

# 电化学沉积时间对碱预处理钛合金表面 HA 涂层的影响<sup>①</sup>

李明亮<sup>1</sup>, 林兆擎<sup>1</sup>, 王森<sup>1</sup>, 陈中玉<sup>1</sup>, 刘新宽<sup>2</sup>, 杜见第<sup>3</sup>, 刘平<sup>2</sup>

(1.盐城工业职业技术学院, 江苏 盐城 224001; 2.上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 3.上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘要:** 采用碱预处理钛合金表面再电化学沉积的方法, 研究了电化学沉积时间对羟基磷灰石 (HA) 涂层物相、形貌、生物活性及其与钛合金基体间结合强度的影响。结果表明, 碱预处理钛合金表面制备的电化学沉积涂层主要由片状 HA 相组成, 电化学沉积时间对涂层物相组成没有影响, 但会影响涂层厚度; 沉积时间 60 min 时得到的 HA 涂层较致密, 与基体的结合强度达 17.85 MPa。各沉积时间下得到的 HA 涂层均具有较好的生物活性, 在模拟体液 (SBF) 中,  $\text{CO}_3^{2-}$  置换 HA 中的  $\text{PO}_4^{3-}$  进入磷灰石中形成类骨磷灰石 CHA, 呈馒头状, 直径 7~8  $\mu\text{m}$ , 且在 SBF 中浸泡 3 d, CHA 可铺满 HA 表面。

**关键词:** 钛合金; 生物材料; 表面改性; 生物活性; 电化学沉积; 羟基磷灰石涂层; 类骨磷灰石

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.036

文章编号: 0253-6099(2024)02-0167-05

## Effect of Electrochemical Deposition Time on HA Coatings Deposited on Alkali-Treated Titanium Alloys

LI Mingliang<sup>1</sup>, LIN Zhaoqing<sup>1</sup>, WANG Miao<sup>1</sup>, CHEN Zhongyu<sup>1</sup>, LIU Xinkuan<sup>2</sup>, DU Jiandi<sup>3</sup>, LIU Ping<sup>2</sup>

(1. Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224001, Jiangsu, China; 2. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** Effects of electrochemical deposition time on the phase, morphology, bioactivity of hydroxyapatite (HA) coating and the bonding strength with the substrate were investigated adopting alkali-treatment of titanium alloy followed by electrochemical deposition. Results show that the electrochemically deposited coatings prepared on the surface of alkali-treated titanium alloy are composed of flake HA phases, and the electrochemical deposition time has no effect on the phase composition of the coatings, but will bring impact to the coating thickness. After 60 min deposition, the obtained HA coatings is very compacted and has the bonding strength with the substrate up to 17.85 MPa. It is shown that the HA coatings obtained after each deposition time have good bioactivity. In the simulated body fluids (SBF),  $\text{CO}_3^{2-}$  substitutes  $\text{PO}_4^{3-}$  in the HA into apatite to form steamed bun-shaped carbonated hydroxyapatite (CHA), with the diameter of 7~8  $\mu\text{m}$ . After being immersed in SBF for 3 days, the CHA can be spread all over the surface of HA.

**Key words:** titanium alloy; biomaterials; surface modification; bioactivity; electrochemical deposition; hydroxyapatite coating; bone-like apatite

钛合金 (Ti6Al4V) 是目前人体植入物的常用材料之一<sup>[1-2]</sup>, 但钛合金是生物惰性材料, 植入后无法像生物活性材料一样与人体骨骼形成良好的化学结合, 因此, 需要对钛合金进行改性处理, 提高其表面生物活性。目前钛合金表面改性的首选材料为羟基磷灰石 (HA)<sup>[3]</sup>, 在钛合金表面涂覆一层 HA 涂层得到复合材

料, 既保留了钛合金的优良力学性能, 又具有 HA 良好的生物相容性<sup>[4]</sup>。

电化学沉积是一种常用的在钛合金表面制备 HA 涂层的方法, 其原理是在含有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  等离子的电解液中, 通过调控电压、电流密度、电解液浓度、电解液 pH 值、沉积温度及沉积时间等工艺参数, 使电解液

① 收稿日期: 2023-10-24

基金项目: 江苏省苏北科技专项 (SZ-YC2019064); 盐城市激光增材制造高性能铝基复材工程技术研究中心资助; 校级教研跨界创新团队资助

作者简介: 李明亮 (1976—), 男, 江苏盐城人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为材料加工与制备、金属表面涂层。E-mail: sx31976@163.com

通信作者: 林兆擎 (1985—), 男, 山东烟台人, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面处理。E-mail: 94671648@qq.com

在电场的作用下产生大量  $\text{OH}^-$ , 阴极附近 pH 值增大, 磷酸钙盐的过饱和度迅速上升, 从而在阴极金属表面得到磷酸钙盐涂层<sup>[5]</sup>。然而, 在钛合金表面直接涂覆 HA 涂层会出现结合强度较低(约 4.5 MPa)的问题<sup>[6]</sup>, 为了改善涂层质量、提高涂层和钛合金基体的结合强度, 通常需要对基体表面先进行预处理, 再进行电化学生积。

本文采用先碱预处理 Ti6Al4V 试样、再电化学生积的方法制备 HA 涂层, 研究电化学生积时间对 HA 涂层物相、形貌、生物活性以及 HA 涂层与基体间结合强度的影响。

## 1 试验材料与方法

采用线切割法将 Ti6Al4V 板材切成  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的正方形薄片并在边缘打孔用于系绳, 然后置于  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:10$  (体积比) 的溶液中腐蚀 3~5 min, 至表面光亮。将处理好的钛合金片依次用 P200、P400、P600、P800 水砂纸打磨; 然后将钛合金试样依次放入丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10 min, 再将试样放入  $60\text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥。最后, 将试样置于  $8\text{ mol/L}$  的氢氧化钠溶液中于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  浸泡 48 h, 并用去离子水冲洗试样 30 s, 随后将试样置于  $37\text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥箱中备用。试验试剂均为国药集团分析纯试剂。

电化学生积是通过电场作用, 使电解液中的正、负离子发生定向迁移, 并与电极发生氧化还原反应, 在电解液与电极的接触面形成涂层的方法。将  $0.042\text{ mol/L}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.025\text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $1.5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  EDTA-2Na 溶于去离子水, 制得所需电解液。使用 DP3020 型电源为电化学生积设备, 以经过碱处理的钛片为阴极、铂片为阳极, 采用恒流模式, 在温度  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 电流密度  $2.50\text{ mA/cm}^2$ , 沉积时间分别为 15 min、30 min、60 min、90 min 条件下制备涂层。

模拟体液(SBF)配制<sup>[1]</sup>: 将称量好的 NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、1 mol/L HCl、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> 按顺序逐一加入去离子水中, 然后加入适量 1 mol/L HCl 调节溶液 pH 值至 7.42, 制得 SBF。

将电化学生积试样放入配置好的 SBF 中, 温度设为  $36.5\text{ }^\circ\text{C}$ , 每天更换一次 SBF, 3 d 后取样, 研究 HA 涂层经 SBF 浸泡后的生物活性。

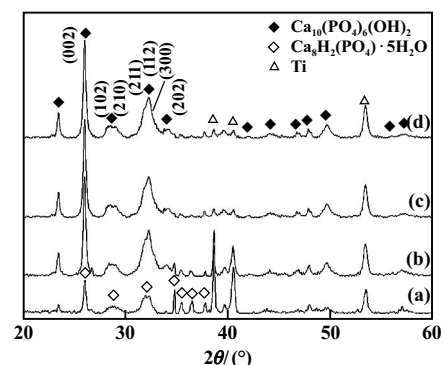
采用 FEI Guanta FEG450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征碱预处理后试样表面微观形貌; 采用 D8 ADVANC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析试样物相; 采用 KBr 压片法, 使用 VERTEX70v 型傅里叶红外光谱仪分

析 HA 样品红外光谱(FTIR); 采用 Senterra R200-L 型色散型激光拉曼显微镜光谱仪表征涂层化学组分; 根据 GB 23101.4—2008<sup>[7]</sup>测试 HA 涂层与基体之间的结合强度, 采用 E7 胶将涂层与基体黏接, 试验设备为 Z050TH 型万能材料试验机, 拉伸速率  $1\text{ mm/min}$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 电化学生积时间对 HA 涂层物相的影响

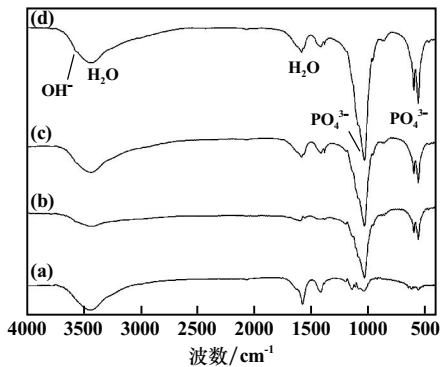
不同电化学生积时间下所得涂层的 XRD 图谱见图 1。由图 1 可知, 所有涂层含有 HA( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 和 Ti 两种物相, 说明通过电化学生积法在碱预处理钛合金表面制备得到了 HA 涂层。电化学生积 15~90 min 得到的涂层衍射峰位置与 HA 标准卡片衍射峰位置基本吻合。电化学生积时间 15 min 时, HA 相初步生成, Ti 的特征衍射峰较强, HA 相的衍射峰较弱, 同时还存在部分  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  相; HA 相衍射峰显著宽化, 最强峰为位于  $2\theta = 25.9^\circ$  处的(002)晶面衍射峰, 而不是 HA 标准衍射卡片中  $2\theta = 31.74^\circ$  处的(211)晶面衍射峰, 说明部分 HA 晶粒沿 c 轴方向择优生长<sup>[8]</sup>, 且尺寸较小, 结晶度较低<sup>[9]</sup>。随着电化学生积时间延长, 中间相  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup> 衍射峰强度逐渐降低, HA 相衍射峰强度逐渐增大、峰宽变窄, Ti 衍射峰强度逐渐降低, 沉积时间 60 min 时, HA 相衍射峰最强, Ti 衍射峰较弱,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  衍射峰基本消失。沉积时间 90 min 时, HA 相和 Ti 衍射峰均无明显变化。随着电化学生积时间变化, 谱峰强度有所变化, 说明沉积量有所变化<sup>[8]</sup>。沉积时间 15 min 时, 由于 HA 涂层很薄, Ti 衍射峰很明显; 沉积时间 60 min 时, Ti 衍射峰很弱, 说明此时得到的 HA 涂层已具有一定厚度; 继续延长沉积时间, 涂层厚度不再增加, Ti 衍射峰强度变化已不明显。在此过程中, (002) 晶面衍射峰一直是最强峰, 表明在电化学生积过程中 HA 沿 c 轴方向择优生长的趋势一直存在。



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

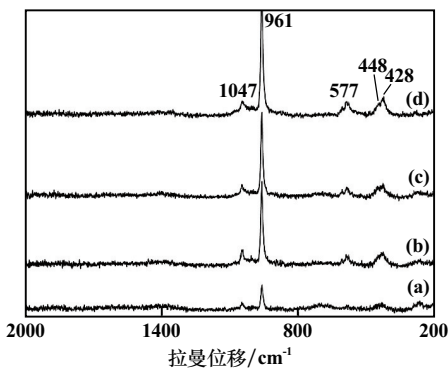
图 1 不同电化学生积时间下 HA 涂层的 XRD 图谱

不同电化学沉积时间下 HA 涂层的红外光谱 (FTIR) 如图 2 所示, 拉曼 (Raman) 光谱见图 3。谱图中  $3445\text{ cm}^{-1}$  和  $1650\text{ cm}^{-1}$  处分别为水的伸缩和弯曲振动峰,  $562\text{ cm}^{-1}$ 、 $603\text{ cm}^{-1}$ 、 $1061\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{PO}_4^{3-}$  的振动吸收峰, 可认为是 HA 中羟基和磷酸根的振动造成的。随着沉积时间延长, 红外谱峰和拉曼谱峰均有增强的趋势, 证明随着沉积时间延长, HA 沉积量增加<sup>[8]</sup>, 但涂层物相组成并不发生变化, 这与 XRD 分析结果一致。沉积时间过长时, HA 涂层靠近内层的晶体与周围同层晶粒及外层晶粒竞争生长, 靠近外表面的晶体因溶液中钙离子及磷酸根基团的消耗使溶液饱和度下降, 成核受到抑制<sup>[11]</sup>, 此时 HA 生长速度明显变慢。FTIR 和 Raman 谱图中  $\text{PO}_4^{3-}$  的振动吸收峰没有明显的分裂现象, 说明得到的 HA 结晶度不高<sup>[12-14]</sup>。



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

图2 不同电化学沉积时间下 HA 涂层的 FTIR 光谱



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

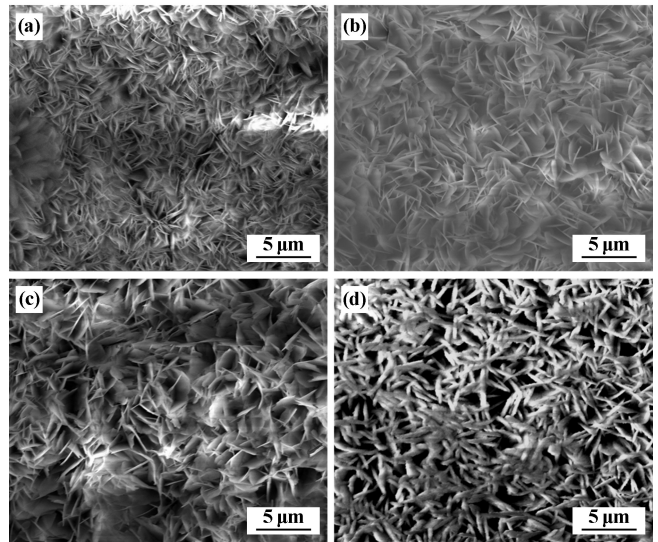
图3 不同电化学沉积时间下 HA 涂层的 Raman 光谱

综合以上分析, 电化学沉积时间 60 min 时, 涂层物相组成和厚度基本稳定。

### 2.2 电化学沉积时间对 HA 涂层形貌的影响

图 4 为不同电化学沉积时间下 HA 涂层的 SEM 微观形貌。沉积时间 15~60 min 时, HA 以片状为主; 沉积时间 90 min 时, HA 形态主要为针状。与针状 HA

相比, 片状 HA 具有更致密的排列结构, 且层片间通常以一定的取向关系相互配合, 可有效降低单位面积界面能, 具有更高的结合强度<sup>[15]</sup>。沉积时间较短时, 得到的 HA 层片较小; 随着沉积时间延长, 片尺寸和厚度增加, 表明 HA 涂层的形成包括形核和长大两个方面。沉积 60 min 时, HA 涂层片均匀致密, 沉积效果好。



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

图4 不同电化学沉积时间下 HA 涂层的 SEM 形貌

### 2.3 电化学沉积时间对 HA 涂层与基体间结合强度的影响

电化学沉积 HA 涂层得到复合材料的最终目的是植入人体, 这就要求涂层与基体间具有一定的结合强度。HA 涂层断裂后断面的 XRD 图谱如图 5 所示。可以看到, 拉伸后样品断面处存在 HA 和 Ti 的衍射峰。与拉伸前样品相比, HA 衍射峰强度减弱而 Ti 衍射峰强度明显增强, 由此可以断定断裂发生在涂层内部 (HA 涂层内部的结合强度较涂层与基体间的结合强度弱), 故拉伸试验得到的结合强度值可以很好地表征 HA-Ti 复合材料的结合强度。

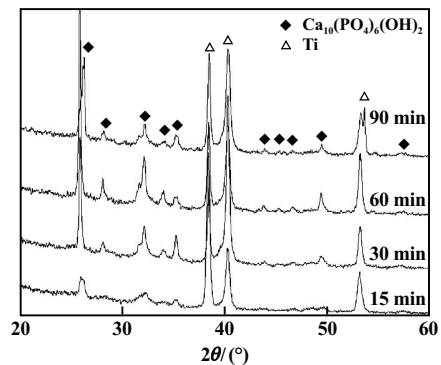


图5 不同电化学沉积时间下 HA 涂层断裂后断面的 XRD 图谱

图6为不同电化学沉积时间下HA涂层与基体间的结合强度。随着电化学沉积时间延长,涂层与基体间的结合强度先增加后减小,电化学沉积60 min时结合强度达17.85 MPa,是钛合金表面未处理涂层结合强度(4.5 MPa)的3.97倍<sup>[6]</sup>,且明显高于等离子喷涂单一涂层的结合强度值(13.8 MPa)<sup>[16]</sup>。其机理如下:钛合金在一定浓度氢氧化钠溶液中浸泡一定时间后,其表面润湿性增加<sup>[17-18]</sup>,即经碱预处理的试样表面具有较好的亲水性,可促进HA形核;经氢氧化钠预处理的钛合金表面呈三维网状结构<sup>[19]</sup>。电化学沉积过程中,HA可在基体孔洞中形核、生长,并嵌入基体中,使得HA涂层与基体间具有较高的结合强度。

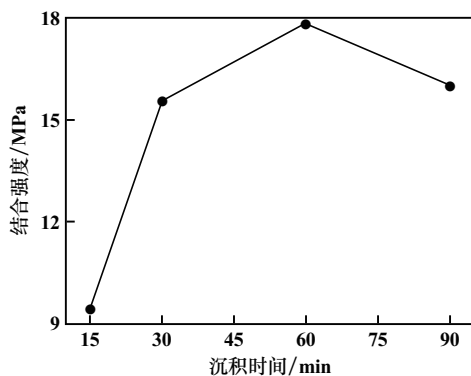


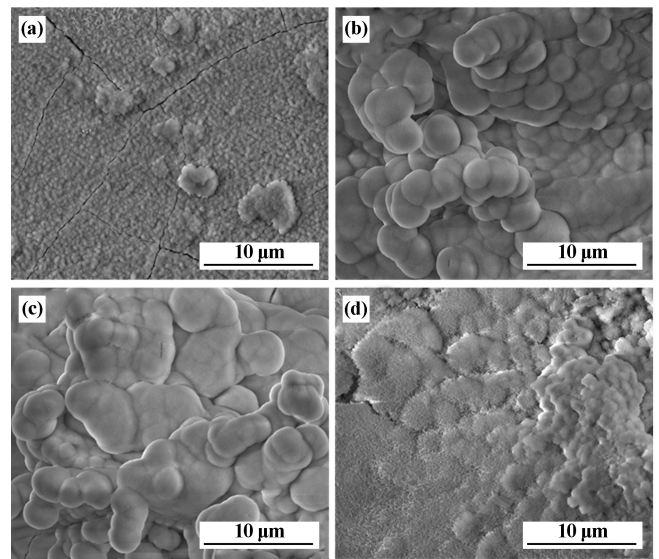
图6 不同电化学沉积时间下HA涂层与基体间的结合强度

随着电化学沉积时间延长,HA涂层厚度增加,涂层与基体间结合强度增加。但电化学沉积过程中会发生析氢反应,氢气泡在溶液中会经历形核、长大、最终脱附的过程,气泡逸出时对涂层具有冲刷作用,没有逸出的气泡会在涂层内部形成空穴,影响涂层质量,所以气泡越大,对涂层造成的缺陷越多。随着电化学沉积时间进一步延长,大量氢气泡在电极表面堆积,涂层变得十分疏松,疏松的涂层干燥后更容易形成裂纹,导致涂层与基体间结合强度降低。

#### 2.4 电化学沉积时间对HA涂层生物活性的影响

为了在人体内环境中诱导生成类骨磷灰石(CHAs)及成骨细胞,钛合金表面沉积HA涂层所得到的生物复合材料需具有一定生物活性。具有良好生物活性的材料表面能很快诱导生成类骨磷灰石(CHAs)及成骨细胞。采用SBF浸泡试验,以在SBF中诱导形成CHAs的速度<sup>[20]</sup>来衡量HA的生物活性。不同电化学沉积时间下HA涂层在SBF中浸泡3 d后的表面形貌如图7所示,电化学沉积60 min所得HA涂层经SBF浸泡后的FTIR结果如图8所示。经SBF浸泡后,HA涂层上均出现馒头状颗粒,有研究认为这种颗粒

状物质为通过SBF诱导生成的CHAs<sup>[21]</sup>。经SBF浸泡后,在 $871\text{ cm}^{-1}$ 和 $1400\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{CO}_3^{2-}$ 的特征吸收峰,其他位置为 $\text{PO}_4^{3-}$ 及 $\text{OH}^-$ 的特征吸收峰; $1400\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{CO}_3^{2-}$ 的特征吸收峰裂解为 $1420\text{ cm}^{-1}$ 和 $1463\text{ cm}^{-1}$ 两个吸收峰,以区别于碳酸盐中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 单峰或自由基 $\text{CO}_3^{2-}$ ,这是 $\text{CO}_3^{2-}$ 置换HA中的 $\text{PO}_4^{3-}$ 进入磷灰石结构的重要标志<sup>[22]</sup>。生物体骨磷灰石中也有 $\text{CO}_3^{2-}$ 存在,人体骨骼中 $\text{CO}_3^{2-}$ 含量为2.8%~8.0%<sup>[23]</sup>,由此可知,通过SBF诱导生成了与人骨成分更加接近的磷灰石。



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min

图7 不同电化学沉积时间下HA涂层经SBF浸泡后的SEM形貌

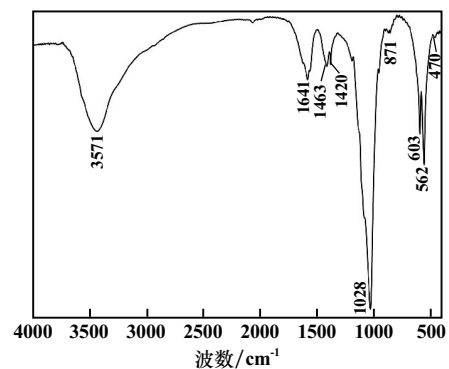


图8 电化学沉积HA涂层经SBF浸泡后的FTIR光谱

综合SEM和FTIR分析可知,SBF浸泡3 d后HA涂层诱导生成了CHAs,说明本试验得到的HA涂层能较快地诱导CHAs形成,即具有较好的生物活性。电化学沉积时间15~60 min时,随着电化学沉积时间延长,SBF诱导生成的CHAs尺寸呈长大趋势,电化学沉积60 min后经SBF浸泡得到的CHAs直径为7~8 μm;电

化学沉积进一步延长至 90 min 时, 涂层表面趋于平整, 并出现疏松的颗粒和较大的裂纹, 会降低与骨组织的结合。因此, 电化学沉积时间 60 min 时 CHA 生长效果较好。

### 3 结 论

1) 在钛合金表面通过先碱预处理、后电化学沉积的方法可以制备得到 HA 涂层。电化学沉积时间对涂层物相组成没有影响, 但会影响涂层厚度。

2) 沉积时间 60 min 时可得到片状 HA, 其与基体的结合强度达 17.85 MPa, 是未预处理钛合金表面 HA 涂层结合强度的 3.97 倍。

3) 各沉积时间下得到的 HA 涂层均具有较好的生物活性, 在 SBF 中  $\text{CO}_3^{2-}$  置换 HA 中的  $\text{PO}_4^{3-}$  进入磷灰石中形成类骨磷灰石 CHA, 呈馒头状, 直径 7~8  $\mu\text{m}$ , 且在 SBF 中浸泡 3 d 后 CHA 即可铺满 HA 表面。

### 参考文献:

- [1] 杜见第, 刘新宽, 何代华, 等. 碱处理钛合金对水热电化学沉积 HA 涂层的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(8): 182-188.
- [2] Mohamed S G, Abdeltawab A A, Shoeib M A. Corrosion behaviour and bioactivity of electrophoretically deposited hydroxyapatite on titanium in physiological media (Hanks' solution)[J]. Materials Science-Poland, 2012, 30(3): 231-239.
- [3] 杨 辉, 张园园. 蒸汽处理对羟基磷灰石/壳聚糖复合材料抗水性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(12): 8-13.
- [4] 杜见第, 刘新宽, 何代华, 等. 水热处理对电化学沉积 HA 涂层物相的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(3): 27-31.
- [5] 华 帅. 镁合金表面电化学沉积羟基磷灰石涂层及其性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [6] LIN Q X, YIN M, WEI Y, et al. The bonding strength and stability between hydroxyapatite coating and titanium or titanium alloys[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(4): 406-416.
- [7] 中国国家标准化管理委员会. 外科植入物 羟基磷灰石 第4部分: 涂层粘接强度的测定; GB 23101.4—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 胡 仁, 时海燕, 林理文, 等. 电化学沉积羟基磷灰石过程晶体生长行为[J]. 物理化学学报, 2005, 21(2): 197-201.
- [9] 吴 刚, 赵春华, 王成焘, 等. 羟基磷灰石/聚乙烯醇水凝胶的制备与生物活性评价[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010, 14(34): 6323-6327.
- [10] Legeros R Z. Apatite in biological systems[J]. Progress in Crystal

Growth and Characterization of Materials, 1981(4): 1-45.

- [11] 胡 仁. 结构有序纳米 HA 涂层的电化学构筑及钛/细胞界面原味 EIS 研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.
- [12] Miyaji F, Kono Y, Suyama Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(2): 209-220.
- [13] Li H, Ng B S, Khor K A, et al. Raman spectroscopy determination of phases within thermal sprayed hydroxyapatite splats and subsequent in vitro dissolution examination[J]. Acta Materialia, 2004, 52(2): 445-453.
- [14] Stoch A, Jastrzebski W, Brozek A, et al. FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids[J]. Journal of Molecular Structure, 1999, s511-512: 287-294.
- [15] HAN Y, FU T, LU J, et al. Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 54(1): 96-101.
- [16] 蔡建平, 李 波. 等离子喷涂羟基磷灰石涂层的结合强度[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 35-37.
- [17] Kim C, Kendall M R, Miller M A, et al. Comparison of titanium soaked in 5 M NaOH or 5 M KOH solutions[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013, 33(1): 327-339.
- [18] Eriksson C, Nygren H. Polymorphonuclear leukocytes in coagulating whole blood recognize hydrophilic and hydrophobic titanium surfaces by different adhesion receptors and show different patterns of receptor expression[J]. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, 2001, 137(4): 296-302.
- [19] 李明亮, 刘 平, 刘新宽, 等. 碱预处理浓度对钛合金表面结构性能的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(10): 38-41.
- [20] 王德平, 于 睿, 黄文岳. 生理模拟液中的磷酸钙微晶玻璃的表面变化[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1441-1444.
- [21] Rakngarm A, Miyashita Y, Mutoh Y. Formation of hydroxyapatite layer on bioactive Ti and Ti-6Al-4V by simple chemical technique[J]. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2008, 19(5): 1953-1961.
- [22] 刘 羽, 钟康年, 胡文云. 溶胶-凝胶法合成条件与羟基磷灰石特征的关系[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(1): 65-67.
- [23] Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, et al. Chemical and structural characterization of the mineral phase from cortical and trabecular bone[J]. Journal of inorganic biochemistry, 1997, 68(1): 45-51.

引用本文: 李明亮, 林兆擎, 王 森, 等. 电化学沉积时间对碱预处理钛合金表面 HA 涂层的影响[J]. 矿冶工程, 2024, 44(2): 167-171.