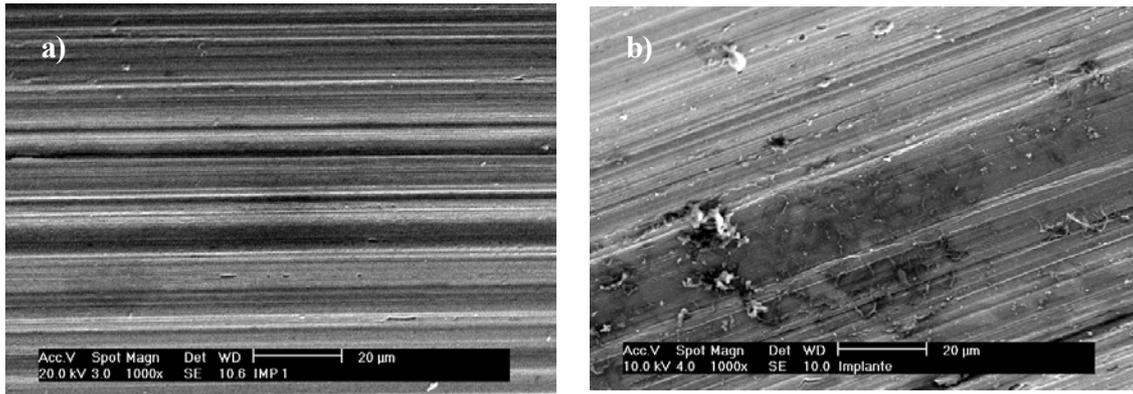


Figura 3 - a) Micrografia (aumento de 1000x) obtida por MEV da superfície do aço 316L sem revestimento, antes da imersão em solução de Hanks, a 37°C; b) Mesma amostra do item a), após 28 dias de imersão em solução de Hanks, a 37°C.

Antes da imersão, a superfície é homogênea e não são observados sinais de deterioração na superfície (figura 3a). Essa característica não se mantém após um período de 28 dias de imersão. Foram observados alguns pontos de corrosão localizada sobre a superfície da amostra, os quais devem ter sido originados pela presença de espécies agressivas na solução de Hanks, como cloretos. Essa condição superficial confirma as indicações de deterioração da camada de óxido do aço 316L conforme discutido na análise dos diagramas de ângulo de fase (figura 1b).

Na figura 4a, é mostrada uma micrografia da superfície da amostra de aço 316L recoberta com filme de carbono tipo diamante (DLC) antes da imersão em solução de Hanks. A análise por EDS da área mostrada na figura 4a pode ser vista na figura 4b. Além de carbono, a camada de DLC é rica em tungstênio, elemento adicionado para aumentar sua resistência ao desgaste.

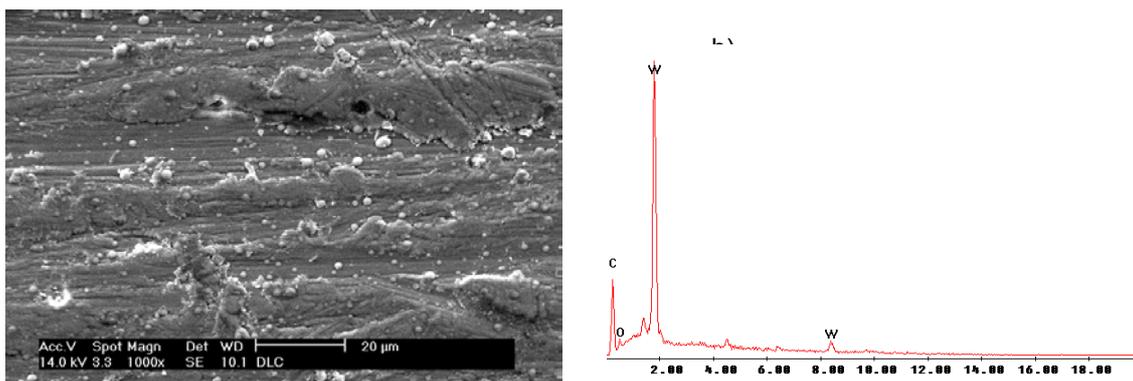


Figura 4 - a) Micrografia (aumento de 1000x) obtida por MEV da superfície do aço 316L recoberto com DLC, antes de imersão em solução de Hanks; b) Análise por EDS da área mostrada na figura a).

Observa-se que a camada de DLC não é homogênea, apresentando alguns buracos (parte superior da foto na figura 4a) e descontinuidades ao longo de toda a superfície. A diminuição da

capacidade protetora do revestimento indicada pelos diagramas de impedância (figuras 2a e 2b) deve estar relacionada ao aumento desses defeitos com o tempo de imersão.

Na figura 5, são mostrados os diagramas de impedância do aço 316L sem revestimento e com revestimento DLC, após 28 dias de imersão em solução de Hanks, a 37°.

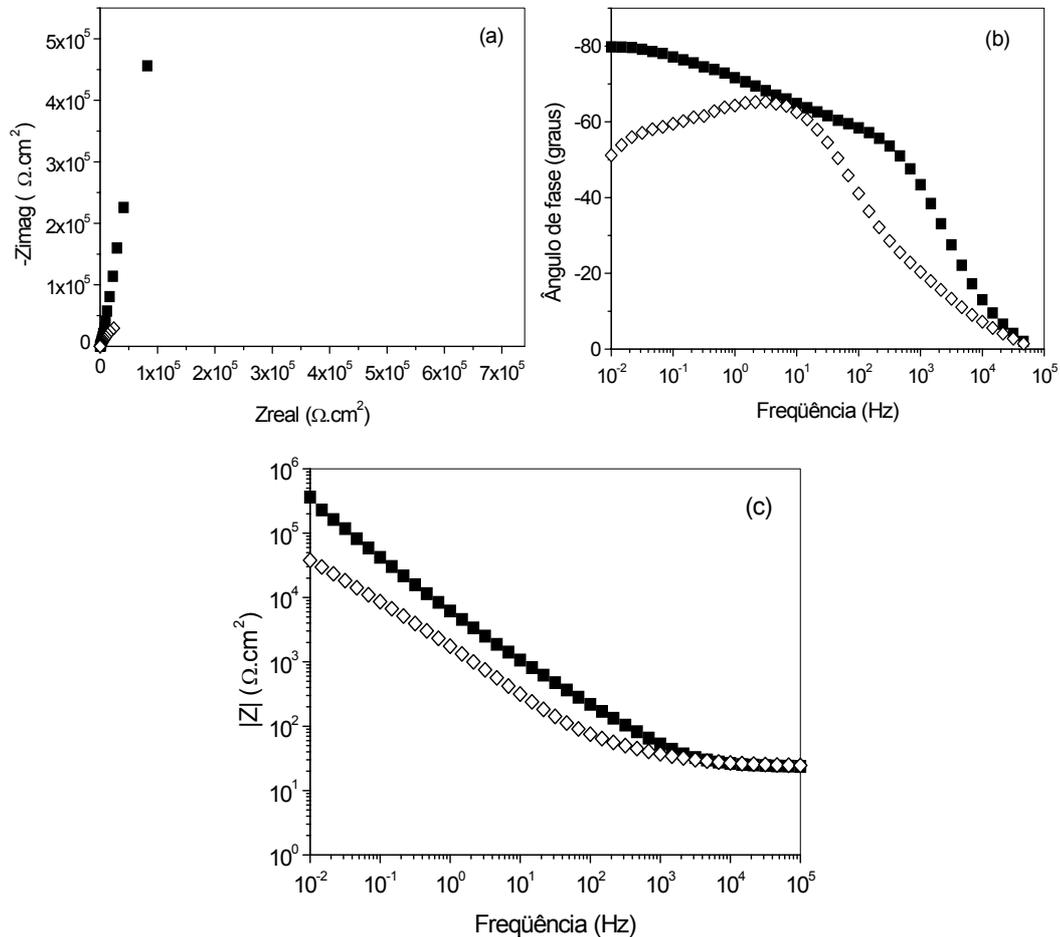


Figura 5 - Diagramas de EIE do aço 316L sem revestimento (■) e com revestimento DLC (◇), imersos por 28 dias em solução de Hanks, a 37°C: a) Nyquist; b) Bode (ângulo de fase); c) Bode (módulo de impedância).

Quando os resultados de EIE do aço sem revestimento e com revestimento DLC são comparados, é possível visualizar claramente que a presença do filme de DLC não conferiu proteção contra a corrosão do substrato metálico. Ao contrário, os resultados indicam que houve diminuição de sua resistência à corrosão, conforme pode ser nitidamente observado nos diagramas de Nyquist (figura 5a). O aço 316L sem revestimento apresentou comportamento altamente capacitivo após 28 dias de imersão. Já o aço revestido com filme de DLC tem seu diagrama caracterizado pela presença de um arco capacitivo com valores de impedância muito inferiores aos do aço sem revestimento.

Nos diagramas de ângulo de fase (figura 5b), o comportamento capacitivo do aço 316L sem revestimento é bem caracterizado pela constante de tempo em baixa frequência, com valor de ângulo

de fase na faixa de -80° . Os ângulos de fase são menos capacitivos para o aço revestido com DLC, na região de baixa frequência, com valores abaixo de -60° nas frequências mais baixas.

Os diagramas de módulo de impedância (figura 5c) também confirmam a diminuição da resistência à corrosão do aço 316L com a presença da camada de DLC. O módulo de impedância na faixa de médias para baixas frequências é cerca de uma ordem de grandeza mais alto para o aço sem revestimento. Esse comportamento não era esperado uma vez que a literatura relata o revestimento DLC como uma camada protetora, de elevada resistência à corrosão. Feng et al. (Feng et al., 2003), utilizando revestimento DLC depositado por processo PVD sobre aço inoxidável 304 verificaram um aumento significativo da resistência à corrosão do aço após aplicação do revestimento. A espessura da camada aplicada por Feng foi aproximadamente a mesma utilizada nesse trabalho ($2,5 \mu\text{m}$). Reisel et al. (Reisel et al., 2004), avaliando a resistência à corrosão de uma liga cobalto-cromo com revestimento DLC também obtiveram resultados mostrando uma diminuição acentuada dos processos corrosivos após a deposição do filme de DLC. A espessura do filme testado por Reisel foi de $2,7 \mu\text{m}$, muito próxima à utilizada nesse trabalho. Diferenças de estrutura e composição da camada de DLC podem ser responsáveis por esse comportamento discrepante em relação ao aumento de resistência à corrosão do substrato normalmente relatada na literatura.

Na figura 6, são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de aço 316L sem revestimento e com revestimento DLC, após 28 dias de imersão em solução de Hanks, a 37°C .

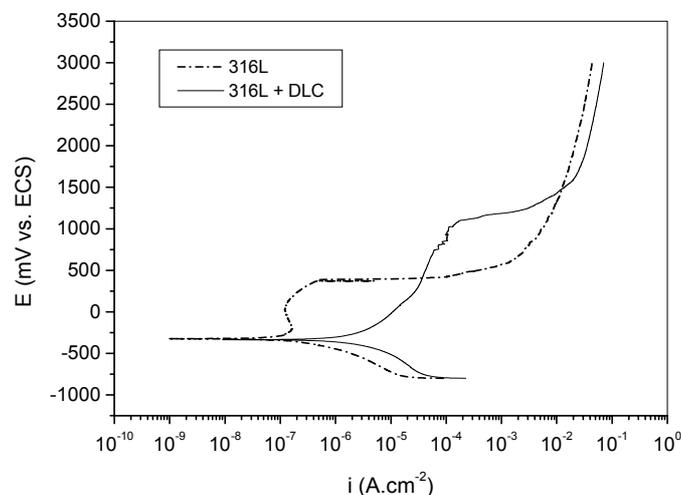


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 316L sem revestimento e com revestimento DLC, após 28 dias de imersão em solução de Hanks a 37°C .

O aço 316L sem revestimento apresenta uma região passiva na faixa de potenciais entre $-180 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até aproximadamente $+390 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Nesse potencial, há um aumento bastante acentuado da densidade de corrente, indicando a quebra da película passiva e o início da formação de pites. A

taxa de corrosão da amostra foi da ordem de $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, típica de materiais passivos e o potencial de corrosão foi de aproximadamente $-315 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

A amostra com revestimento DLC por sua vez apresenta um comportamento típico de material ativo. Sua taxa de corrosão, obtida pela extrapolação da parte catódica da curva de polarização até o potencial de corrosão, é bem mais elevada do que a do aço sem revestimento ($5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ contra $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o aço 316L sem revestimento). O aumento acentuado da densidade de corrente na região de potencial por volta de $+1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ pode estar relacionado à reação de evolução de oxigênio do sistema e não à quebra de película passiva.

Micrografias da superfície do aço 316L com revestimento DLC, após polarização são mostradas na figura 7.

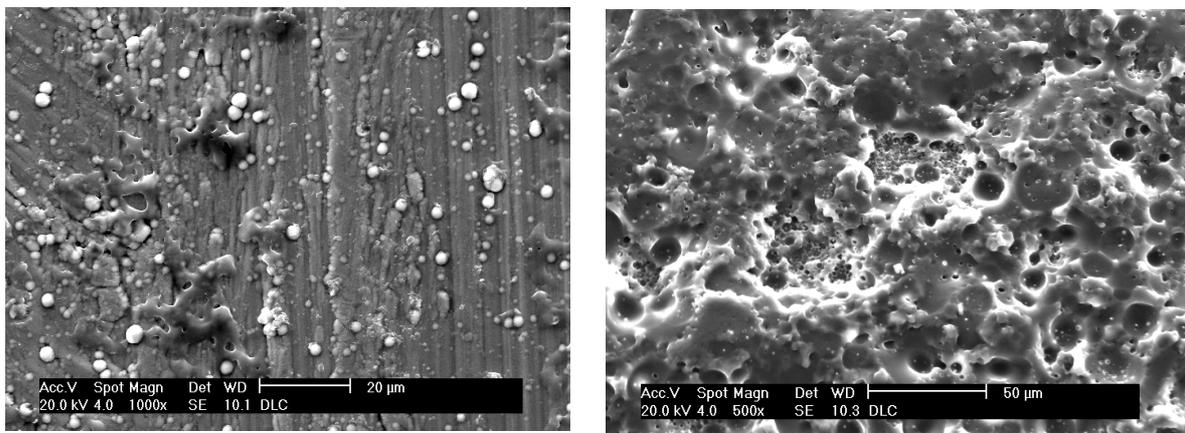


Figura 7 – a) Micrografia (aumento de 1000x) obtida por MEV da superfície do aço 316L recoberto com DLC, após 28 dias de imersão em solução de Hanks; b) Outra região da superfície com maior quantidade de defeitos (500x).

A quantidade de partículas sobre a superfície é significativamente grande (figura 7a). Essas partículas podem ter sido arrancadas de outras regiões da superfície, deixando depressões (buracos) de formato circular, conforme mostrado na figura 7b. A formação desses defeitos após polarização confirma a característica pouco protetora da camada de DLC, identificada na curva de polarização mostrada na figura 6 e está de acordo com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A investigação da estrutura e composição da camada de DLC deverá ser realizada em trabalhos posteriores para identificar as causas da diminuição de resistência à corrosão do aço 316L com revestimento DLC em comparação ao aço 316L sem revestimento, fato que contradiz a literatura.

CONCLUSÕES

A camada de DLC depositada sobre o aço 316L não ofereceu proteção adequada à corrosão no meio fisiológico testado. As características estruturais e de composição química do filme de DLC

devem estar relacionadas a esse comportamento. Podem ser necessárias alterações nos parâmetros do processo de deposição utilizado a fim de obter um revestimento com maior capacidade de proteção. Investigações adicionais serão realizadas para esclarecer as causas da diminuição da resistência à corrosão do aço 316L revestido com DLC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à empresa Brasimet S. A. pela aplicação da camada de DLC sobre as peças de aço 316L.

REFERÊNCIAS

1. Balamurugan, A.; Kannan, S.; Rajeswari, S. Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment. *Materials Letters*, Vol. 57, p. 4202-4205, 2003.
2. Cui, F. Z.; Li, D. J. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 131, p. 481-487, 2000.
3. Dowling, D. P.; Kola, P. V.; Donnelly, K.; Kelly, T. C.; Brumitt, K.; Lloyd, L.; Eloy, R.; Therin, M.; Weill, N. Evaluation of diamond-like carbon coated orthopaedic implants. *Diamond and Related Materials*, Vol. 6, p. 390-393, 1997.
4. Feng, H.-P.; Hsu, C.-H.; Lu, J. K.; Shy, Y. H. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 347, p. 123-129, 2003.
5. Gallardo, J.; Durán, A.; Damborenea, J. J. Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*, Vol. 46, p. 795-806, 2004.
6. Gluszek, J.; Masalski, J.; Furman, P.; Nitsch, K. Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO₂ films in Ringer solution. *Biomaterials*, Vol. 18, p. 789-794, 1997.
7. Grill, A. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. *Diamond and Related Materials*, Vol. 12, p. 166-170, 2003.
8. Kannan, S.; Balamurugan, A.; Rajeswari, S. Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution. *Materials Letters*, Vol. 57, p. 2382-2389, 2003.
9. Leitão, E.; Silva, R. A.; Barbosa, M. A. Electrochemical and surface modifications on N⁺ -ion-implanted 316L stainless steel. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 8, p. 365-368, 1997.
10. Meinert, K.; Wolf, G. K. Corrosion studies of stainless steel 316L, modified by ion beam techniques, under simulated physiological conditions. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, p. 1148-1156, 1998.

11. Morais, S.; Sousa, J. P.; Fernandes, M. H.; Carvalho, G. S.; de Bruijn, J. D.; van Blitterswijk, C. A. Effects of AISI 316L corrosion products in in vitro bone formation. *Biomaterials*, Vol. 19, p. 999-1007, 1998.
12. Nielsen, K. Corrosion of metallic implants. *British Corrosion Journal*, Vol. 22, p. 272-278, 1987.
13. Paschoal, A. L.; Vanâncio, E. C.; Canale, L. C. F.; Silva, O. L.; Vilca, D. H.; Motheo, A. J. Metallic biomaterials TiN-coated: corrosion analysis and biocompatibility. *Artificial Organs*, Vol. 27, p. 461-464, 2003.
14. Reisel, A. D.; Schürer, C.; Irmer, G.; Müller, E. Electrochemical corrosion behaviour of uncoated and DLKC coated medical grade Co28Cr6Mo. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177-178, p. 830-837, 2004.
15. Sheeja, D.; Tay, B. K.; Nung, L. N. Feasibility of diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications. *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, p. 184-190, 2004.
16. Sivakumar, M.; Mudali, U. K.; Rajeswari, S. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced fatigue cracks. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 14, p. 148-151, 1995.
17. Sivakumar, M.; Rajeswari, S. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced stress corrosion cracking. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 11, p. 1039-1042, 1992.
18. Sivakumar, M.; Mudali, U. K.; Rajeswari, S. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant device. *Steel Research*, Vol. 65, p. 76-79, 1994.
19. Souto, R. M.; Laz, M. M.; Reis, R. L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials*, Vol. 24, p. 4213-4221, 2003.
20. Tracana, R. B.; Pereira, M. L.; Abreu, A. M.; Sousa, J. P.; Carvalho, G. S. Stainless steel corrosion products cause alterations on mouse spleen cellular populations. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 6, p. 56-61, 1995.
21. Walzack, J.; Shahgaldi, F.; Heatley, F. In vivo corrosion of 316L stainless steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products. *Biomaterials*, Vol. 19, p. 229-237, 1998.
22. Xulin, S.; Ito, A.; Tateishi, T.; Hoshino, A. Fretting corrosion resistance and fretting corrosion product cytocompatibility of ferritic stainless steel. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 34, p. 9-14, 1997.
23. Zeng, A.; Liu, E.; Zhang, S.; Tan, S. N.; Hing, P.; Annergren, L. F.; Gao, J. Impedance study on electrochemical characteristics of sputtered DLC films. *Thin Solid Films*, Vol. 426, p. 258-264, 2003.
24. Zeng, H.; Lacefield W. R. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. *Biomaterials*, Vol. 21, p. 23-30, 2000.

STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF AN DLC-COATED 316L STAINLESS STEEL IN HANKS' SOLUTION

ABSTRACT

Diamond like carbon coatings (DLC) are used in orthopaedic applications to improve corrosion resistance and biocompatibility of metallic biomaterials. Its intrinsic wear resistance is another advantage. In this work, the electrochemical behaviour of an DLC-coated AISI 316L stainless steel has been evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. DLC film was applied using a PVD process. Coatings thickness was about 3 μm . Impedance tests were performed at the open circuit potential. Uncoated specimens have been tested for comparison. Specimens were immersed for up to 28 days in Hanks' solution. The morphology of coated specimens was observed prior to immersion and after polarization tests using scanning electron microscopy. Nyquist diagrams showed that the corrosion resistance decreased with time for coated specimens and potentiodynamic polarization curves indicated an active behaviour for these specimens. The results suggest that some process modifications may be necessary to produce a DLC layer with more protective characteristics.

Keywords: 316L, DLC, metallic biomaterials, corrosion