

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN RINGER'S DE RECUBRIMIENTOS DE HAP OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 LVM ANODIZADO.

### Electrochemical Behavior in Ringer's of HA coatings by Electrodeposition in 316 LVM SS Previously Anodized.

#### RESUMEN

Se han obtenido cristales sintetizados preliminarmente por métodos sol-gel y precipitación acuosa tratados térmicamente a 900°C, cuya relación Ca/P se dio en el rango entre 1,4 y 1,7. Estos fueron seleccionados con una relación cercana a la de la hidroxiapatita para su posterior electrodeposición sobre probetas de acero 316LVM, anodizado previamente. Los recubrimientos obtenidos por electrodeposición en solución supersaturada de los cristales de hidroxiapatita sintetizados previamente, fueron caracterizados por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y polarización cíclica. El efecto del anodizado, previo a la electrodeposición aumentó la resistencia a la corrosión del acero estudiado y la resistencia la corrosión localizada.

**PALABRAS CLAVES:** acero inoxidable 316LVM, electrodeposición, hidroxiapatita

#### ABSTRACT

*Synthesized crystals get by sol gel methods and wet chemical precipitation, then treated termically at 900 °C, and its Ca/P molar ratio was in the range 1.4 y 1.7. The crystals were selected with a Ca/P molar ratio close to hydroxyapatite for further electrodeposition on 316 LVM substrates, previously anodized. The coatings by electrodeposition in supersaturated suspension of HA crystals previously synthesised, were characterized by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic polarization. The effect of anodic oxidation, previous to electrodeposition increased the corrosion resistance and pitting corrosion.*

**KEYWORDS:** *stainless steel 316LVM, electrodeposición, hydroxyapatite*

#### LAURA LARA RODRIGUEZ

Ingeniera Química  
Universidad Industrial de Santander  
[llaraiq@gmail.com](mailto:llaraiq@gmail.com)

#### HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c  
Investigador  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[johu31@hotmail.com](mailto:johu31@hotmail.com)

#### DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor Asistente  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co)

#### CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.  
Profesor Titular  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[custodio@uis.edu.co](mailto:custodio@uis.edu.co)

## 1. INTRODUCCIÓN

Los fosfatos de calcio son un tipo de cerámicas que han sido ampliamente utilizados como sustitutos óseos. Entre estos, la Hidroxiapatita (HA) tiene un largo historial de uso en los biomateriales en injertos óseos, ingeniería de tejidos óseos y matrices para liberación controlada de drogas debido a sus propiedades de biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad, no toxicidad y ausencia de reacciones pirógenas o inflamatorias.

Dependiendo de la técnica se pueden obtener materiales con diferentes y variadas morfologías, estequiometría y nivel de cristalinidad. La existencia de HA no estequiométrica (relación molar Ca/P diferente a 1.67), se debe a la capacidad de la estructura apatítica de admitir un gran número de sustituciones que dejan sin cambio la estructura cristalográfica, y que empobrecen la cristalinidad del fosfato, así como generan un aumento en

la solubilidad. De esta manera, es notable la complejidad del sistema fosfato de calcio debido a las diferentes formas y fases, junto con las variaciones en la morfología y estequiometría introducidas por las variables en los métodos de síntesis. Es decir, las propiedades finales de la HA sintetizada son afectadas principalmente no solo por pequeños cambios en la composición de los reactivos iniciales, sino también por las variaciones de pH, el tipo de solvente, temperatura etc.

Sin embargo, a pesar de las excelentes propiedades en medio biológico, la HA por sí sola no es un material susceptible para uso en situaciones que requieran soportar cargas, impacto y tensión. Estas pobres propiedades mecánicas inhiben su uso de manera directa en implantes

Ante esta problemática, se ha propuesto el desarrollo de "composites", es decir, materiales que mezclen las bondades de diferentes tipos biomateriales, con el fin de minimizar y superar las desventajas de cada uno por separado, planteándose la alternativa de integrar las excelentes propiedades mecánicas del sustrato metálico, con las propiedades bioactivas y osteoconductoras de biocerámicas como la hidroxiapatita.

El alto contenido de cromo en la aleación 316 L, le confiere resistencia a la corrosión por pasividad. Sin embargo la capa pasiva no es tan robusta como en el caso del titanio y las aleaciones de Co-Cr, haciéndolo susceptible a corrosión por picadura durante procedimientos de implantes a largo plazo, permitiendo aun, la liberación significativa de iones o de átomos en el tejido que lo rodea bajo ciertas condiciones; relegando de esta manera el uso del acero inoxidable 316LVM a aparatos temporales como platinas de fractura, clavos para huesos y cadera.

Aunque los recubrimientos de HA sobre acero inoxidable 316LVM han mostrado reducir los efectos de liberación de iones metálicos [13], aun se hace necesario evitar los productos de corrosión, dados por la interacción continua del implante con fluidos fisiológicos. Es de esta manera, que se hacen necesarios los pretratamientos del sustrato metálico antes de la aplicación del recubrimiento para mejorar el comportamiento electroquímico de esta aleación, y hacerla conveniente para usos a largo plazo.

Varios autores, reportan la pasivación del acero inoxidable 316 LVM en ambientes oxidantes y no oxidantes como un método para aumentar la capa de óxido en la superficie; mejorando la resistencia a la corrosión del sistema sustrato-capa-recubrimiento. [14, 2].

Otro tratamiento superficial que ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión de los metales es la oxidación anódica, proceso en el que se obtienen de manera artificial películas de óxido de cromo (en el caso de los aceros inoxidables), de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas formadas naturalmente. Con base a esto, se pretenden mejorar las propiedades del acero inoxidable 316LVM en fluidos corporales, realizando una anodización previa a la aplicación del recubrimiento bioactivo de HA. Los recubrimientos de HA en las superficies de implantes metálicos pueden integrar las ventajas de ambos materiales, la bioactividad de la cerámica y las excelentes propiedades metálicas de los metales.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Síntesis de fosfato de calcio.

La síntesis de hidroxiapatita se efectuó por tres métodos. La síntesis A se realizó por sol-gel en base etanol con

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , método descrito por Kuriakose y colaboradores [9]. Las síntesis B y C se realizaron siguiendo el método de precipitación acuosa, utilizando como precursores de calcio y fósforo al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y al  $\text{CaCl}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  respectivamente, adicionados en relación molar 1.67.

Luego de permitir un tiempo de maduración de 48 horas a cada una de las muestras, los precipitados obtenidos fueron removidos de la solución por filtración. Los polvos resultantes fueron secados durante 12 horas a  $100^\circ\text{C}$  y posteriormente calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas.

La estructura de los polvos resultantes, fue evaluada con el uso de técnicas como FTIR, y las transiciones térmicas con la ayuda de TGA y DSC. A partir de los análisis de la etapa de síntesis y caracterización, se evaluaron características y parámetros como rendimientos en peso y estabilidad térmica de los polvos, con el fin de definir la ruta de síntesis de HA a seguir para la electrodeposición.

### 2.2 Tratamientos superficiales al sustrato metálico

Muestras de acero inoxidable 316L de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor se utilizaron como sustrato metálico. Las probetas fueron sometidas a pulido superficial con papel abrasivo 240, 320, 400 y 600, desengrase en baño ultrasónico con acetona, neutralización con agua destilada y por último secado. La superficie del sustrato metálico fue sometida a tratamientos de oxidación anódica bajo las siguientes condiciones estándar, 10 V y 3 minutos, en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 25%, obtenidas a partir de tratamiento estadístico de resultados.

### 2.3 Espectroscopia IR

A las muestras obtenidas se les realizó análisis de espectroscopía de infrarrojo, para identificar por medio de sus espectros, las bandas correspondientes a las tensiones de los grupos funcionales presentes, y así mismo determinar los cambios representativos en la estructura al someterlas a tratamientos térmicos. Este análisis fue llevado a cabo en un equipo para espectroscopía de infrarrojo FTIR-8400 Shimadzu.

### 2.4 TGA y DSC

El análisis termogravimétrico fue realizado en una balanza termogravimétrica AT-instruments 2050, con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en un rango de temperatura de 0 a  $1000^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de nitrógeno. Los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realizaron para verificar puntos de fusión a lo largo del tratamiento térmico. El análisis fue llevado a cabo en un DSC AT-Instruments.

## 2.5 Electrodeposición de HA sobre acero 316 LVM

El proceso de electrodeposición sobre sustratos de acero inoxidable 316L se realizó a temperatura ambiente, con una suspensión al 2.5% de polvo de HA en agua destilada; utilizando una celda electrolítica de acero 316L como cátodo y la probeta de trabajo como ánodo. Se evaluaron las variables de voltaje aplicado a 30, 50 y 90 V, además del tiempo a 5, 10 y 15 minutos.

## 2.6 Polarización potenciodinámica y estudios de impedancia electroquímica.

Las probetas tratadas por anodizado y electrodeposición fueron sometidas a experimentos de polarización potenciodinámica y estudios de impedancia electroquímica en solución Ringer's a un pH de 7.4, con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión impartida por los recubrimientos. La celda electroquímica utilizada para este fin fue ajustada con un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y la probeta de 316L como electrodo de trabajo. Los ensayos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato GAMRY.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Espectroscopia Infrarrojo

La comparación de los espectros infrarrojos de la síntesis A a 100 y 900°C se muestra en la figura 1. En ambos, se muestran los picos de absorción característicos de los grupos funcionales fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a 1150, con un pico característico de vibración de estiramiento a 1040  $\text{cm}^{-1}$  y una vibración de deformación a 560  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente las bandas de absorción de grupo hidroxil (OH), con un pico ancho alrededor de 3560  $\text{cm}^{-1}$ .

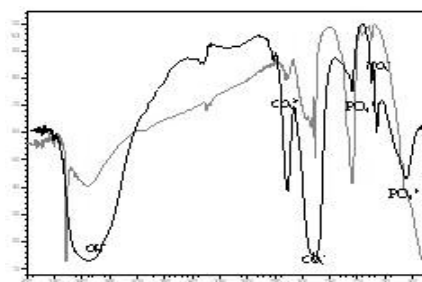


Figura.1. Espectro IR muestra A 900 °C y 100 °C

Aunque en la síntesis no se adiciona ninguna fuente de carbono, son notables las bandas de absorción del  $\text{CO}_3^{2-}$ , con un pico característico a 1580  $\text{cm}^{-1}$  y otras bandas asociadas al modo de estiramiento simétrico a 1440  $\text{cm}^{-1}$  y al modo de tensión fuera del plano a 870  $\text{cm}^{-1}$ . Estas sustituciones parciales que evidencian como resultado HA carbonada, se atribuyen a la presencia de reactivos orgánicos (etanol) en el proceso sol-gel. La banda cercana a 1400  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al grupo nitrato, como un residuo resultante de los precursores de la síntesis.

En la figura 2, se nota la completa correspondencia entre los espectros de la síntesis B, a 100 y 900°C. Se aprecian al igual que en el caso anterior las bandas de los grupos funcionales fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ; 460, 560, 1020  $\text{cm}^{-1}$ ), OH (630, 3560  $\text{cm}^{-1}$ ) y una banda ancha relativa a H-O-H en 3480  $\text{cm}^{-1}$ .

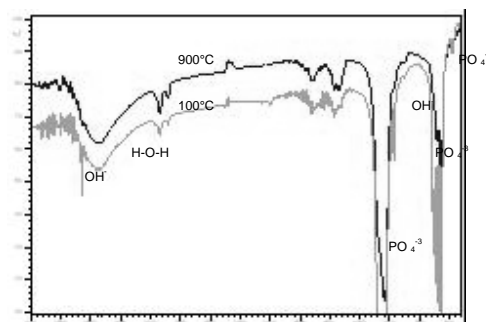


Figura 2. Espectro IR muestra B 900 °C y 100 °C

El análisis de los espectros IR de la síntesis C arrojan además de los mismos picos característicos mencionados anteriormente, una banda cerca de 1650  $\text{cm}^{-1}$  debida a agua o a  $\text{NH}_4$ , un residuo de los precursores ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), banda que desaparece gracias a la calcinación, como es evidente en el espectro IR del polvo tratado térmicamente a 900 °C.

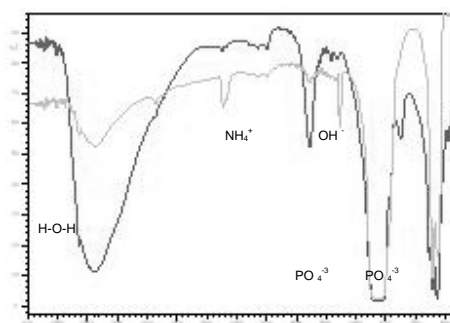


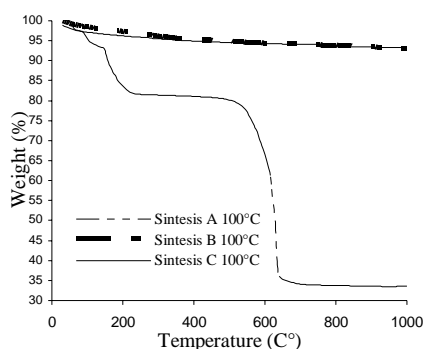
Figura 3. Espectro IR muestra C 900 °C y 100 °C

A partir de los espectros IR de las diferentes síntesis, y en particular para la síntesis A y C, es notable el efecto de la calcinación, ya que los productos sometidos a este tratamiento térmico muestran bandas estrechas y bien definidas, mientras los productos secados a 100°C muestran bandas anchas, típicas de productos amorfos.

### 3.2 TGA y DSC

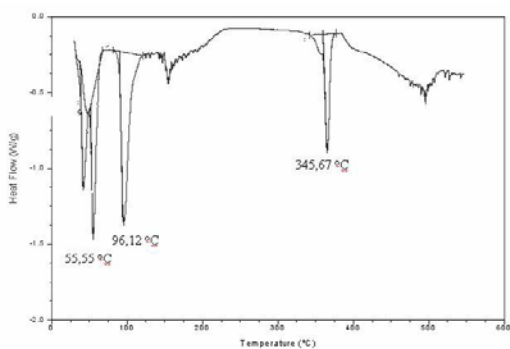
La figura 4 corresponde al análisis termogravimétrico de los polvos obtenidos por los diferentes tipos de síntesis. Para el gel obtenido por procedimiento sol-gel (muestra A) se evidencian dos etapas de pérdida de peso. La primera etapa es de cerca del 17%, en un rango de temperatura de 30-210 °C, debida a la evaporación del agua absorbida y el etanol residual de la síntesis, ambas temperaturas menores de 100°C, y también a la calcinación a 180 °C del  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  (alcóxido), producto

intermedio de la síntesis. La descomposición de compuestos nitrogenados ocurre lentamente en un intervalo de 350-650°C, con una pérdida de peso de aproximadamente 43%. Esta afirmación, se ratifica con la desaparición del pico de absorción del grupo nitrato en el espectro correspondiente a 900°C (figura 1). Existe una última inclinación en la curva cerca a 700°C, probablemente debida a la liberación de gas dentro de la mezcla. No se observó ninguna pérdida adicional de peso arriba de esta temperatura, lo que indica que la fase descompuesta es térmicamente estable.



**Figura 4.** Termogramas muestras A,B,C

El análisis DSC, en la figura 5 permite ver los cambios exotérmicos o endotérmicos asociados al tratamiento térmico de la muestra. Se evidencian cambios endotérmicos por bandas a 41.90, 55.55, 96.12 y 365.47°C. Las bandas antes de 100°C son atribuidas a la evaporación del etanol y a la pérdida de agua presente en la muestra.



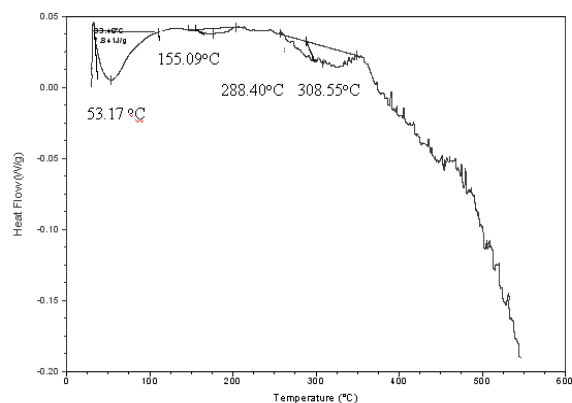
**Figura 5.** Análisis DSC.

La figura 5 muestra a el pico endotérmico a 365.47°C se debe a la eliminación de compuestos nitrogenados residuales, en completa correspondencia con los análisis TGA previos.

Para la muestra B, el análisis DSC (Fig.6), muestra un pico endotérmico cercano a los 100°C que corresponde a la deshidratación del precipitado y la pérdida de moléculas de agua absorbidas físicamente. En el termograma correspondiente, (Fig. 4) se evidencia una

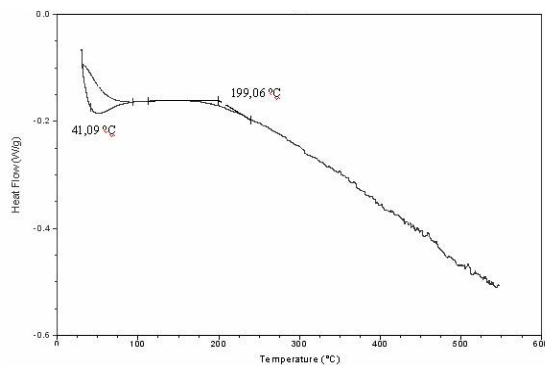
pérdida de peso asociada a este fenómeno de 3.317%, seguida por la deshidratación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (probablemente residuo de la síntesis) entre 200 y 350°C evidenciada por una banda endotérmica débil cercana a 308°C.

El termograma de la muestra C, (Fig. 4) tiene un comportamiento muy similar al de la muestra B, pues presenta de igual manera el cambio endotérmico de la deshidratación y pérdida progresiva de peso



**Figura 6.** Análisis DSC muestra B

Es notable, que a diferencia de la muestra A; los polvos sintetizados por precipitación acuosa tienen porcentajes de pérdida de peso mucho menor (6-8%), contrario a la pérdida de cerca del 60% en la síntesis solgel, representando de esta manera una ventaja en cuanto a rendimiento en peso de la síntesis acuosa respecto al solgel

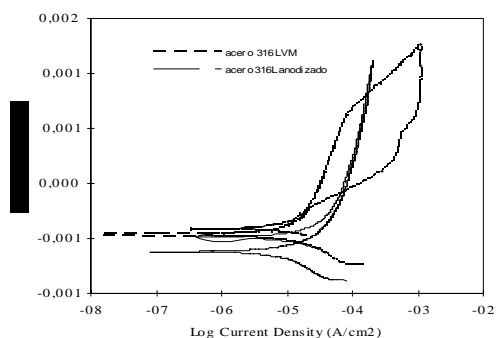


**Fig. 7** Análisis DSC muestra C

### 3.3 Polarización potenciodinámica cíclica.

La figura 8 muestra la curva de polarización del acero 316LVM sin modificación alguna. La amplitud del lazo de histéresis indica la propagación del mecanismo de corrosión por picado [13], mostrando además el comportamiento de transición activo-pasivo, propio de este tipo de aleación. Para el acero anodizado, la curva evidencia la ausencia de este tipo de transición, ya que el lazo de histéresis es negativo, demostrando que la capa

pasiva en la superficie modificada es completamente resistente a picado bajo las condiciones experimentales aplicadas.



**Figura 8.** Curvas de polarización anódica para acero 316 LVM y acero 316 LVM anodizado

Este comportamiento, ausente de susceptibilidad a la corrosión por picado, fue evidenciado de igual manera por las curvas de polarización de los sustratos metálicos anodizados y recubiertos con HA, demostrando la resistencia a la corrosión localizada impartida por estos tratamientos. Se evaluaron tiempo y voltaje como parámetros de electrodeposición. En la figura 9, se encuentran las curvas de polarización correspondientes al acero anodizado y a los sustratos recubiertos a 30, 50, y 90 V; y en la fig. 9b las condiciones de 5, 10 y 15 minutos. En la tabla 2 se muestran los valores correspondientes de  $E_{corr}$  y  $E_{prot}$  para los diferentes condiciones de electrodeposición.

Muestra	$E_{corr}$ (V)	$E_{prot}$ (V)
Acero 316L anodizado	-0.7	-0.52
30V	-0.6	-0.45
50V	-0.52	-0.40
90V	-0.5	-0.35
5 min.	-0.7	-0.54
10 min.	-0.7	-0.58
15 mn.	-0.7	-0.62

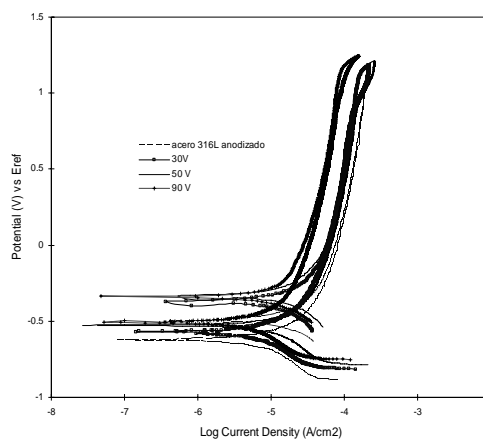
Tabla 2  $E_{corr}$  y  $E_{prot}$  para variables tiempo y voltaje durante electrodeposición

La tendencia mostrada por las variables de electrodeposición (tiempo, voltaje) vs.  $E_{prot}$  indica una relación favorable de aumento al aumentar el valor del voltaje aplicado, mientras, por el contrario, al incrementar el tiempo de electrodeposición, el potencial de protección disminuye desfavorablemente.

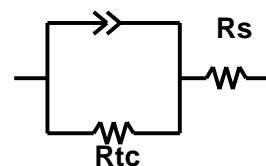
Lo anterior indica, que aunque la capa pasiva formada por anodizado es la responsable de impartir resistencia a la corrosión por picadura, la aplicación del recubrimiento de HA por su parte, imparte estabilidad termodinámica a la superficie aumentando el potencial de protección del sistema.

### 3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist para las muestra de acero con y sin tratamiento de anodizado, así como los recubrimientos de HA sobre acero 316 LVM anodizado son mostrados en la figura 9 y 10 respectivamente. En los diagramas de Nyquist (Fig. 9) de las muestras con recubrimiento de HA muestran 2 semicírculos superpuestos con variaciones en sus diámetros, a medida que varía la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Valores mas altos de  $R_{tc}$  disminuyen la velocidad de corrosión y subsecuentemente la liberación de iones. Los valores de  $R_{tc}$  calculados indican una pequeña disminución de este parámetro para el acero sometido a oxidación anódica en comparación con el acero sin tratamiento, valor  $q$  se incrementa para algunas de las condiciones de la aplicación del recubrimiento. Esto indica que el recubrimiento ofrece mejor resistencia a la corrosión, ya que actúa como una barrera estable que impide el ataque de iones cloro presentes en a solución Ringer's. El circuito eléctrico equivalente que representa la capa anódica y el recubrimiento obtenido, se muestra en la fig. 10. El ajuste del componente capacitivo de los diagramas fue hecho utilizando un elemento de fase constante, que reúne la capacitancia de la doble capa electroquímica del recubrimiento de HA, con la capacitancia de la doble capa electroquímica del sustrato anodizado, debido al comportamiento mostrado por los diagramas de Nyquist, con dos domos semicirculares superpuestos correspondientes a los componentes capacitivos de capa anódica y recubrimiento



**Figura 9.** Curvas de polarización anódica para sustratos de acero 316L anodizado y recubrimientos HA



**Figura 10.** circuito equivalente propuesto

#### 4. Conclusiones

Se evaluaron 3 diferentes rutas de síntesis de HA y el efecto de tratamientos térmicos sobre cambios estructurales y porcentajes de degradación térmica. La síntesis sol gel resulto tener inconvenientes debido a los altos porcentajes de pérdida de peso en relación a tratamientos de calcinación y a las degradaciones intermedias lo largo de los mismos. De igual manera, entre las síntesis en medio acuoso, los polvos obtenidos por la ruta B, con precursores  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  resulto ser la mas estable química y térmicamente, como lo indican los espectro IR y los análisis TGA.

La aplicación de tratamientos de oxidación anódica al sustrato de acero inoxidable 316 LVM indica modificaciones al comportamiento electroquímico del sustrato metálico, ya que logra evitar una de los efectos más representativos que inhiben su uso en dispositivos biomédicos a largo plazo. De igual manera, la aplicación de recubrimientos de HA provee estabilidad termodinámica aumentando los potenciales de corrosión y de protección, mostrando de la misma manera, efectos favorables en los valores de los elementos del circuito equivalente ( $R_{tc}$ ) y de  $n$  en el EFC.

#### 8. Bibliografía

- [1] **María Vallet Regí.** *NANOAPATITAS, imitando a la naturaleza.* Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.
- [2] **S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari.** *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a passivating medium on the localized corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings.* *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2395–2403.
- [3] **Dean-Mo Liu, T. Troczynsky, Wenjea Tseng.** *Water based sol-gel of Hydroxyapatite: process development.* *Biomaterials* 22(2001)
- [4] **O.E Petrov, E. Dyulgerova, L. Petrov, R. Popova.** *Characterization of calcium phosphates phases obtained during the preparation of sintered biphasic Ca-P ceramics.* *Materials Letters* 48 (2001).
- [5] **G. Bezzi, G. Celloti, E. Landi, T.M.G La torrenta, I. Sopyan, A. Tampieri.** *A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation.* *Materials chemistry and physics* 78 (2003)
- [6] **C. Mochales, Hassane El Briak-BenAbdeslam, M. Ginebra, A. Terol, J. Planell.** *Dry mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from DCPD and Cao: Influence of instrumental parameters on the reaction kinetics.* *Biomaterials* 25 (2004).
- [7] **F. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, L. Vichi.** *Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite.* *Biomaterials* 25 (2003).
- [8] **Y. Mo-Sung, J. Chul Lee, J. Woong Yang.** *Crystallization and sintering characteristics of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder.* *J. Cristal Growth* 262 (2004).
- [9] **T. Anne Kuriakose, S. Narayana, M. palanichami, D. Arivuoli.** *Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol based sol-gel technique at low temperature.* *J. Cristal Growth* 263(2004)
- [10] **R. Murugan, S Ramakrishna.** *Aqueous mediated synthesis of bioresorbable nanocrystalline hydroxyapatite.* *J. Cristal Growth* 274 (2005)
- [11] **N. Mostaffa.** *Characterization, Thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes.* *Materials Chemistry and physics* 94(2005).
- [12] **I. Mobasepour, M. Soulati Heshajin, A. Kazemzadeh. M. Zakeri.** *Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method .* *J. of Alloys and compounds* 430 (2007).
- [13] **T.M Sidhar, U. Kamachi Mudali, M. Subbaiyan.** *Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316 L stainless steel.* *Corrosion Science* 45 (2003) .
- [14] **S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari.** *Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO passivated 316 L SS for implant applications.* *Electrochimica Acta* 50 (2005).
- [15] **S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari.** *Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution.* *Materials Letters* 57 (2003) 2382–2389.
- [15] *Biomateriales*, R. Sastre; Salvador de Aza, Julio San Roman, CYTED 2004.