负向电流对钛合金微弧氧化形成生物陶瓷膜的影响

康佳[1]，王帅星[1]，邵志松[1]，刘小辉[1]，赵晴[1]，马刚[2]，杜楠[1]

（1.南昌航空大学 材料科学与工程学院，南昌 330063；
2.西安航空发动机集团有限公司 材料检测研究中心，西安 710021）

摘 要：目的 研究负向电流密度对 TC4 钛合金在含 Ca-、P-的电解液体系中微弧氧化形成生物陶瓷膜的影响，为钛合金微弧氧化生物学改性提供参考。**方法** 采用交流脉冲微弧氧化技术在 TC4 合金表面制备生物陶瓷膜，通过 SEM、EDS、XRD、EIS 观察分析不同负向电流密度下微弧氧化膜的生长过程、膜层结构及化学组成，利用划痕实验表征了负向电流密度对膜/基结合强度的影响。**结果** 钛合金在含 Ca-、P-的电解液体系中微弧氧化时，陶瓷膜均由金红石 TiO_2、锐钛矿 TiO_2 及少量的钙磷非晶态化合物组成，但随着负向电流密度的增加，膜层中 Ca、P 含量小幅提高，锐钛矿 TiO_2 的占比逐渐减少，Ca/P 摩尔比则始终保持在 1.67 左右。负向电流的加入虽然会使膜层生长速率下降，但膜层表面的微裂纹明显减少，膜层与基体之间的结合强度有所提高。加入 3 A/dm^2 负向电流后，氧化膜开裂的临界载荷（L_c）由未加负向电流时的（15.1±0.5）N 增加至（19.9±0.5）N。**结论** 加入负向电流，可以提高膜/基界面结合强度，减少氧化膜中的裂纹缺陷，理论上更利于保证钛合金植入体与骨骼粘结成功。

关键词：钛合金；微弧氧化；生物陶瓷膜；负向电流；结合强度

中图分类号：TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)08-0064-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.010

Influence of Negative Current on Bioactivity Coating Prepared by Micro-arc Oxidation on TC4 Alloy

KANG Jia[1], *WANG Shuai-xing*[1], *SHAO Zhi-song*[1], *LIU Xiao-hui*[1], *ZHAO Qing*[1], *MA Gang*[2], *DU Nan*[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Material Testing and Research Lab, Xi′an Aero-engine (Group) Ltd, Xi′an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of negative current density on bioactivity coating formed by micro-arc oxidation (MAO) on TC4 alloy in the electrolyte with $Ca(H_2PO_2)_2$ and $Ca(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$, which provides a reference for the biological modification of titanium alloy. The bio-ceramic coating was prepared on TC4 alloy by AC pulsed MAO technology. The growth process, structure and chemical composition of MAO coating formed under different negative current densities were

收稿日期：2018-01-18；修订日期：2018-05-21

Received：2018-01-18；**Revised**：2018-05-21

基金项目：江西省自然科学基金（20171BAB216006）；江西省教育厅科学技术项目（GJJ160712）

Fund：Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20171BAB216006), Science and Technology Project of Education Ministry of Jiangxi Province (GJJ160712)

作者简介：康佳（1994—），女，硕士研究生，主要研究方向为有色金属表面改性。

Biography：KANG Jia (1994—), Female, Master student, Research focus: surface modification of non-ferrous metal.

通讯作者：王帅星（1985—），男，博士，讲师，主要研究方向为有色金属表面改性及电化学加工。

Corresponding author：WANG Shuai-xing (1985—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface modification of non-ferrous metal and electrochemical machining.

analyzed by SEM, EDS, XRD and EIS. The scratch test was used to characterize the effect of negative current densities on the bond strength of the film/substrate. When titanium alloy was micro-arc oxidized in the electrolyte with Ca- and P-, the MAO ceramic coating was composed of rutile-TiO_2, anatase-TiO_2 and a small amount of Ca- or P- amorphous compounds. However, the content of Ca and P slightly increased and the relative proportion of anatase-TiO_2 gradually decreased with the increase of negative current density. Meanwhile, the molar ratio of Ca/P always stayed around 1.67. Although the application of negative current would decrease the growth rate of MAO coating, the micro-cracks on the coating surface decreased obviously and the adhesive strength of coating/substrate increased greatly. The critical load (L_c) for the cracking of the coating increased from (15.1±0.5) N when 0 A/dm^2 to (19.9±0.5) N when –3 A/dm^2 was used in MAO process. The application of negative current can increase the coating/substrate adhesive strength and decrease the micro-crack defects in the coating, which is more helpful to the bonding of titanium alloy implant and bone in theory.

KEY WORDS: titanium alloy; micro-arc oxidation; bioactivity coating; negative current; adhesive strength

钛及钛合金因其良好的耐蚀性、生物相容性及机械性能而被广泛用作生物医用材料，但钛合金直接植入人体后难以和骨骼形成直接的化学结合[1-2]，因此对其进行适当的表面处理以提高生物活性十分必要。目前，酸蚀喷砂、等离子喷涂羟基磷灰石（HA）、气相沉积等是常用的钛合金生物学改性方法[3-4]，但处理后的钛合金仍存在植入失败的风险。

微弧氧化是最近几十年发展起来的一种表面处理技术，其利用电化学、热化学、等离子化学等效应，在 Al、Mg、Ti 等阀金属表面原位生长出以基体氧化物为主、辅以电解液组分的陶瓷膜[5-6]。研究发现，钛合金在含钙盐、磷酸盐的电解液体系中进行微弧氧化时，表面可原位生成富含钙磷的生物陶瓷膜，从而有效提高钛合金的生物相容性[7-9]。近年来，利用微弧氧化技术在钛合金植入体表面构建生物活性涂层，已成为钛合金生物学改性的研究热点[7-12]。

然而大量研究发现，植入体与骨骼界面粘结失败最易发生在氧化膜/基体界面、氧化膜内部缺陷处[12-13]。因此，作为植入体，除了良好的生物相容性外，氧化膜内部、氧化膜与基体之间优异的结合力，也是保证植入体与骨骼粘结成功的重要因素。研究表明，直流（脉冲）、交流不对称脉冲等供电方式，会对微弧氧化膜的生长、结构及性能存在较大影响[14-16]。部分研究认为，交流微弧氧化时加入负脉冲，可以提高膜层和基体之间的结合力。混合（单极+双极）电流模式下制备的氧化膜更致密[15]。但也有研究认为，负向电压会对纯 Mg 微弧氧化形成生物陶瓷膜产生不利影响，导致双极脉冲模式下涂层表现出更差的体外腐蚀性能[16]。目前，关于负向电流对钛合金在含 Ca-和 P-的电解液体系中微弧氧化的影响尚无报道。

因此，本文借助 SEM、EDS、XRD、EIS 及划痕实验，从膜层生长过程、结构、化学组成及膜/基结合强度等角度，深入分析了负向脉冲电流对 TC4 钛合金在含 Ca-、P-的电解液体系中微弧氧化形成生物陶瓷膜的影响，以期为钛合金的生物学改性提供参考。

1　实验

1.1　涂层制备

实验材料为 TC4 钛合金，主要成分（以质量分数计）为：Al 6.3%，V 4.2%，Fe 0.28%，Si 0.11%，Ti 余量。试样尺寸为 25 mm×20 mm×3 mm。实验前，试样经 400$^{\#}$—2000$^{\#}$ SiC 砂纸依次打磨，并在酒精中用超声波除油 10 min，吹干备用。

微弧氧化采用 WHD-30 型电源，选择交流脉冲模式。电解液组分为：100 g/L 乙酸钙，10 g/L 次亚磷酸钙，20 g/L 乙二胺四乙酸二钠。微弧氧化工艺参数为：正向电流密度 7 A/dm^2，频率 500 Hz，正向占空比 50%，负向占空比 40%，氧化时间 15 min，负向电流密度 0、1、3、5 A/dm^2。微弧氧化过程中，通过水冷和机械搅拌加强散热，电解液温度控制在 40 ℃以下。

1.2　性能测试及组织观察

通过 Elcometer 345 涡流测厚仪测量 TC4 钛合金微弧氧化膜厚度，取平均值。利用 QUANTA-200 扫描电子显微镜（SEM）和 NCA250X-Max50 型能谱仪（EDS）分别观察膜层表面形貌和元素分布。采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪（XRD）分析膜层相结构，通过 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测试膜层与基体的结合力。此外，利用 CHI660D 电化学工作站测试氧化膜在模拟体液（Simulated body fluids，SBF）中的交流阻抗谱，并通过 Zsimpwin 拟合等效电路，以获得氧化膜的电阻、电容信息。其中，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，工作电极是用环氧树脂密封的试样（有效面积为 1 cm^2）。交流阻抗谱测试是在开路电位下施加 10 mV 的正弦波电位扰动，扫描频率为 0.01 Hz~10 kHz，实验温度 37 ℃。SBF 组成见表 1，用$(CH_2OH)_3CNH_2$ 调节 pH 为 7.4。

划痕法是目前广泛应用于测量硬质薄膜涂层与

基体之间界面结合性能的一种半定量方法。微弧氧化膜涂层与基体之间的结合力通过划痕测试仪（WS-2005，中国科学院兰州化学物理研究所）测定。测试时，利用一个 120°圆锥形端头（200 μm 尖端半径）的金刚石探针沿膜层表面进行刻划，界面开裂瞬时所对应的载荷指定为临界载荷（L_c），其中，加载速率为 20 N/min，加载范围为 0~40 N，划痕长度为 6 mm，临界载荷由声发射（AE）信号记录。

表 1 模拟体液（SBF）的化学组成
Tab.1 Chemical components of simulated body fluids (SBF)

g/L

$NaCl$	$NaHCO_3$	KCl	$K_2HPO_4·3H_2O$	$MgCl_2·6H_2O$	$CaCl_2$	Na_2SO_4
7.996	0.350	0.224	0.228	0.305	0.292	0.071

2　结果与讨论

2.1　负向电流密度对氧化膜生长过程的影响

图 1a、b 分别给出了负向电流密度与微弧氧化膜厚度、生长速度及负向终止电压的关系曲线。由图 1 可知，负向电流的加入使得微弧氧化膜的厚度及生长速度明显下降，但当负向电流密度超过 3 A/dm^2 后，氧化膜的生长速度逐渐趋于稳定。负向终止电压表现出类似的变化规律，当负向电流密度超过 3 A/dm^2 后，负向终止电压稳定在 130 V 左右。

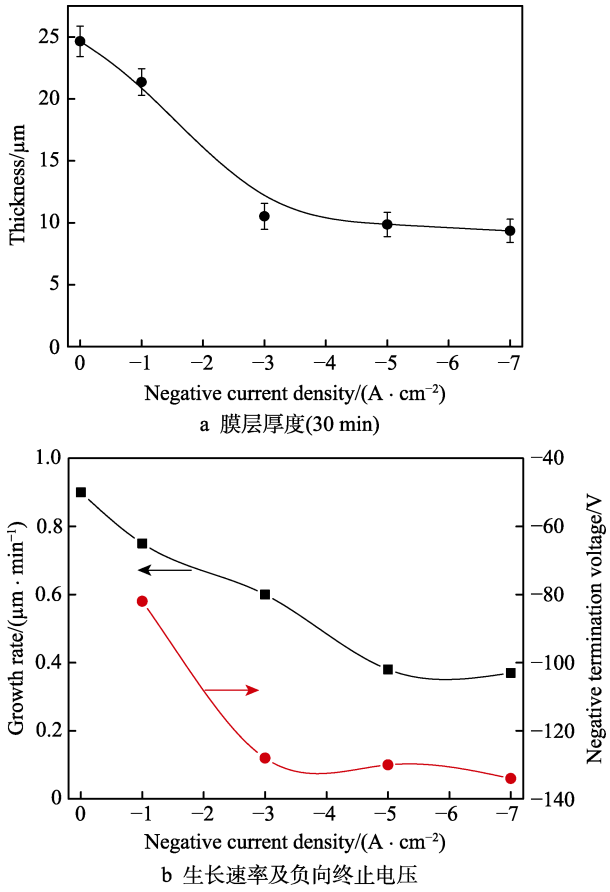


图 1　负向电流密度对膜层厚度、生长速度和负向终压的影响

Fig.1 Effect of negative current density on thickness (a), growth rate and negative final voltage (b) of coating

电子雪崩理论是目前解释微弧氧化膜生长机理的主要依据[6,17]。在微弧氧化过程中，溶液中的 OH^- 氧化生成 O_2 吸附于阳极表面，当电压达到击穿电压时，该氧气层被击穿产生高能电子注入氧化膜，使得膜层击穿反应得以进行。由于加入了负向电流，在一个周期内，电流为负时，由于电场力的作用，阳极表面的 OH^- 浓度下降，阳极放电产生的 O_2 减少，由于电离作用产生的高能电子密度降低，使得阳极表面的微弧数量减少，从而导致氧化膜生长速度降低。此外，由于氧化膜的生长只发生在周期内电流为正时，当周期内电流为负时，氧化反应产生的热会导致膜层溶解。二者的共同影响使得负向电流作用下微弧氧化膜的成膜过程异于单正向电流作用的微弧氧化过程。

2.2　负向电流密度对微弧氧化膜微观形貌的影响

图 2 为不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜表面形貌。从图 2 可以看出，微弧氧化膜呈多孔结构，表面分布着大量大小不等的类似火山喷发口的微孔。未加入负向电流时，微孔周围存在熔融痕迹以及少量微裂纹；加入负向电流后，微弧氧化膜的表面微孔数量增多，微裂纹明显减少。负向电流密度为 3 A/dm^2 时，氧化膜表面微孔均匀，且无明显微裂纹。然而，负向电流密度超过 3 A/dm^2 后，膜层生长速率大幅降低，且由于电解液的高温溶解作用，膜层表面粗糙度增加且部分表面存在裂纹。多数研究表明，具有一定粗糙度和微孔的植入材料植入体内后，更利于成骨细胞的吸附、增殖、分化，且可提高骨骼和植入体的机械结合作用[12-13]，提高骨整合率，但裂纹往往会造成生物涂层的失效。因此，综合考虑，负向电流不宜超过 3 A/dm^2。

表 2 为不同负向电流密度下制备的氧化膜表面元素分析。由表 2 可知，无论添加负向电流与否，微弧氧化膜层均由 Ca、P、Ti、O、Al、V 元素组成。其中，Ti、O 主要来源于基体的氧化，Ca、P 是在成膜过程中由电解液中引入。由此可知，通过微弧氧化反应在钛合金表面形成了以基体氧化物 TiO_2 为主、辅以电解液组分（Ca、P 化合物）的陶瓷膜。然而，对比可知，加入负向电流后，膜层中 Ca、P 元素的含

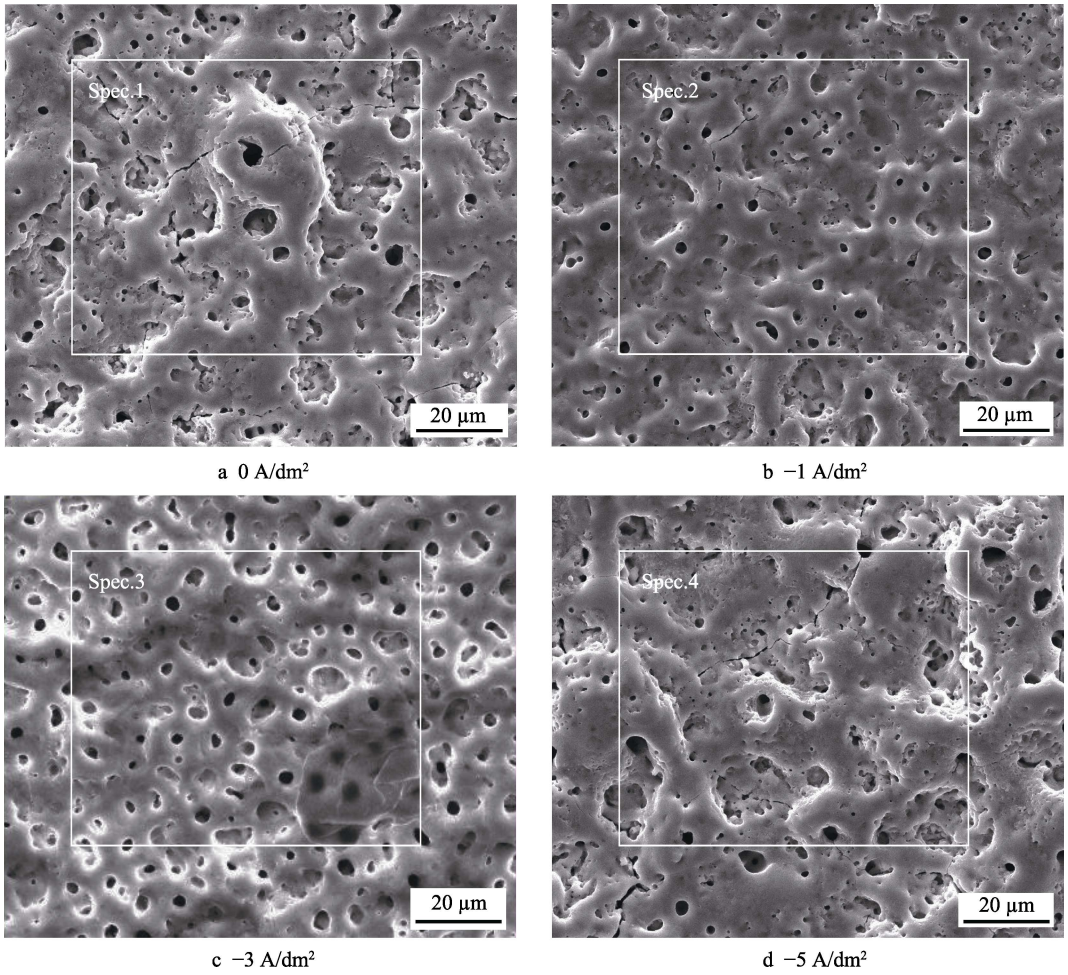


图 2　不同负向电流密度下钛合金微弧氧化膜的表面形貌

Fig.2 SEM images of MAO coating formed on TC4 alloy at various negative current densities

表 2　不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜（图 2）表面 EDS 成分

Tab.2 Surface EDS analysis of PEO coatings at different negative current densities marked in Fig.2

Negative current density/(A·dm^{-2})	Location	Element/wt.%						*M* (Ca/P)
		Ca	P	Ti	O	Al	V	
0	Spec.1	22.30	10.38	17.79	47.63	1.03	0.86	1.66
−1	Spec.2	24.03	10.77	17.57	46.09	0.82	0.73	1.72
−3	Spec.3	25.17	11.48	15.50	46.53	0.74	0.58	1.69
−5	Spec.4	25.50	11.72	14.97	46.28	0.83	0.72	1.68

量有小幅增加，但 Ca/P 摩尔比始终保持在 1.65~1.72，接近人体骨骼组织中的 Ca/P 摩尔比。更高含量的 Ca、P 元素有助于提高植入体与生物骨之间的亲和性。

2.3　负向电流密度对微弧氧化膜相结构的影响

图 3 为不同负向电流密度条件下制备的氧化膜 XRD 图谱。由图 3 可知，微弧氧化生物陶瓷膜主要由金红石 TiO_2、锐钛矿 TiO_2 及 Ti 组成。此外，2θ 在 20°~25°之间存在微弱的非晶态漫散射峰，由于膜层中含有 Ca、P 元素，故推测此馒头峰代表钙磷非晶态化合物[8-9]。此外，随着负向电流密度的增加，锐钛矿 TiO_2 的相对含量逐渐减少，当负向电流密度达到 5 A/dm^2 时，出现了板钛矿型 TiO_2。锐钛矿和板钛矿 TiO_2 属于亚稳定相，加热时可以转化为稳定的金红石 TiO_2。由于负向电流的加入，电离作用产生的高能电子密度降低，使得微弧氧化反应的剧烈程度降低，导致金红石的相对含量降低，锐钛矿 TiO_2 的相对含量有所增加。

2.4　不同负向电流密度下微弧氧化膜的 EIS

图 4 为不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜在 SBF 中的交流阻抗谱。从图 4b 可以看出，无论添

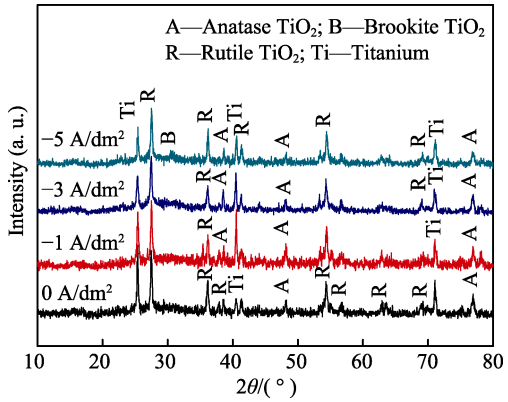


图 3　不同负向电流密度下钛合金微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of MAO coating formed on TC4 alloy at various negative current densities

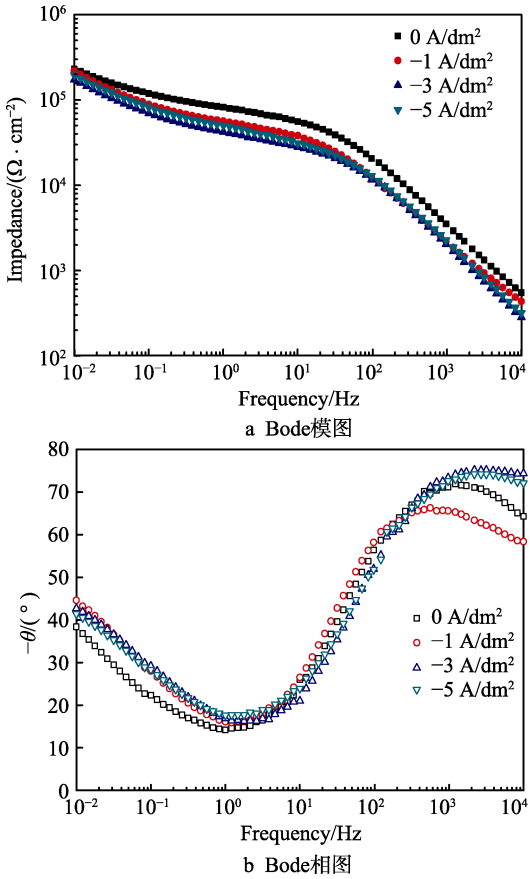


图 4　不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜在 SBF 中的 EIS 谱

Fig.4 EIS plots of MAO coating formed on TC4 alloy at various negative current densities in SBF solution

加负向电流与否，微弧氧化膜的 EIS 谱均表现为两个时间常数，表明整个电极反应包括两个过程：一是 SBF 介质穿过多孔疏松层形成的界面反应；另一个是 SBF 介质在致密层内部迁移。由图 4a 可知，不同负向电流密度下，氧化膜的低频阻抗值基本不变，而中高频阻抗值则随负向电流密度明显变化。众所周知，微弧氧化膜由多孔疏松层和致密阻挡层构成，研究表明，Bode 阻抗图的中高频部分主要反映氧化膜多孔层的性能，而低频部分则显示致密层的信息[18-19]。由此可以认为，负向电流未改变微弧氧化膜的双层结构特征，且对微弧氧化膜致密层的影响较小，但会显著改变氧化膜疏松层的结构形式。

根据微弧氧化膜层的结构特点，采用图 5 所示的等效电路模型对其进行拟合，R_p、Q_p 代表疏松层的平均电阻和电容，R_b、Q_b 代表阻挡层的平均电阻和电容。其中，$Q=Y_0^{-1}/(j\omega)^n$（Y_0 为导纳常数，n 为弥散指数）。拟合结果见表 3。

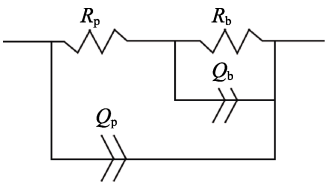


图 5　TC4 合金表面微弧氧化陶瓷膜的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of MAO ceramic coating formed on TC4 alloy

表 3　不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜的 EIS 谱拟合结果

Tab.3 Fitting parameter values for EIS of MAO coating formed at various negative current densities

Negative current density/(A·dm^{-2})	0	−1	−3	−5
R_p/(Ω·cm^2)	7134	5685	3084	3386
Q_p/(μF·cm^{-2})	0.340	0.354	0.301	0.370
n_p	0.543	0.641	0.515	0.496
R_b/(×10^5 Ω·cm^2)	1.191	1.221	1.392	1.385
Q_b/(μF·cm^{-2})	24.6	29.2	26.5	24.1
n_b	0.869	0.902	0.875	0.898

从表 3 可以看出，不同负向电流密度下，微弧氧化膜的阻挡层电阻 R_b、电容 Q_b 仅有小幅波动，说明负向电流密度几乎未改变氧化膜的阻挡层结构。然而，随着负向电流的加入，代表疏松层信息的电阻 R_p 明显减小，n_p 变化不明显。这表明负向电流使得氧化膜的疏松层变薄，微孔增多，此与图 2 中的表面形貌变化基本一致。

2.5　负向电流密度对微弧氧化膜结合力的影响

划痕法是目前测量硬质薄膜涂层与基体之间界面结合性能的一种常用方法，常以膜层脱落的临界载荷（L_c）作为膜层结合强度的评价指标[20]。图 6 给出了不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜与基体之间的划痕法测试结果。如图 6a 所示，未加入负向电流时，微弧氧化膜从膜/基界面开裂的临界载荷（L_c）约为（15.1±0.5）N，且由于膜层表面微孔附近存在少量微裂纹（图 2a），当膜层开裂后，划痕边沿膜层出现了不规则的剥落，声信号急剧波动。

当加入负向电流后，微弧氧化膜开裂所对应的 L_c 明显增加。当负向电流密度从 0 A/dm^2 升至 3 A/dm^2 时，微弧氧化膜从基体上剥离的 L_c 值由(15.15±0.5) N 升高至(19.9±0.5) N。此外，由于负向电流作用下氧化膜表面微裂纹明显减少，因而膜层在划痕过程中未发生整片剥落，声信号整体较弱。但当负向电流密度达到 5 A/dm^2 后，L_c 值小幅度降低，且声信号波动增大，此与膜层表面裂纹有关（见图 2d）。综合可知，加入负向电流提高了微弧氧化膜与基体之间的结合强度，但大小不宜超过 3 A/dm^2。从理论上讲，氧化膜/基体界面结合强度的提高及氧化膜内部缺陷的减少，均可有效避免微弧氧化钛合金植入体在此处的失效。

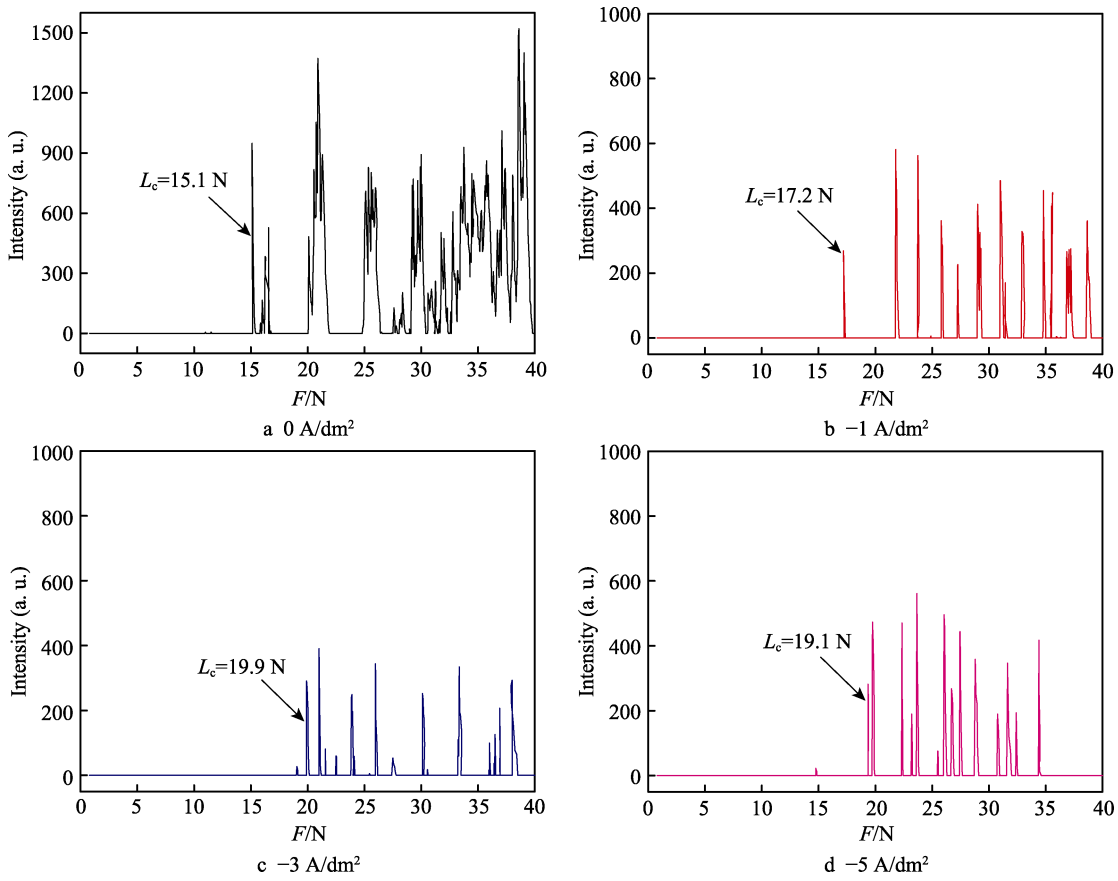


图 6　不同负向电流密度下制备的微弧氧化膜与基体的结合强度

Fig.6 Adhesive force between TC4 substrate and MAO coating formed at various negative current densities

3　结论

1）钛合金在含 Ca-、P-的电解液体系中微弧氧化时，负向电流的加入虽然会使膜层生长速率下降，但膜层表面的微裂纹明显减少，膜层与基体之间的结合强度有所提高。未加入负向电流时，氧化膜表面微孔周围存在少量微裂纹，氧化膜开裂的临界载荷（L_c）约为（15.1±0.5）N；在负向电流作用下，微弧氧化膜的 L_c 增加至（19.9±0.5）N。氧化膜/基体界面结合强度的提高及氧化膜内部缺陷的减少，有利于保证钛合金植入体与骨骼粘结成功。

2）不同负向电流下制备的微弧氧化生物陶瓷膜均由金红石 TiO_2、锐钛矿 TiO_2 及少量的钙磷非晶态化合物组成，且 Ca/P 摩尔比始终保持在 1.67 左右。随着负向电流密度的增加，膜层中 Ca、P 含量小幅提高，锐钛矿 TiO_2 的占比逐渐减少，当负向电流密度达到 5 A/dm^2 时，还出现了板钛矿型 TiO_2。

参考文献：

[1] RACK H J, QAZI J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials science and engineering, 2006, 26(8): 1269-1277.

[2] 胡欣, 魏强, 李长义, 等. 医用钛合金生物学及机械性能评述[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 57-62.
HU Xin, WEI Qiang, LI Chang-yi, et al. Biological and mechanical properties of biomedical titanium alloys[J]. Materials review, 2009, 23(10): 57-62.

[3] 付涛, 张玉梅, 憨勇, 等. 等离子喷涂/水热合成 HA 涂层的制备和模拟体液及体内实验[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(2): 22-25.
FU Tao, ZHANG Yu-mei, HAN Yong, et al. Preparation and simulated body fluid and in vivo tests of HA coating by plasma spray/hydrothermal synthesis[J]. Materials and science engineering, 2001, 19(2): 22-25.

[4] GORDIN D M, GLORIANT T, CHANE-PANE V, et al. Surface characterization and biocompatibility of titanium

alloys implanted with nitrogen by hardion+technology[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2012, 23(12): 2953-2966.

[5] ANTIA V, SITO N, TAKAI O. Microarc plasma treatment of titanium and aluminum surfaces in electrolytes[J]. Thin solid films, 2006, 507: 364-368.

[6] YEROKHIN A L, SNIZHKO I O, LEYLAND A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2003, 36: 2110-2120.

[7] 魏大庆, 周玉, 王亚明. 微弧氧化钛合金表面形成含钙磷生物梯度镀层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 569-572.
WEI Da-qing, ZHOU Yu, WANG Ya-ming. Microarc oxidation of titanium alloy to Ca- and P-containing gradient biocoatings[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(S1): 569-572.

[8] LIU F, WANG F P, SHIMIZU T, et al. Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment[J]. Surface & coatings technology, 2005, 199(2/3): 220-224.

[9] 谭思民, 王帅星, 赵晴, 等. 水热时间对钛合金微弧氧化膜合成羟基磷灰石的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 20-24.
TAN Si-min, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, et al. Effects of hydrothermal time on synthesizing hydroxyapatite of microarc oxidized titanium[J]. Surface technology, 2014, 43(3): 20-24.

[10] 黄平, 憨勇, 徐可为. 用微弧氧化技术处理医用钛合金表面的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(4): 329-311.
HUANG Ping, HAN Yong, XU Ke-wei. Experimental study of microarc oxidation on the surface of titanium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2002, 31(4): 329-311.

[11] FAN X, FENG B, DI Y, et al. Preparation of bioactive TiO film on porous titanium by micro-arc oxidation[J]. Applied surface science, 2012, 258(19): 7584-7588.

[12] MATYKINA E, ARRABAL R, BMING O, et al. In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants[J]. Surface & Coatings technology, 2016, 307(Part C): 1255-1264.

[13] HONG M H, LEE D H, KIM K M, et al. Study on bioactivity and bonding strength between Ti alloy substrate and TiO_2 film by microarc oxidation[J]. Thin solid films, 2011, 519(20): 7065-7070.

[14] 翟彦博, 陈红兵, 马秀腾. 直/交流脉冲电源模式下 AZ31B 镁合金微弧氧化陶瓷膜的对比研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(10): 198-201.
ZHAI Yan-bo, CHEN Hong-bing, MA Xiu-teng. Comparative study on microarc oxidation film on AZ31B Mg alloy using pulse DC and AC powers[J]. Hot working technology, 2013, 42(10): 198-201.

[15] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, NIE X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM 60B magnesium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 541: 41-48.

[16] GAO Y, YEROKHIN A, ALLAN M. Effect of current mode on PEO treatment in Ca- and P-containing electrolyte and resulting coatings[J]. Applied surface science, 2014, 316: 558-567.

[17] ALBELLA J M, MONTERO I, MARTINEZ-DUART J M. A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation[J]. Electrochimica acta, 1987, 32: 255-258.

[18] WEN L, WANG Y M, LIU Y, et al. EIS Study of a self-repairing micro-arc oxidation coating[J]. Corrosion science, 2011, 53: 618-623.

[19] DU Nan, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing. Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy [J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22: 1655-1660.

[20] 杨班权, 陈光南, 张坤, 等. 涂层/基体材料界面结合强度测量方法的现状与展望[J]. 力学进展, 2007, 37(11): 67-79.
YANG Ban-quan, CHEN Guang-nan, ZHANG Kun, et al. A review on measurement methods for interfacial bonding strength between coating and substrate[J]. Advances in mechanics, 2007, 37(11): 67-79.