

TC4(Ti-6Al-4V)氧化膜在生理介质中的摩擦电化学行为

翟文杰,朱宝全,刘莲芳

(哈尔滨工业大学 机电工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:应用阳极氧化和微弧氧化的方法分别制作了 TC4(Ti-6Al-4V)表面氧化膜,分别在 0.9% NaCl 溶液和模拟人工体液中以 PTFE 盘作摩擦偶件,在圆平动盘销式摩擦磨损试验机进行摩擦电化学试验,获得了对应的摩擦系数,采用三电极体系得到摩擦电化学特性曲线。结果表明,静态时微弧氧化膜耐蚀性比阳极氧化膜提高了近 2 个数量级;与基体相比,TC4 的阳极氧化膜的耐蚀性增强,摩擦系数降低,处理电压越高,摩擦系数越小;虽然 TC4 的微弧氧化膜的耐腐蚀性能均较阳极氧化膜有大幅度提高,但摩擦系数均较未处理的 TC4 的摩擦系数大,其中处理时间为 20 min 的微弧氧化膜表现出良好的耐蚀和摩擦性能,通过对磨损试件的 SEM 形貌对比解释了微弧氧化膜摩擦系数较大的原因,这与膜层表面粗糙度和微孔孔径大小有关。

关键词:摩擦电化学行为;微弧氧化膜;生理介质

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2009)05-0425-07

金属生物医学材料的开发和应用一直是现代外科技术的重要课题之一。近几十年来,人们已先后开发了不锈钢、钴合金、纯钛及 TC4(Ti-6Al-4V)合金等一系列金属生物医学材料^[1]。钛及其合金因其与骨相近似的弹性模量、可加工性能以及良好的生物相容性和在生物环境下优良的抗腐蚀性在临床上作为人体硬组织替代材料和外科内固定材料得到了广泛的应用^[2-4]。钛合金具有优良的生物相容性主要归功于表面的氧化层,但大气自然形成的氧化膜很薄,使得钛合金的耐磨性能差,摩擦系数大。由于人体体液是呈弱碱性的腐蚀介质,作为工作在摩擦条件下的人体植入件材料,钛合金比不锈钢和钴合金更易受摩擦-腐蚀的破坏,因此通过表面改性来改善钛合金植入体的耐磨性和抗蚀性,已成为学者们研究的热点^[5-10]。在静态腐蚀研究方面,杜志惠等^[5]研究了不同工艺条件下得到的 TC4 合金阳极氧化膜在 Hank's 模拟体液中的耐蚀性,分析了不同电解液组成、电解液温度及阳极氧化时间对其耐蚀性的影响;V. Zwilling 等人^[6]用动电位法研究了纯钛及 TC4 合金分别在 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}_5$ 溶液和 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}_5 + \text{HF}$ 的混合溶液下的阳极氧化过程;张新平等^[7]通过电化学

方法研究了新型牙科用钛合金在 Hank's 人工模拟体液中的腐蚀情况。动态摩擦条件下的腐蚀问题属于摩擦电化学研究范畴,研究相对较少。M. A. Khan 等^[8]通过循环伏安法研究了不同相钛合金在不同 pH 值的磷酸盐溶液中的摩擦-摩擦行为。M. Cabrini 等^[9]研究了钛合金表面沉积羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)膜在模拟人工体液中的腐蚀和耐磨性。秦林等^[10]对比研究了 Ti6Al4V 合金及其钼氮改性层在不同溶液中的抗腐蚀磨损性能。结果表明 Mo-N 改性层可显著提高 Ti6Al4V 合金的抗腐蚀磨损能力。

本文通过试验研究,探讨 TC4 阳极氧化膜和微弧氧化膜在生理介质中的摩擦电化学行为,为 TC4 氧化膜层在人体环境的应用提供试验依据。

1 实验部分

1.1 氧化膜制取

本试验主要针对 TC4 合金的表面氧化膜进行摩擦电化学试验。TC4 合金是一种既含有 α 稳定元素(铝)又含有 β 稳定元素(钒)的 $\alpha + \beta$ 双相组织的钛合金,材料状态为退火态。试件的尺寸为

收稿日期:2008-10-13; 修回日期:2009-04-20; 联系人:翟文杰, e-mail: zhaiwenjie@hit.edu.cn

作者简介:翟文杰(1964-),男,博士,教授,目前主要是从事摩擦电化学理论与应用研究。

10 mm ×10 mm ×16 mm.

1. 1. 1 阳极氧化 (Anodic Oxidation, AO)膜的制取

以耐蚀容器作电解槽,试件作阳极、不锈钢作阴极,采用直流稳压电源对 TC4合金进行阳极氧化处理.试件先后经 500[#]、800[#]及 1 000[#]水磨砂纸打磨后,酒精溶液超声波清洗 10 min,干燥后置入电解槽中进行阳极氧化处理,处理后用流水冲洗试件,并自然干燥.阳极氧化工艺为电压 10 ~ 30 V,电解液成份 15% H₂SO₄ + 5% H₃PO₄ + 5%甘油,常温,处理时间 20 ~ 30 min.由于钛阳极氧化膜生成时,在基体表面会产生一定的热量,若温度过高会加速膜层的溶解,影响膜的形成,使得膜厚降低.在配制电解液时加入适量的甘油,即使电解液温度突然升高,也不会影响氧化膜的形成.

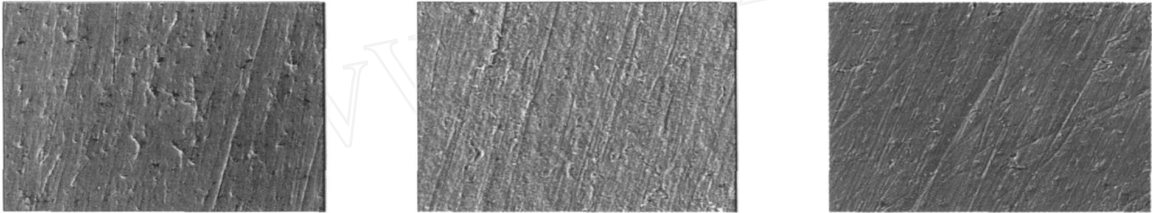
1. 1. 2 微弧氧化 (Micro - Arc Oxidation, MAO)膜的制取

以试件作阳极,电解槽的不锈钢内衬作阴极采

用交变脉冲电源对 TC4进行微弧氧化处理,处理过程中保持试件上的电流密度恒定.试件先后经 500[#]、800[#]及 1 000[#]水磨砂纸打磨后,碱液浸泡并清洗,在酒精溶液中超声清洗 10 min,烘干后置入电解槽中进行微弧氧化处理,处理后用流水冲洗试件,并自然干燥.微弧氧化工艺采用稳定的电流密度控制方式,脉冲频率 50 Hz,阳极电流密度 6 A/dm²,电压 250 ~ 450 V,电解液成份 16 g/L NaAlO₂ + 4 g/L Na₃PO₄,溶液 pH 值 10 ~ 11,温度 20 ~ 50 ,处理时间 20 ~ 60 min

1. 1. 3 试件的表面 SEM 形貌

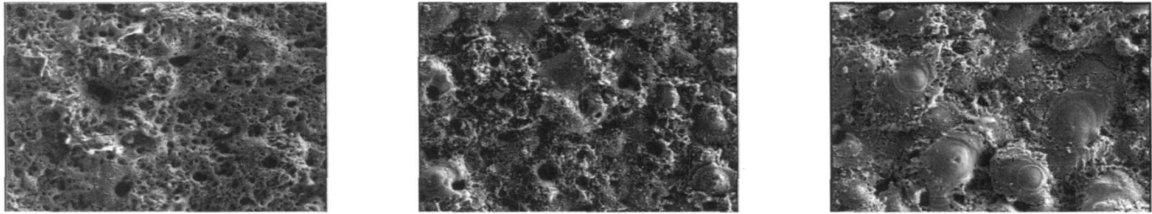
图 1所示分别为处理前 TC4合金及经 20 V 和 30 V 电压阳极氧化后 TC4合金表面的 SEM 照片.由图 1可见,经氧化处理后 TC4合金表面比基体表面更为光滑,表面缺陷明显减少.图 2为 TC4合金经不同时间微弧氧化处理后表面的 SEM 照片.由图 2可看出,随着氧化时间的延长,微弧放电形成的



(a) TC4 (b) 20 V (c) 30 V

Fig. 1 SEM micrographs of TC4 alloy and the AO films on TC4 alloy under different voltages

图 1 TC4 及其在不同电压下生成的阳极氧化膜表面的 SEM 照片



(a) TC4 (b) 20 V (c) 30 V

Fig. 2 SEM micrographs of the MAO coatings on TC4 alloy obtained at various time

图 2 经不同时间微弧氧化处理后 TC4 合金表面的 SEM 照片

微孔数量逐渐减少,微孔孔径逐渐增大,有些甚至变成明显的小孔洞;熔融烧结的微粒变得越来越大,膜表面的不平整程度逐渐增大.图中微孔的形貌类似火山口,周围存在有一些大小不等的微粒,部分微粒熔化后凝结在一起,形成类似火山喷发后的熔融烧结状残留.这是因为微弧放电区瞬间温度高达 2 000 ~ 5 000 K,可使膜层表面出现微区熔化.随着

氧化时间的增加,膜层的表面粗糙度增加.

1. 2 试验方法

为了考察 TC4表面氧化膜的摩擦电化学行为,选择聚四氟乙烯 (polychloro - tetrafluoro ethylene, PTFE)与 TC4各试件组成摩擦副,摩擦副间的滑动速度为 0.15 m/s.试验证明 PTFE有良好的透湿性能,同时对氯化钠气溶胶、粉末状和液体中的微生

物,均具有良好的防护性能^[11].其中模拟人工体液(simulated body fluid, SBF)配比为:NaCl 8.74 g, KCl 0.4 g, CaCl₂ 0.14 g, NaHCO₃ 0.35 g, C₆H₁₂O₆ (葡萄糖) 1.0 g, MgCl₂ · 6H₂O 0.01 g, Na₂HPO₄ · 12H₂O 0.06 g, H₂O 1 L,同时用 HCl和 NaOH来调节使溶液的 pH至 7.5左右,室温.测试前静置 30 min,使试件(研究电极)达到稳态再进行电化学性能测试.施加法向载荷 7N,在圆平动盘销式摩擦磨损试验机上进行试验以模拟人工关节的运动.

1.3 检测方法

采用三电极体系,即以试件为研究电极,Ag/AgCl电极为参比电极,碳棒为辅助电极,针对 0.9% NaCl生理盐水和模拟人工体液 2种水基介质,应用线性扫描(linear sweep voltammetry, LSV)的方法,获

得 LSV 曲线,扫描速率为 0.005 V/s,研究 TC4合金表面氧化膜的摩擦电化学行为.

摩擦系数由试验机设备的软件直接获得,试验结束后保持试样原貌,以观察磨损后磨屑或腐蚀物的形态,然后在丙酮中超声清洗 10 min,干燥后采用 SEM 观察磨痕表面形貌判断磨损机理.

2 结果与讨论

2.1 TC4阳极氧化膜的摩擦电化学行为

2.1.1 0.9% NaCl溶液中的摩擦电化学特性

图 3(a)为 TC4合金和其不同电压时形成的阳极氧化(AO)膜在 0.9% NaCl溶液中的 LSV 曲线.由

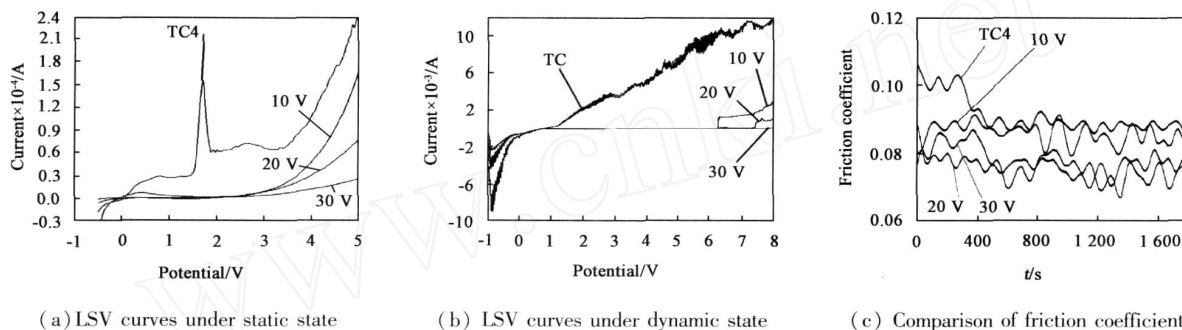


Fig. 3 Tribo-electrochemical properties of AO film in 0.9% NaCl solution

图 3 0.9% NaCl 溶液中 AO 膜的摩擦电化学特性

图 3 可看出,其阳极过程在不同电位范围呈现出不同的规律,TC4合金钝化区为 0.2~1.5 V,当电位到达 1.5 V 后,电流迅速增大,生成的钝化膜溶解.随后电流急剧下降,1.8 V 时金属表面又开始发生钝化,再钝化区 1.8~3.3 V,当电极电位增到 3.3 V 时,进入析氧区,电流再次增大,膜的溶解速度又大于生成速度,钝化膜被破坏,金属发生活性溶解.经 10、20 和 30 V 电压处理形成的阳极氧化膜,在 0.9% NaCl 溶液中具有较宽范围的稳定钝化区,腐蚀电流比较小,且随着处理电压的增加,其耐蚀性增加.

图 3(b)为 TC4 合金和其不同电压时形成的 AO 膜在 0.9% NaCl 溶液中与 PTFE 配副时动态的 LSV 曲线.由曲线可看出,在阴极过程中,TC4 比各阳极氧化膜更易发生析氢腐蚀.随着电位的正移,TC4 表面生成了钝化膜,但在摩擦的机械去除作用下,随着膜的不断破损和修复,电流值逐渐增大,说明动态摩擦下 TC4 表面膜的完整性很难维持.而经过阳极化处理的各试件,表现为加大的电流稳定

区,耐蚀性增强.在整个阳极过程中,10 V 的 AO 膜在 6 V 时电流发生突变,膜破裂,20 V 的 AO 膜在 7.4 V 时出现膜的破裂,而 30 V 的 AO 膜始终保持其完整性.动态摩擦时,各 AO 膜表现出比静态还好的耐蚀性,这是因为致密的 AO 膜与 PTFE 配副的表面都十分光滑,试件与 PTFE 盘面配副贴合得很紧密,试件暴露在溶液中的面积小,回路中电阻较大,电流值较小;同时膜的破损即时得到修复,表现出较为稳定的耐蚀性.

前述不同试件摩擦系数的对比如图 3(c)所示,TC4 的新表面的摩擦系数较大,随着表面钝化膜的形成摩擦系数略有下降.但在机械的作用下,伴随着膜的不断破损和修复,摩擦系数也发生波动.与 TC4 相比,AO 膜摩擦系数较低,处理电压越高摩擦系数越小.

2.1.2 SBF 溶液中的摩擦电化学特性

图 4(a)为 TC4 合金和其不同电压时形成的 AO 膜在 SBF 溶液中静态的 LSV 曲线. TC4 在 0~6.3 V

表现为稳定的钝化区,随后电流迅速上升,其间还出现小幅振荡现象.这是由于在 SBF 溶液中含有的 Cl^- 能够促进钝化膜的溶解,破坏膜的完整性,易导致点蚀发生.经 10、20 和 30 V 电压处理形成的 AO 膜,在 SBF 溶液中的 LSV 曲线没有突变,腐蚀电流比较小,尤其是 30 V 的 AO 膜更好.

图 4(b)为 TC4 合金和其不同电压时形成的 AO 膜与 PTFE 配副在 SBF 溶液中动态的 LSV 曲线.动态摩擦过程中 TC4 表现为活化溶解和钝化同时进行的频繁交替过程,曲线出现振荡现象,完整的钝化膜很难保持.10 V 和 20 V 膜表现为相似的变化规律,说明动态摩擦的机械作用使 AO 膜减薄,电阻变小,电流增大.这主要是 SBF 溶液中含有高分子成份,黏度较大,高分子物质容易粘附

在摩擦表面,在机械作用下易使膜破坏.而对 30V 的 AO 膜在动态过程中膜的破损与修复处于动态平衡,电流很稳定,钝化膜未破损,这说明 30V 的致密性和耐磨性均好.前述不同试件摩擦系数的对比如图 4(c)所示,由图可见,不同电压处理的各 AO 试件摩擦系数低于 TC4,与 NaCl 溶液中摩擦系数相比较,20 V 或 30 V 电压处理后的 AO 膜摩擦系数低.

2.2 TC4 微弧氧化膜的摩擦电化学行为

2.2.1 0.9% NaCl 溶液中的摩擦电化学特性

图 5(a)为不同氧化时间的 MAO 膜在相同溶液中的静态 LSV 曲线.比较图 5(a)与图 3(a)不难发现,MAO 膜的耐蚀性能相对于 TC4 氧化膜提高了

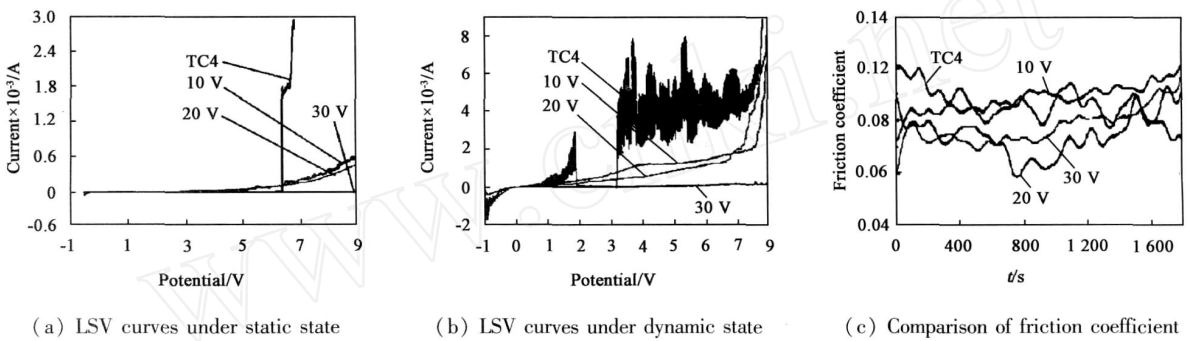


Fig. 4 Tribo-electrochemical properties of AO film in SBF solution
图 4 SBF 溶液中的 AO 膜的摩擦电化学特性

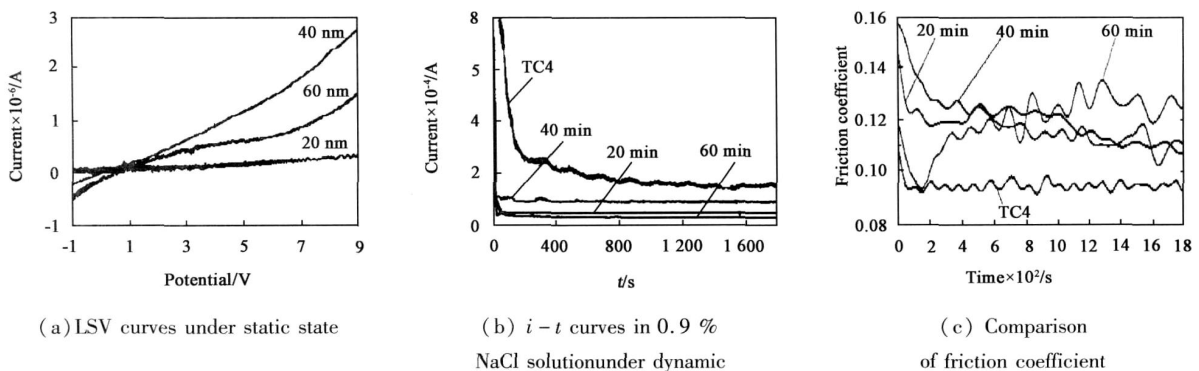


Fig. 5 Tribo-electrochemical properties of MAO film in 0.9% NaCl solution
图 5 0.9% NaCl 溶液中的 MAO 膜的摩擦电化学特性

2 个数量级.各 MAO 膜表现出的耐蚀性好坏依次是 20 min、60 min 和 40 min,其少许差异主要与膜层中的 TiO_2 相和 Al_2TiO_5 相的相对含量有关.随着氧化时间的增加,氧化膜的厚度逐渐增大,氧化膜内具有较好耐蚀性能的金红石 TiO_2 相含量逐渐增多,有助于 MAO 膜耐蚀性的提高,但随着氧化时间的增加,

其表面微孔孔径也增大,结构上的缺陷较多,也会影响耐蚀性的表现.可见,膜层的厚度、组成及结构上的缺陷等对 MAO 膜的耐蚀性能都会有影响.

图 5(b)是 TC4 和不同微弧氧化 (MAO) 时间的 MAO 膜在同一外加电压下动态的 $i-t$ 曲线.从曲线可以看出,在相同外加电压下,动态摩擦过程各试件

的电流很快降低并趋于稳定,而且 MAO 膜的电流较小,并随着氧化时间的增加而减小.图 5(c)为与图 5(b)同步的摩擦系数关系曲线.由图可以看出,在同一外加电压作用下,与 PTFE 配副的 TC4 试件的摩擦过程比较平稳,摩擦系数较小且稳定;而 MAO 膜的摩擦系数均高于 TC4 的,并有较大波动.这是由于 MAO 膜表面的多孔结构使得其表面粗糙不平,与光滑的 PTFE 摩擦时犁耕阻力增大,摩擦系数较大.表面越粗糙,摩擦系数越大,20 min 处理的摩擦系数最小.但进入 MAO 膜的微孔中的松软的转移膜[见后面图 7(b)关于 MAO 膜磨痕分析],极少参与和 PTFE 盘的对磨,所以摩擦系数仍稍高于 TC4/PTFE 的稳定摩擦系数.

2.2.2 SBF 溶液中的摩擦电化学特性

不同微弧氧化时间的 MAO 膜在 SBF 中静态的 LSV 曲线如图 6(a)所示.结合图 4(a)中 TC4 在 SBF 中的静态 LSV 曲线进行比较,不难发现,与 TC4 的耐蚀性相比 MAO 膜的耐蚀性能得到了显著提高.在电位扫描过程中各 MAO 膜的电流变化规律

相似,只是大小稍有差异,静态的耐蚀性能好.如前所述,这是由于膜层的厚度、组成及结构上的缺陷等的不同共同影响的.

同一外加电压下 TC4 和不同时间的 MAO 膜在 SBF 溶液中动态的 $i-t$ 曲线如图 6(b)所示.由图可以看出,在相同外加电压下,动态摩擦过程各试件的电流变化规律类似于 0.9% NaCl 溶液中的 $i-t$ 曲线. MAO 试件的电流随摩擦过程趋于稳定,并随着氧化时间的增加而减小,耐蚀性优于基体.图 6(c)为与图 6(b)同步测得的摩擦系数对比曲线.从图 6(c)曲线可以看出,在同一外加电压作用下,与 PTFE 配副的 TC4 的摩擦过程中摩擦系数呈现两次小幅下降,较为平稳;而 MAO 膜的摩擦系数则随着摩擦开始而迅速降低,并随摩擦过程的进行,趋于平稳,其摩擦系数稍高于 TC4 的.这与前述 0.9% NaCl 溶液中的动态摩擦现象类似,只是由于溶液成份的不同而稍有不同.

2.3 试件磨痕分析

图 7(a)是 TC4 的 AO 膜 / PTFE 配副摩擦磨损

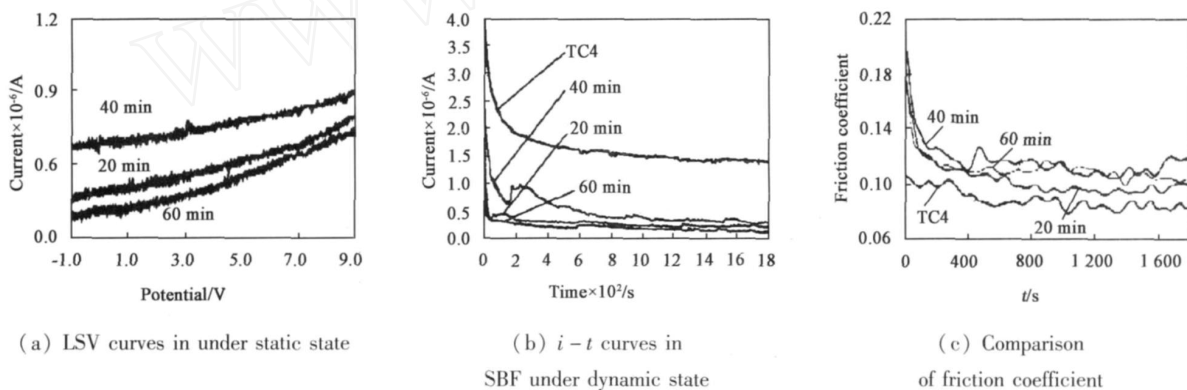


Fig. 6 Tribo-electrochemical properties of MAO film in SBF solution

图 6 SBF 溶液中的 MAO 膜的摩擦电化学特性

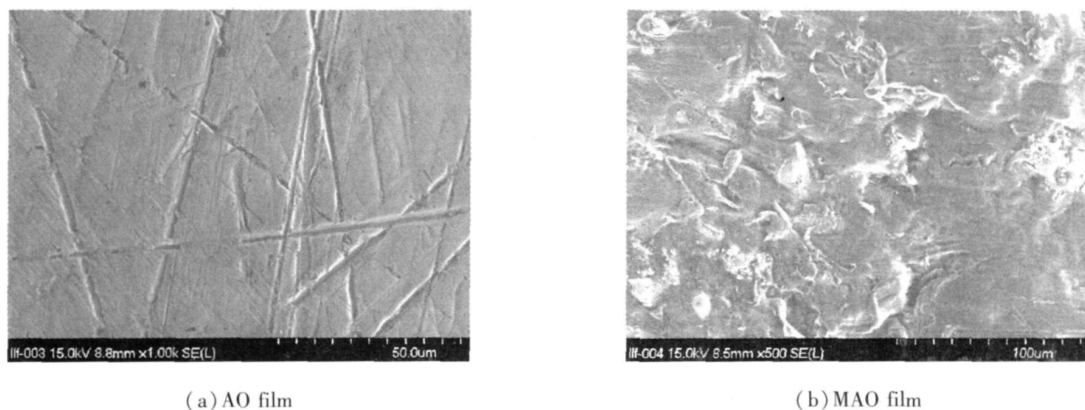


Fig. 7 SEM micrographs of worn tracks of oxidation coatings on TC4

图 7 与 PTFE 配副时 TC4 的两种氧化膜磨痕的 SEM 照片

后的表面 SEM 图. 由图可以看出, 由于经表面抛光后制取的 AO 膜表面比较光滑, 与 PTFE 对摩 30 min 后, 出现较多纵横交错的不规则划痕. 而图 7(b) 是 MAO 膜 /PTFE 配副摩擦磨损后的表面 SEM 图, 在相同摩擦条件下 MAO 膜与 PTFE 对摩时, 较软的 PTFE 盘面不断受到 MAO 膜中微孔尖边的犁削作用, 产生较大的摩擦. 部分微小的 PTFE 磨屑向多孔 MAO 膜的微孔内转移, 但难以完全堵塞微孔形成 PTFE 转移膜.

3 结论

a 与基体相比, TC4 的 AO 膜的耐蚀性增强, 摩擦系数降低, TC4 的 MAO 膜的耐腐蚀性能较 AO 膜有大幅度提高, 但摩擦系数较大.

b 处理时间为 20 min 的 MAO 膜表现出良好的摩擦及耐蚀性能, 这与其微弧氧化膜的表面粗糙度及膜层中微孔孔径有关.

参考文献:

- [1] 刘莲芳. 钛和铝合金氧化膜的摩擦电化学行为实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
Liu Lianfang. Experimental study and characteristic analysis on tribo-electrochemistry of titanium and aluminum alloy's oxidation film [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [2] 武万良, 李学伟. 钛合金激光熔覆技术研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 850 - 854.
Wu W L, Li X W. Research progresses on laser cladding of titanium alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 850 - 854.
- [3] 周金芳, 杨生荣, 邱宜农. 钛及钛合金硬组织修复材料表面改性研究现状及展望 [J]. 科技资讯, 2007, 20: 18.
Zhou J F, Yang S R, Qiu Y N. Status and prospects of the surface modification of titanium and titanium alloy as hard tissue repair [J]. Science & Technology Information, 2007, 20: 18.
- [4] 刘宝国, 于天亮, 王海侠. 口腔用钛及钛合金种植体及其表面处理的研究进展 [J]. 黑龙江医学, 2008, 5: 338 - 374.
Liu B G, Yu T L, Wang H X. Research progress of implant Ti and its alloy in oral and the management of its surface [J]. Heilongjiang Medical Journal, 2008, 5: 338 - 374.
- [5] 杜志惠, 崔振铎, 朱胜利, 等. 钛合金阳极氧化膜在 Hank's 溶液中的腐蚀行为 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 101 - 103.
Du Z H, Cui Z D, Zhu S L, et al. Corrosion behavior in hank's solution of the anodic oxide film on Ti alloy [J]. Materials Treatment, 2004, 25(6): 101 - 103.
- [6] V Zwilling, M Aucouturier, E Darque - Ceretti. Anodic oxide of titanium and Ti - 6Al - 4V alloy in chromic media [J]. Electrochemical Acta, 1999, 45(6): 921 - 929.
- [7] 张新平, 于思荣, 何镇明, 等. 新型牙科用 Ti 合金人工体液中电化学腐蚀研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(5): 249 - 250.
Zhang X P, Yu S R, He Z M, et al. Electrochemical corrosion of new dental Ti alloys in an artificial body fluid [J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2003, 15(5): 249 - 250.
- [8] M A Khan, A Cigada. Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti - 6Al - 4V alloy in simulated physiological solution [J]. Biomaterials, 1997, 18(11): 983 - 987.
- [9] M Cabrini, R L Williams, D F Williams. In - vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment [J]. Biomaterials, 1996, 17(22): 2117 - 2126.
- [10] 秦林, 詹科, 范爱兰, 等. Ti6Al4V 合金渗镀 Mo - N 表面改性层在不同腐蚀环境下的抗磨损行为研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 725 - 728.
Qin L, Zhan K, Fan A L, et al. Corrosion - wear behavior of molybdenum nitride layer on Ti6Al4V alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(4): 725 - 728.
- [11] 李瑞欣, 张西正, 庞估, 等. 聚四氟乙烯复合膜材料的透湿性和生物防护性能研究 [J]. 科学研究, 2007, 5: 9 - 11.
Li R X, Zhang X Z, Pang J, et al. Study on the property of water vapour transmission rate and biological defence of PTFE composite membrane [J]. China Personal Protective Equipment, 2007, 5: 9 - 11.

Tribo - Electrochemical Characteristics of Ti-6Al-4V's Oxidation Film in Body Fluid

ZHAIWen-jie, ZHUBao-quan, LULian-fang

(School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The tribo - electrochemical behaviors of oxide films on titanium alloy TC4 (Ti - 6Al - 4V) were investigated in 0.9% NaCl and simulated body fluid by using a translational pin - on - disc friction tester. The anode oxide films and micro - arc oxidation coatings were prepared on TC4 and PTFE was used as opposite rubbing material. The friction coefficient curves were obtained from the tester and the corresponding tribo - electrochemical curves were achieved from a connected three - electrode system. The corrosion resistance of micro - arc oxidation coating was found to be about 2 orders of magnitude higher than that of anode oxide film under static state. Anode oxide films on TC4 showed better corrosion resistance and lower friction coefficient than that of TC4 substrate. The higher the treated voltage was, the lower the friction coefficient. Although micro - arc oxidation coatings on TC4 demonstrated a remarkable increase in corrosion resistance, their friction coefficients were higher than that of untreated TC4. The micro - arc oxidation coating treated for 20 minutes showed a better corrosion resistance and frictional performance. By comparing the SEM surface morphologies of the worn test pieces, the reasons for high friction of micro - arc oxidation films were analyzed, which was related to the large micro - hole diameter and surface roughness of micro - arc oxidation coating.

Key words: characteristic of tribo - electrochemistry, micro - arc oxidation coating, simulated body fluid

Author: ZHAIWen-jie, male, born in 1964, Ph. D., Professor, e-mail: zhaiwenjie@hit.edu.cn