# 钛合金微弧氧化生物膜制备与性能研究

陈宏，丁健，陈永楠，邢亚哲，郝建民

（长安大学 材料科学与工程学院，西安 710061）

**摘 要：**综合国内外钛合金微弧氧化生物膜制备的方法，主要阐述了电参数与电解液对钛合金微弧氧化生物膜结构以及性能的影响机制。脉冲电源下，电流对膜层的制备具有良好的调整作用，且得到的膜层厚度显著增大。膜层厚度随氧化电压的升高而增加时，膜层表面颜色与腐蚀电位也发生变化。增加脉宽，降低频率时，单脉冲放电能量随之增加，微弧氧化成膜速率显著加快。不同体系电解液制备的膜层表面粗糙度、微孔结构等存在差异。在电解液中引入银、锌、铜离子能有效改善植入物涂层表面细菌黏附引起的异物炎症问题，增强其抗菌作用。基于目前钛合金微弧氧化的研究进展，展望了该研究方向，对钛合金植入物在临床医学应用发展中具有积极的促进作用。

**关键词：**钛合金；微弧氧化；陶瓷膜；生物相容性；耐蚀性

**中图分类号：**TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)03-0045-06

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.004

# Study on Preparation and Properties of Micro-arc Oxidation Biofilm on Titanium Alloy

*CHEN Hong, DING Jian, CHEN Yong-nan, XING Ya-zhe, HAO Jian-min*

(School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**ABSTRACT:** This paper summarized the preparation methods of micro-arc oxidation biofilm on titanium alloy at home and abroad, and mainly elaborated the influence mechanism of electrical parameters and electrolyte on the structure and performance of micro-arc oxidation biofilm on titanium alloy. The current under the pulse power supply had a good adjustment effect on the preparation of the film, and the thickness of the obtained film was significantly increased. When the film thickness increased with the increased of the oxidation voltage, the color of the film surface and the corrosion potential also changed. When the pulse width was increased and the frequency was decreased, the single pulse discharge energy was increased, and the film formation rate of micro-arc oxidation was significantly accelerated. There are differences in the surface roughness and microporous structure of membranes prepared from different electrolyte systems. The introduction of silver, zinc, and copper ions into the electrolyte can effectively improve the problem of foreign body inflammation caused by bacterial adhesion on the

**收稿日期：**2020-12-07；**修订日期：**2021-01-12

**Received：**2020-12-07；**Revised：**2021-01-12

**基金项目：**陕西省重点研发计划项目（2020GY-249）；科技创新人才服务企业项目（2020KJRC0128）

**Fund：**Key R & D Projects of Shaanxi Province (2020GY-249); Enterprise Projects of Science and Technology Innovation Talents Service (2020KJRC0128)

**作者简介：**陈宏（1977—），女，博士，副教授，主要研究方向为轻合金表面改性。

**Biography：**CHEN Hong (1977—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: Surface modification of light alloys.

**通讯作者：**陈永楠（1981—），男，博士，教授，主要研究方向为钛合金先进加工及表面处理技术。邮箱：chenyongnan@chd.edu.cn

**Corresponding author：**CHEN Yong-nan (1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: advanced processing and surface treatment technology of titanium alloy. E-mail: chenyongnan@chd.edu.cn

**引文格式：**陈宏，丁健，陈永楠，等. 钛合金微弧氧化生物膜制备与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 45-50.

CHEN Hong, DING Jian, CHEN Yong-nan, et al. Study on preparation and properties of micro-arc oxidation biofilm on titanium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 45-50.

surface of the implant coating, thereby enhancing its antibacterial effect. Based on the current research progress of titanium alloy micro-arc oxidation, this research direction was prospected, and it had a positive role in promoting the development of titanium alloy implants in clinical medical applications.

**KEY WORDS:** titanium alloy; micro-arc oxidation; ceramic coating; biocompatibility; corrosion resistance

钛合金具有低密度、高比强度、高耐蚀性、良好的生物相容性等特点，在生物医学领域得到了广泛应用[1-3]。然而由于它的表面硬度低、耐磨性能差，且移植体对细胞的黏附性能差，使得它在生物医疗应用中受到限制。近年来，针对摩擦学性能差、生物惰性高等问题，开展了钛合金表面处理技术的研究，主要有激光熔覆[4]、微弧氧化（MAO）[5]、电沉积[6]等技术，旨在于钛合金表面形成均匀涂层，改善材料的使用性能。其中，微弧氧化技术具有工艺流程简单、电解液绿色环保、对工件尺寸限制较少等优势，在钛合金表面处理领域得到了广泛应用[7-10]。

微弧氧化工艺由阳极氧化衍生而来，是将钛合金作为阳极置于电解液中，在其和惰性阴极之间施加高电压，使材料表面产生微弧放电，进而在钛合金表面原位生成氧化膜的新型表面处理技术[11-13]。本文主要阐述了钛合金微弧氧化生物膜制备中电源类型、氧化电压、脉冲能量、电解液类型对其微观结构及性能的影响，结合钛合金的生物相容性与磨损性能对其制备的微弧氧化生物膜进行探讨，并对钛合金微弧氧化方向进行了展望。

# 1 电参数对钛合金微弧氧化生物膜的影响

## 1.1 电源类型对结构及耐蚀性的影响

电源是微弧氧化过程中灵活控制的系统环节，通过改进电源特性，优化电源参数，是以最小耗能获得最佳膜层的重要途径[14]。电源形式主要有直流、交流以及脉冲，一般采用恒定电压或者恒定电流模式进行微弧氧化处理。直流电源模式下，处理时间短，膜层薄，输出的直流电压变化单调，对膜层的调整作用较小。Matykina 等[15]将钛箔置于硅酸盐电解液中，直流电源模式下处理 10 min，膜层厚度仅为 8.1 μm，置于磷酸盐电解液中，膜层厚度仅为 8.2 μm，直观反映了直流电源下膜层的生长情况，但缺乏相应直流电源对膜层生长机理的探讨。与直流电源相比，交流和脉冲电源避免了电极表面的附加极化作用，微弧氧化处理时间长，膜层厚度高达五十多微米[16]。脉冲电源下，电流具有特殊的“针尖”作用，减少了局部火花放电面积，放电微孔彼此重叠，膜层孔隙率减少，耐腐蚀性能显著提高[17]。Sobolev 等[18]在 $Na_2CO_3$ 和 $Na_2SiO_3$ 的电解液中，采用方波脉冲电流对 Ti-6Al-4V 进行 MAO 处理，脉冲电流频率越高，孔隙率越小，膜层越致密。电流频率在 1000 Hz 时，腐蚀电流密度为 17.26 nA/cm$^2$，腐蚀电位为 300.085 mV，与未 MAO 处理时相比，耐蚀性高出 125 倍。基于脉冲电流下膜层耐腐蚀性能的显著提升，调整恰当的脉冲电流频率对膜层具有积极的促进作用，更为重要的是，脉冲电流对钛合金基材的热输入小，且能保证基材原有力学性能不受负面影响，因而被广泛应用。

## 1.2 氧化电压对颜色及腐蚀电位的影响

钛合金微弧氧化经历阳极氧化、火花放电、微弧放电阶段。其中阳极氧化阶段制备的膜层，能够有效改善钛合金植入物表面的生物惰性，并增强其生物相容性[19]。Michalska[20]等利用 Ti-13Nb-13Zr 在乳酸钙水溶液中的阳极氧化，将血红蛋白骨髓间充质干细胞接种在阳极氧化膜上进行细胞培养。研究结果表明，氧化膜使得碱性磷酸酶活性增加了约 27%，胶原蛋白含量增加了 15%，细胞外基质矿化相对参考值增加了 30%以上，显著增强了 Ti-13Nb-13Zr 基体的生物活性，使得该合金成为一种具有吸引力的硬组织植入材料。钛合金阳极氧化阶段存在着色现象，绚丽的色光效果有利于增强人眼辨识度，且能同时呈现多种颜色，成为一种理想的功能装饰涂层。膜层显色由干涉加强光色与减弱光色的互补光色相互叠加，综合显色而实现[21]。由薄膜干涉原理可知，氧化膜的颜色变化是膜厚的函数，即通过改变电压控制氧化膜厚度，进而决定氧化膜颜色[22]。阳极氧化过程中，膜层厚度较薄，难以直接通过控制膜厚获得不同的颜色，具体反映在电源电压对它的宏观调整作用。研究表明，膜层厚度以 2 nm/V 增加[23]。阳极氧化电压升高过程中，薄膜由于厚度增加，自腐蚀电位出现正向变化，而当电压达到击穿电位时，电解液涌入放电通道，产生原电池，使得薄膜自腐蚀电位出现反向变化。对自腐蚀电位变化的研究仅局限于阳极氧化阶段，在火花放电、微弧放电阶段的自腐蚀电位变化规律目前尚未分析与总结。

## 1.3 脉冲能量对结构及成膜速率的影响

钛合金微弧氧化生物膜的表面质量和生长速率取决于单脉冲的放电能量[24]。单个脉冲平均能量公式为 $E_p=\int_0^t U_p I_p \mathrm{d}t$，其中 $U_p/I_p$ 为电压/电流脉冲的幅值，$t$ 为脉冲宽度。改变频率（$f$=1/$T$，$T$ 为脉冲周期）或占空比（$D$=$t$/$T$）均可改变单个脉冲能量。增加脉冲宽度，单个脉冲平均能量增加，MAO 成膜速率显著

加快。Wang 等[25]对 Ti-6Al-4V 在 $NaAlO_2$ 与 $Na_3PO_4$ 的水溶液中进行微弧氧化，也发现了类似的现象。随着脉冲宽度由 0.5 ms 增加至 8 ms 时，相同时间内，陶瓷涂层厚度由 25 μm 增加至 31 μm，平均增长率显著提高。成膜速率显著提高具体反映在微弧氧化放电过程更为激烈，膜层表面孔洞不一，腐蚀性溶液离子渗透较为容易，降低了其耐腐蚀性能，因此选择合适的脉宽对于探究膜层的腐蚀性能显得尤为重要。降低频率，脉冲能量随之增加，使得放电强度变大、火花放电持续时间延长，大量熔融氧化物在电解液的液淬作用下快速凝固结晶，氧化膜表面孔洞直径增加且粗糙度提高。Torres 等[26]将钛基板置于 $Na_3PO_4$ 与 NaOH 的水溶液中进行微弧氧化，当脉冲频率由 1000 Hz 增加至 2000 Hz 时，氧化膜表面的微孔平均直径由 632 nm 降至 417 nm，且氧化膜中纳米晶体的晶粒尺寸由 29 nm 减少至 21 nm。

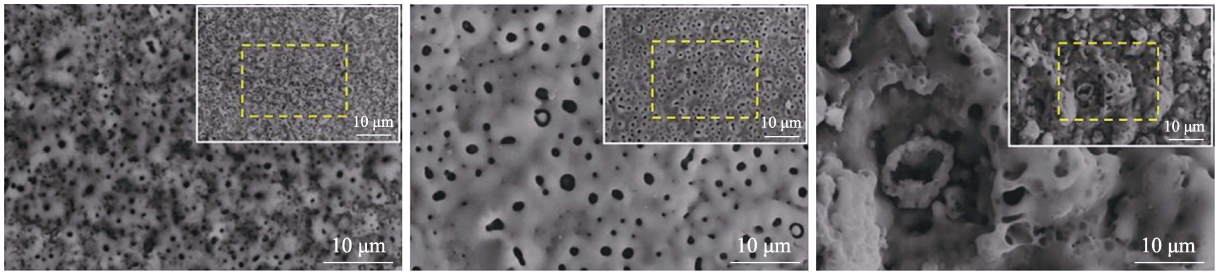
## 2　电解液对钛合金微弧氧化生物膜的影响

### 2.1　电解液种类对微观结构的影响

钛合金微弧氧化生物膜的相成分、结构形貌以及性能主要取决于电解液，目前常用电解液有磷酸盐、铝酸盐、硅酸盐等[27-29]。以硅酸盐体系制备的氧化膜厚度大，表面粗糙，且易脱落；以铝酸盐制备的氧化膜表面微孔直径小，但其孔隙率高；以磷酸盐制备的氧化膜表面光滑，但微孔大小分布不均。不同电解液中制得的微弧氧化膜的 SEM 形貌如图 1 所示[30]。相对于单一溶液体系，复合溶液体系能够有效综合单一溶液体系的特点，使得制备的氧化膜质量更加优异，但同时由于复合溶液体系中杂质元素的引入，不可避免地对离子成膜反应产生影响，这使得定性分析氧化膜微观结构变的愈加困难。微弧氧化电解液一般多为碱性，pH 值可达 12 左右。随着 pH 增加，溶液中 $OH^-$ 浓度上升，提高了溶液电导性，降低了其电流密度。在电场引力作用下，$OH^-$ 汇聚于阳极钛合金表面，与惰性阴极之间形成电位差。当外加电压达到击穿电位时，触发薄膜局部单次微区放电，进而形成电击穿多孔结构。

### 2.2　添加剂对耐蚀性的影响

电解液的化学成分是影响钛合金微弧氧化生物膜结构与性能的重要参数之一，使用不同的化学添加剂可以改变电解质的组成与特性，进而影响微弧氧化成膜过程。Molaei 等[31]将纯钛置于 $NaAlO_2$ 水溶液中微弧氧化，分别添加磷酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、氟化钠、四硼酸钠后，PEO 氧化膜的腐蚀电流密度分别为 $8.80\times10^{-8}$、$1.24\times10^{-7}$、$2.78\times10^{-6}$、$3.82\times10^{-6}$、$1.17\times10^{-5}$ A/cm$^2$。$PO_4^{3-}$的引入使得膜层表面更为致密且均匀，耐腐蚀性能显著增强，但并未叙述 $PO_4^{3-}$对膜层生长的作用机制。而引入的 $F^-$在酸性条件下易与 $H^+$ 结合，形成氟化氢，破坏了钛合金表面的钝化层，$TiO_2$ 薄膜溶解，出现腐蚀破坏，制备的陶瓷膜常出现膜基结合力弱导致的脱落现象。夏伶勤等[32]对 TA15 合金微弧氧化时添加 $K_2ZrF_6$，试验结果表明，陶瓷膜在 700 ℃出现部分剥落，在 800 ℃基本完全剥落，相比于未添加时的陶瓷膜，抗热震性能减弱，进而证实了 $F^-$的作用机制，却并未讨论 $K^+$与 $Zr^{2+}$的引入是否对膜层脱落现象产生间接的影响。




a 铝酸盐　　b 磷酸盐　　c 硅酸盐

图 1　不同电解液中所得微弧氧化膜的 SEM 图[30]

Fig.1 SEM images of micro-arc oxidation film in different electrolyte systems[30]: a) aluminate; b) phosphate; c) silicate

## 3　钛合金微弧氧化生物膜性能研究

### 3.1　相容性

钛合金具有高耐蚀性、较低的细胞毒性、优异的生物相容性，使其成为生物医学的理想植入物候选材料[33-35]。它在人体的硬组织（骨和牙）修复、心脏起搏器、心脑血管支架等领域具有广泛的应用[36]。由于钛合金的弹性模量（约 110 GPa）远高于人体骨骼（约 30 GPa），移植体与骨骼在应力作用下发生不同程度的应变，阻碍了自然骨组织力学信号的传递，由此引发的应力遮挡问题影响了骨骼修复与自愈[37]。目前，通过在钛合金移植体结构中设计气孔，产生弹性模量可调的多孔钛合金，使其性能与身体不同部位植入物所需的力学性能相匹配，以此改善应力遮挡效应。移植体中的气孔结构有助于促进骨长入与细胞攀附，从

而更好地对周围组织进行机械固定，随后采用生物陶瓷膜促进其化学结合[38]。Shbeh 等[39]采用 PEO 处理多孔钛合金零件时，孔隙率高的样品由于电容的增加，形成了更厚的表面涂层，可以达到相对致密样品涂层厚度的 3 倍以上，且样品多孔结构与皮下涂层网络有效缓解了应力遮挡效应，并改善其化学整合作用。其次，与生物活性材料羟基磷灰石相比，钛合金的生物惰性使得成骨细胞对植入物的黏附性能差，不利于成骨细胞的攀附与生长[40-41]。采用微弧氧化工艺在钛合金表面制备的氧化膜，薄膜中的微孔结构有利于成骨细胞与它之间达到高度的啮合作用，且陶瓷膜中的磷、钙元素可促进细胞的附着、扩散和生长。这可归因于它们与骨基质蛋白的化学结合，刺激了骨组织与植入物表面之间的生物化学结合。Li 等[42]将纯钛置于醋酸钙与甘油磷酸钙的水溶液中微弧氧化，涂层在含碱性成纤维细胞因子的 DBPS 溶液中浸泡 24 h 后，形成了羟基磷灰石。移植下颌骨试验表明，涂层植入物的表面周围形成了同位骨，且接触紧密，表现出良好的生物相容性，但并未说明钙磷化合物是如何诱导形成羟基磷灰石的，且缺乏羟基磷灰石的生成对骨生长的作用机理。

钛合金移植体在术后易出现炎症和细菌黏附等潜在风险，黏附在植入物表面的细菌聚集在水合聚合物基质中形成生物膜，会阻碍成骨细胞的粘附与生长[43]。为了克服这一障碍，将抑菌涂层覆盖于植入物表面被认为是一种可行的解决方案，通过在 PEO 涂层中引入银、铜、锌等离子可显著增强其抗菌性能。银离子能够改变细菌细胞膜上蛋白质的结构与功能，导致它们最终退化，但较高的银离子含量易引发细胞毒性，故而未受到广泛的推广。铜离子具有破坏细胞膜和干扰 DNA 复制的抗菌特性，受到了广泛关注[44]。Zhang 等[45]将钛基板置于甘油磷酸盐与醋酸铜的水溶液中微弧氧化，涂层浸泡 7 天后，$Cu^{2+}$的释放浓度由 4.5%降至 2.3%，表面黏附的金黄色葡萄球菌数量显著减少，表现出良好的抗菌性能，但未考虑到 $Cu^{2+}$的含量是否引发了细胞毒性，而不利于细胞的生长。锌是人体骨骼中的微量元素，参与生物功能，如 DNA 合成、酶活性和生物矿化作用。$Zn^{2+}$的掺入赋予了植入物表面促进成骨和抗菌的能力，且锌对组织的细胞毒性最小。Zhang 等[46]将纯钛置于水合醋酸钙溶液中微弧氧化，随后在醋酸锌溶液中进行水热处理，金黄色葡萄球菌黏附试验表明，涂层表面有细胞溶解碎片的痕迹，抗菌率达到 96.1%，具有良好的抑菌效果。

### 3.2 磨损性能

摩擦腐蚀现象被认为是牙种植体失败的主要原因之一，由于咀嚼载荷在钛合金种植体与骨界面产生循环微运动，磨损碎片与腐蚀产物会被释放到种植体周围位置，引起异物炎症反应，导致假体周围骨溶解，种植体出现松动。微弧氧化处理后，光滑的陶瓷质氧化膜不仅降低了种植体表面的摩擦系数，而且避免了粘着磨损的破坏。Aives 等[47]在人造唾液中进行往复滑动试验，研究了膜层的摩擦腐蚀行为。结果表明，纯钛在摩擦开始时，腐蚀电位下降至–0.82 V，并在摩擦结束前保持该值。PEO 氧化膜在摩擦开始后，腐蚀电位降至–0.75 V，摩擦几秒钟后，电势增加，达到稳定状态值–0.55 V，直至摩擦测试结束。与纯钛相比，PEO 氧化膜腐蚀倾向较低，且这种行为在摩擦腐蚀试验之前、期间和之后都保持不变，这对于研究钛合金种植体在人体口腔中的腐蚀具有指导性意义。微弧氧化膜表面固有的多孔结构为润滑介质的储存提供了可能性，且能显著改善膜层的润滑性能[48-49]。Chang 等[50]将 Ti-6Al-4V 置于含有 $MoS_2$ 的磷酸盐溶液中微弧氧化，基材摩擦系数由 0.58 降低至 0.48，磨损率由 $6.9\times10^{-4}$ $mm^3/(N\cdot m)$降低至 $0.96\times10^{-4}$ $mm^3/(N\cdot m)$，膜基结合力高达到 40 N，具有良好的摩擦学性能。钛合金硬度较低[51]，一般仅为 350HV 左右。微弧氧化处理后，表面膜层硬度约为基体的 2~3 倍，耐磨损性能大幅度提升。齐玉明等[52]将 Ti-6Al-4V 在 $NaAlO_2$ 溶液中微弧氧化，陶瓷膜硬度高达到 1140HV，显著改善了钛合金磨损性能差的问题，使得钛合金在医疗器械的摩擦零部件中运用更为广泛。

## 4 结语

近年来，钛合金微弧氧化技术得到了广泛的商业应用，它的诸多优势在未来发展中具有潜在吸引力，但仍存在一些不可避免的问题尚未解决，比如电解液中离子成膜反应理论研究、多功能梯度膜层设计以及微弧氧化电源能耗大等问题有待进一步深入研究。

未来，钛合金微弧氧化技术的研究与完善可以从如下几个角度细化：

1）无机抗菌剂的掺入使骨植入物涂层表面具有良好的抗菌作用，但无机抗菌剂的溶出速率与量未能有效调控，进而易引发细胞毒性反应。负载抗生素的微弧氧化涂层能够有效治疗周围细菌感染，且具有良好的抗菌活性，成为了一个重要的研究方向。

2）钛合金植入物在生理服役环境中易受到腐蚀与磨损的交互作用，使得植入物的力学性能下降，运用微弧氧化技术在钛合金植入物表面制备一种粘附强度高的减摩涂层，对于人体长期服役显得尤为重要。

**参考文献：**

[1] MORTAZAVI G, JIANG J, MEIETIS E I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium [J]. Applied surface science, 2019, 488: 370-382.

[2] KIM S P, KASEEM M, CHOE H C. Plasma electrolytic oxidation of Ti-25Nb-*x*Ta alloys in solution containing Ca and P ions[J]. Surface & coatings technology, 2020, 395:

125916.
[3] GRISTINA G C, MARIA L R M, VICENTE A B, et al. Application of plasma electrolytic oxidation coating on powder metallurgy Ti-6Al-4V for dental implants[J]. Metals, 2020, 10: 1167.
[4] 张蕾涛, 刘德鑫, 张伟墙, 等. 钛合金表面激光熔覆涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 97-104.
ZHANG Lei-tao, LIU De-xin, ZHANG Wei-qiang, et al. Research progress of laser cladding coating on titanium alloy surface[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 97-104.
[5] EN A, FA A, MRPA B, et al. Effect of $ZrO_2$ nanoparticles addition to PEO coatings on Ti-6Al-4V substrate: Microstructural analysis, corrosion behavior and antibacterial effect of coatings in Hank's physiological solution[J]. Geramics international, 2020, 46(9): 13114-13124.
[6] BUCUR A I, LINUL E, TARANU B O. Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition[J]. Applied surface science, 2020, 527: 146820.
[7] ZHANG X X, CAI G Y, LV Y, et al. Growth mechanism of titania on titanium substrate during the early stage of plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2020, 400: 126202.
[8] YU J M, KIM H J, AHN S G, et al. Plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V alloy in electrolytes containing bone formation ions[J]. Applied surface science, 2020, 513: 145776.
[9] KASEEM M, CHOE H C. Triggering the hydroxyapatite deposition on the surface of PEO-coated Ti-6Al-4V alloy via the dual incorporation of Zn and Mg ions[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 819: 153038.
[10] LIAO S C, CHANG C T, CHEN C Y, et al. Functionalization of pure titanium MAO coatings by surface modifications for biomedical applications[J]. Surface & coatings technology, 2020, 394: 125812.
[11] SIMCHEN F, SIEBER M, KOPP A, et al. Introduction to plasma electrolytic oxidation an overview of the process and applications[J]. Coatings, 2020, 10: 628.
[12] CIYNE T W, TROUGHTON S C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals[J]. International materials reviews, 2018, 64(3): 127-162.
[13] MOLAEI M, FATTAH A A, KESHAVARZ M K. Influence of different sodium-based additives on corrosion resistance of PEO coatings on pure Ti[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2019, 2: 247-255.
[14] 杨威, 赵玉峰, 杨世彦. 微弧氧化电源特性和参数对膜层性能及电能消耗的影响[J]. 材料工程, 2010(2): 86-90.
YANG Wei, ZHAO Yu-feng, YANG Shi-yan. Influence of characteristics and parameters of micro-arc oxidation power supply on film performance and power consumption [J]. Journal of materials engineering, 2010(02): 86-90.
[15] MATYKINA E, MONFORT F L, BERKANI A, et al. Tracing locations of new coating material during spark anodizing of titanium[J]. Philosophical magazine, 2006, 86(1): 49-66.
[16] 赵玉峰. 微弧氧化电流脉冲电源及其负载电气特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
ZAHO Yu-feng. Research on electrical characteristics of micro-arc oxidation current pulse power supply and its load[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
[17] 陈小红, 曾敏, 曹彪. 微弧氧化电源的研究现状[J]. 新技术新工艺, 2008(3): 87-89.
CHEN Xiao-hong, ZENG Min, CAO Biao. Research status of micro-arc oxidation power supply[J]. New technology and new process, 2008(3): 87-89.
[18] SOBOLEV A, KOSSENKO A, BORODIANSKIY K. Study of the e□ect of current pulse frequency on Ti-6Al-4V alloy coating formation by micro arc oxidation[J]. Materials, 2019, 12: 3983.
[19] MATIJOSIUS T, AUGUSTAS P, ALINA E, et al. Friction reduction using nanothin titanium layers on anodized aluminum as potential bioceramic material[J]. Ceramics international, 2020, 46: 15581-15593.
[20] MICHALSKA J, SOWA M, PIOTROWSKA M, et al. Incorporation of Ca ions into anodic oxide coatings on the Ti-13Nb-13Zr alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Materials science & engineering, 2019, 104: 109957.
[21] 张斌英, 郝建民, 陈永楠, 等. TC4 钛合金阳极氧化着色膜显色规律探讨[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 308-316.
ZHANG Bin-ying, HAO Jian-min, CHEN Yong-nan, et al. Discussion on the color development of TC4 titanium alloy anodic oxidation film[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 308-316.
[22] 王珊, 刘志超. TC4 钛合金阳极氧化着色膜不同电压下的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 91-94.
WANG Shan, LIU Zhi-chao. Corrosion resistance of TC4 titanium alloy anodized colored film under different voltages[J]. Material protection, 2018, 51(7): 91-94.
[23] 徐照英, 张腾飞, 苏永要, 等. 钛合金表面阳极氧化着色及摩擦学特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(8): 734-740.
XU Zhao-ying, ZHANG Teng-fei, SU Yong-yao, et al. Study on the coloring and tribological properties of titanium alloy surface anodic oxidation[J]. Journal of vacuum science and technology, 2020, 40(8): 734-740.
[24] ZHANG X L, ZHANG Y F, CHANG L M, et al. Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 132: 909-915.
[25] WANG J H, WANG J, LU Y, et al. Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy[J]. Applied surface science, 2015, 324: 405-413.
[26] TORRES C D A, GORDILLO D F, MOYA B S N. Effect of the voltage pulse frequency on the structure of $TiO_2$ coatings grown by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of physics, 2017, 935: 012067.
[27] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and coatings

technology, 2000, 130: 195-206.

[28] MALINOVSCHI V, MARIN A, ANDREI V, et al. Obtaining and characterization of PEO layers prepared on CP-Ti in sodium dihydrogen phosphate dihydrate acidic electrolyte solution[J]. Surface & coatings technology, 2019, 375: 621-636.

[29] MOLAEI M, FATTAH-ALHOSSEINI A, GASHTI S O. Sodium aluminate concentration effects on microstructure and corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on pure titanium[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2018, 49A(1): 368-375.

[30] ARASH F A, KESHAVARZ M K, MARYAM M, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2018, 49: 1-14.

[31] MOLAEI M, FATTAH A A, KESHAVARZ M K. Influence of different sodium-based additives on corrosion resistance of PEO coatings on pure Ti[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2019, 2: 247-255.

[32] 夏伶勤, 韩建民, 李卫京, 等. 添加 $K_2ZrF_6$ 对钛合金微弧氧化膜层组织结构的影响[J]. 北京交通大学学报, 2013, 37(2): 114-118.
XIA Ling-qin, HAN Jian-min, LI Wei-jing, et al. The effect of adding $K_2ZrF_6$ on the micro-arc oxidation coating structure of titanium alloy[J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2013, 37(2): 114-118.

[33] LI Y D, WANG W Q, LIU H Y, et al. Formation and in vitro/in vivo performance of “cortex-like” micro/nanostructured $TiO_2$ coatings on titanium by micro-arc oxidation[J]. Materials science & engineering C, 2018, 87: 90-103.

[34] BAI L, DU Z B, DU J J, et al. A multifaceted coating on titanium dictates osteoimmunomodulation and osteo/angiogenesis towards ameliorative osseointegration[J]. Biomaterials, 2018, 162: 154-169.

[35] XU L, ZHANG K, WU C, et al. Micro-arc oxidation enhances the blood compatibility of ultrafine-grained pure titanium[J]. Materials, 2017, 10, 1446.

[36] SEDELNIKOVA M, KOMAROVA E G, SHARKEEV Y P, et al. Comparative investigations of structure and properties of micro-arc wollastonite-calcium phosphate coatings on titanium and zirconiumniobium alloy[J]. Bioactive materials, 2017, 2: 177-184.

[37] 周晓璐, 李伟, 张帅, 等. 生物医用多孔钛及钛合金制备技术的研究现状[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(1): 6-10.
ZHOU Xiao-lu, LI Wei, ZHANG Shuai, et al. Research status of biomedical porous titanium and titanium alloy preparation technology[J]. Materials research and application, 2015, 9(1): 6-10.

[38] PAVON J J, TRUEBA P, RODRIGUEZ-ORTIZ J A, et al. Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique[J]. Materials science, 2015, 50(18): 6103-6112.

[39] SHBEH M, YEROKHIN A, GOODALL R. Cyclic voltammetry study of PEO processing of porous Ti and resulting coatings[J]. Applied surface science, 2018, 439: 801-814.

[40] KIM H M, HIMENO T, KOKUBO Y, et al. Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid[J]. Biomaterials, 2005, 26(21): 4366-4373.

[41] WANG Y P, LOU J, ZENG L L, et al. Osteogenic potential of a novel microarc oxidized coating formed onTi6Al4V alloys[J]. Applied surface science, 2017, 412: 29-36.

[42] LI Y, LEE I S, CUI F Z, et al. The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium[J]. Biomaterials, 2008, 29(13): 2025-2032.

[43] FATTAH A A, MOLAEI M, ATTARZADEH N, et al. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review[J]. Ceramics international, 2020, 46: 20587-20607.

[44] ROKOSZ K, HRYNIEWICZ T, KACALAK W, et al. Phosphate coatings enriched with copper on titanium substrate fabricated via DC-PEO process[J]. Materials, 2020, 13: 1295.

[45] ZHANG L, GUO J Q, YAN T, et al. Fibroblast responses and antibacterial activity of Cu and Zn co-doped $TiO_2$ for percutaneous implants[J]. Applied surface science, 2018, 434: 633-642.

[46] ZHANG R R, LIU X J, XIONG Z Y, et al. Novel micro/nanostructured $TiO_2$/ZnO coating with antibacterial capacity and cytocompatibility[J]. Ceramics international, 2018, 44: 9711-9719.

[47] AIVES S A, BAYON R, IGARTUA A, et al. Tribocorrosion behaviour of anodic titanium oxide films produced by plasma electrolytic oxidation for dental implants[J]. Lubrication science, 2015, 26: 500-513.

[48] SHARIFI H, ALIOFKHAZRAEI M, DARBAND G B, et al. Tribological properties of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing ketoconazole[J]. Tribology international, 2016, 102: 463-471.

[49] WHEELER J M, COLLIER C A, PAILLARD J M, et al. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204(21-22): 3399-3409.

[50] CHANG F C, WANG C J, LEE J W, et al. Microstructure and mechanical properties evaluation of molybdenum disulfide-titania nanocomposite coatings grown by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2016, 303: 68-77.

[51] HU H J, CAO Z, LIU X G, et al. Effects of substrate roughness on the vacuum tribological properties of duplex PEO/bonded-$MoS_2$ coatings on Ti6Al4V[J]. Surface & coatings technology, 2018, 349: 593-601.

[52] 齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 81-88.
QI Yu-ming, PENG Zhen-jun, LIU Bai-xing, et al. Preparation and wear resistance of high hardness micro-arc oxidation film on titanium alloy surface[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 81-88.