DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2025.02.2101

软火花微弧氧化技术突破：TiNbZr 中熵合金超厚耐蚀涂层生长行为研究

Breakthrough of Soft Spark Micro-arc Oxidation Technology: Growth Behavior of TiNbZr Medium Entropy Alloy Ultra-thick Corrosion Resistant Coatings

供稿|黄山，谭鹏飞，黄千里 / HUANG Shan, TAN Pengfei, HUANG Qianli

内容导读

传统钛合金植入材料因力学性能与生物相容性不足，长期面临“应力屏蔽”和离子释放风险。TiNbZr 中熵合金凭借低弹性模量和高强度的独特匹配，成为新一代生物医用材料的焦点，但其表面性能仍需进一步提升。区别于常规微弧氧化制得的涂层，采用软火花微弧氧化技术，在 TiNbZr 合金表面制备了兼具高厚度与优异耐腐蚀性的涂层。研究结果显示，涂层厚度随处理时间的延长持续增长。经 30 min 处理后，涂层厚度超过 70 μm。涂层呈现双层结构，内层为非晶氧化物 TiNbZr–O，外层由 ZrO_2 和 $ZrTiO_4$ 纳米晶分布于非晶基体中构成。电化学实验结果表明该涂层对合金基底具有显著的腐蚀防护作用。

纯钛（Commercially pure titanium）和 Ti–6Al–4V（Ti64 或 TC4）是目前临床上应用最广泛的植入物材料[1]。然而，纯钛的屈服强度较低，仅为 480 MPa[2]。相比之下，具有超低间隙元素（ELI）的 TC4 屈服强度较高，为 795~875 MPa。但是，这种合金中 Al 和 V 离子的释放会对人体器官和组织产生不利影响，可能导致阿尔茨海默症等问题[2]。此外，纯钛和 TC4 的弹性模量（101~110 GPa）远高于骨组织（10~30 GPa），无法避免“应力屏蔽效应”[3]。近年来，高熵合金（HEAs）和中熵合金（MEAs）等多主元合金因其具有高强度、高延展性、高疲劳强度、高断裂韧性和优异耐腐蚀性而受到广泛关注[4–5]。许多生物医用中熵合金也被开发出来[6–7]，其中 TiNbZr 中熵合金由于其优异的综合力学性能、耐磨性、耐腐蚀性、生物相容性等，具有作为硬组织植入材料的巨大潜力[8–12]。例如，最近有研究报道，$(ZrNb)_{85}Ti_{15}$ 中熵合金经冷轧退火处理后，其屈服强度高达 1203 MPa，同时其弹性模量仅为 83.5 GPa[13]。

作者单位：中南大学粉末冶金国家重点实验室，湖南　长沙　410083

这种合金实现了低弹性模量和高强度的优良匹配，展现出优异的力学性能。骨科植入物在人体的服役环境较为复杂，植入物在骨内的良好稳定性不仅取决于基体材料性能，还取决于其表面的物理化学性质[14]。虽然 TiNbZr 中熵合金在力学性能上适合植入应用，但仍需进一步提高其表面性能，如耐磨性、耐腐蚀性和细胞相容性等。

微弧氧化（MAO）是一种电化学表面改性技术，可以在 Al、Mg、Ti、Nb、Zr、Ta 等阀金属表面制备与基体冶金结合的氧化物涂层，从而改善其表面性能[15]；微弧氧化技术现已广泛用于钛合金表面改性，进一步扩大了其应用领域[16]。传统微弧氧化涂层是在阳极电流作用下形成的，具有多孔外层和致密内层组成的双层微观结构[17]。由于传统微弧氧化涂层具有多孔性和有限的厚度，其对基底的保护作用有限。近期的研究强调了在微弧氧化过程中引入阴极脉冲以打断阳极脉冲的可行性，该方法能有效降低火花强度，从而在很大程度上调控涂层的生长、微观结构和性能[18–20]。软火花放电是微弧氧化过程中的一种特有现象：当施加的阴极电流高于阳极电流时，微弧放电过程中可能产生软火花转变[21]，在恒流模式下，表现为阳极电压在上升一段时间后急剧下降，同时伴随着火花强度的下降[22]，该技术避免了传统微弧氧化过程中不断增强的火花强度对涂层的负面影响，因此，可以在金属表面产生更厚、更均匀的氧化物涂层。迄今为止，有关软火花的研究成果呈现出 Al>Mg>>Ti 的趋势，而在其他阀金属上进行软火花的可行性在很大程度上仍未得到探索[21,23]。

本研究采用 Ti、Nb、Zr 3 种元素以等物质的量比（1:1:1）构成的中熵合金作为基体材料，进行不同时间基于软火花放电的微弧氧化处理，以探究涂层的生长过程。对各涂层的微观结构进行了深入表征。在磷酸盐缓冲液（PBS）中进行电化学腐蚀试验，评估了各涂层的耐腐蚀性能。

实验材料与方法

金属基体的制备

采用商业纯钛（质量分数≥99.90%）、Nb（质量分数≥99.95%）和 Zr（质量分数≥99.90%）作为 TiNbZr 中熵合金（TNZ）的原料。以等物质的量比（1∶1∶1）配比 Ti、Nb、Zr 3 种元素的原料，并在氩气气氛保护下采用电弧熔炼 TiNbZr 中熵合金，熔炼中将金属锭翻转 15 次，以使铸锭中的元素均匀分布。然后，将合金切割成直径为 20 mm，厚度为 1.2 mm 的圆片。将圆片在砂纸上依次打磨至 1200 目，随后依次用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗，然后在空气中干燥。在微弧氧化处理前，样品被安装在聚四氟乙烯（PTFE）夹具中，样品与电解液接触的面积为 2.0 cm^2。

微弧氧化电解液及电参数

以 TiNbZr 中熵合金为阳极，不锈钢作为阴极进行微弧氧化，并配备冷却装置和搅拌器。在整个实验过程中，使用自动冷却系统将溶液温度保持在 (25±1) ℃。电解液为 0.1 mol/L $Na_2SiO_3·9H_2O$ 和 0.025 mol/L NaOH（均为试剂级别）。电源使用双极性 MAO 系统（哈尔滨 WHD-20，中国）。微弧氧化采用恒流模式，正向电流、负向电流、脉冲频率、正负脉冲比和占空比分别固定设置为 0.4 A、2 A、100 Hz、1∶1 和 20%。微弧氧化处理时长分别为 5，10，15，30 min。经过微弧氧化处理后，样品用去离子水洗涤，然后在空气中干燥。根据微弧氧化处理时长的不同，涂层样品分别被称为 MAO-5、MAO-10、MAO-15、MAO-30 组。

形貌和化学成分表征

采用场发射扫描电子显微镜（SEM，Tescan Mira4，捷克共和国），对各种样品的表面/截面形貌和化学成分进行评价。使用 X 射线衍射仪（XRD，PANalytic Empyrean,荷兰）表征每组样品的相组成。X 射线衍测试的数据在以下条件获得：电流为 40 mA，电压为 40 kV，2θ 角范围为 5°~90°，扫描速率为 5°/min。采用聚焦离子束技术（FIB）对 MAO-15 的涂层制备透射电镜标本。采用双球差校正透射电镜（TEM，Thermo Fisher Spectra 300(S)），对其相组成进行了深入的表征。

耐腐蚀性能测试

电化学测试采用饱和甘汞电极（SCE）为参比电极，铂片为对电极，样品为工作电极的三电极系

统。使用电化学工作站（武汉 Corrtest CS31OH，中国）在室温条件下测试涂层的耐腐蚀性能。测试中，首先记录样品在磷酸盐缓冲液（PBS，pH=7.4）中的开路电位（OCP），直到达到一个相对稳定的状态。随后，测试了各种样品的 Tafel 极化曲线。测试电压加载范围为开路电位±0.5 V，扫描速率为 0.5 mV/s。采用 Tafel 外推法得到了腐蚀电位（E_{corr}）和腐蚀电流密度（I_{corr}）。电化学试验重复进行了 3 次，以确保结果的可重复性。

结果与讨论

阳极电压–时间响应

图 1 显示了 TiNbZr 在阳极电流为 0.4 A，阴极电流为 2 A 的条件下，微弧氧化处理过程中阳极电压随时间的变化曲线。阳极电压在初始阶段迅速升到 400 V 左右，随后，阳极电压缓慢升高一段时间后开始下降，并逐渐稳定至 366 V，直至微弧氧化结束。这种阳极电压下降通常被认为是进入软火花放电的主要特征[24]。微弧氧化进行到 5 min 时，阳极电压较高，涂层表面的火花为橙黄色，火花放电强度较高。在进行到 470 s 左右时，阳极电压开始下降，与此同时火花的数量减少且强度减弱，如图 1(a) 所示。在处理 10 min 时，火花放电明显受到抑制，可以清楚地看到样品表面没有强烈的火花放电。此后，涂层火花的数量逐渐减少，但个别区域的放电强度不断增强，直至反应结束。如图 1(b) 的涂层照片显示，在微弧氧化处理 5，10，15 min 后，形成了较为均匀的涂层。然而，微弧氧化处理 30 min 后，涂层表面有不均匀的大颗粒突起。这是强烈阴极极化下的氢演化造成涂层破坏[23]。

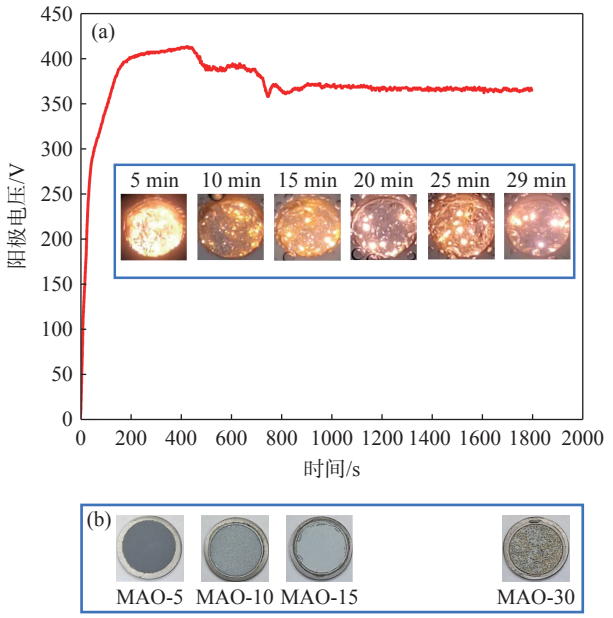


图 1　(a)TiNbZr 微弧氧化处理过程中的阳极电压随时间变化曲线及不同时间点试样表面的等离子体放电图像；(b) 最终涂层外观照片

表面与截面形貌

图 2 显示了各微弧氧化涂层的表面形貌，所有

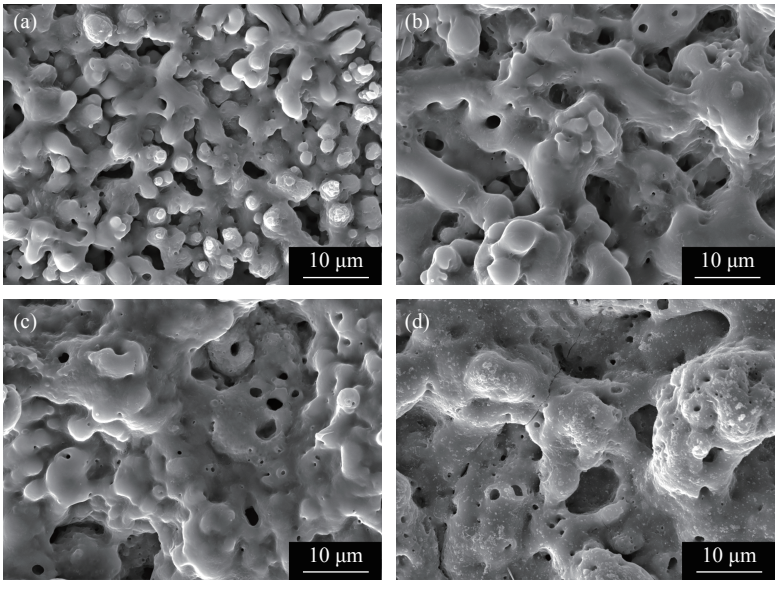


图 2　经过不同微弧氧化时间制得各涂层的表面形貌：(a) MAO-5；(b) MAO-10；(c) MAO-15；(d) MAO-30

的扫描电镜图像都来自于样品中心部分。MAO-5 涂层表面覆盖着许多颗粒状突起和孔隙，见图 2(a)。随着处理时长增加，颗粒的数量减少，粒径减小而微孔数量增加，如图 2(b)~2(d) 所示。表 1 为 TiNbZr 微弧氧化涂层表面面扫能谱图的元素含量。涂层中除了基体金属元素外，还引入了电解液中的 O，Si，Na 元素。MAO-5，MAO-10 和 MAO-15 的涂层表面的元素含量差距不大，但处理 30 min 后，MAO-30 涂层表面的 Na 含量较高。

如图 3 所示，背散射电子图像显示了各微弧氧化涂层的截面形貌。根据阳极电压随时间的响应（见图 1）可知，微弧氧化进行到 5min 时，阳极电压较高，放电强度较大，在涂层中形成了较多放电通道和较大的孔隙，如图 3(a) 所示。一段时间后阳极电压突然下降，放电强度降低，微弧氧化进入软火花放电状态。此后随着处理时长的增加，孔隙孔径逐渐减小，涂层仍可持续生长，且涂层内部逐渐变得致密。随微弧氧化处理时间增加，涂层厚度从 MAO-5 的 10 μm 左右增长到 MAO-30 的 70 μm 以上。

表 1　TiNbZr 经不同处理时长形成的微弧氧化涂层表面的元素原子分数　%

样品编号	O	Si	Na	Ti	Nb	Zr
MAO-5	61.8	23.4	0.5	4.5	4.5	5.3
MAO-10	62.6	23.0	1.1	4.3	5.5	3.5
MAO-15	63.1	23.5	0.8	3.9	5.7	3.0
MAO-30	57.8	21.9	3.7	4.6	8.8	3.2

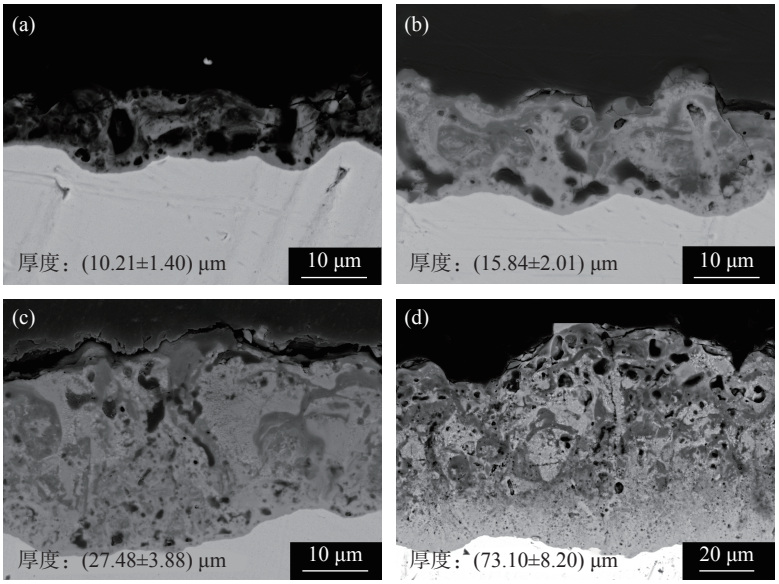


图 3　经过不同微弧氧化时间制得各涂层的截面形貌: (a) MAO-5; (b) MAO-10; (c) MAO-15; (d) MAO-30

物相组成

通过 X 射线衍射确定了各微弧氧化涂层的相组成。如图 4 所示，MAO-5 涂层检测有基底和四方相 ZrO_2（t-ZrO_2）的衍射峰。经微弧氧化处理 10 min 及更长时间的样品中仍存在 $ZrTiO_4$ 的衍射峰。之前的研究表明，电解液中添加 ZrO_2 纳米颗粒可以在钛合金表面微弧氧化涂层中形成 $ZrTiO_4$ 晶体[25−26]。从 MAO-5 到 MAO-15 样品涂层中四方相 ZrO_2 的衍射峰逐渐增强，表明涂层中该物相的含量逐渐增加。MAO-30 涂层表面被颗粒覆盖导致测得的衍射峰强

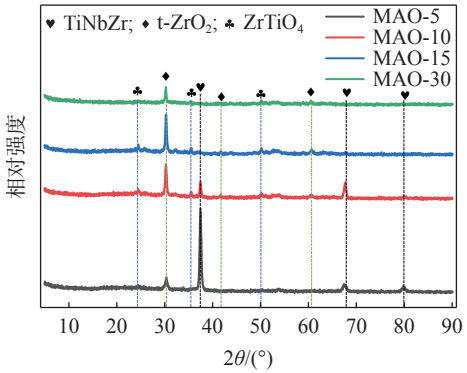


图 4　经不同时间制得的 TiNbZr 微弧氧化涂层的 X 射线衍射图谱

度下降。

为了进一步研究涂层的结构和相组成，采用透射电子显微镜对 MAO-15 涂层中物相的组成和分布进行了深入分析，如图 5 所示。基底附近的内层由无定形 TiNbZr–O 氧化物组成，见图 5(a) 和 5(b)。涂层外层内部的特征是四方相 ZrO_2 和 $ZrTiO_4$ 纳米晶体嵌入无定形涂层基质，如图 5(c)~5(e) 所示。图 5(f) 显示了涂层外部的横截面结构，深色区域为电解质元素富集区，其特征是高含量的无定形 SiO_2，见图 5(g)。分散在深色区域中的浅色纳米晶被认为是四方相 ZrO_2，见图 5(h)。根据之前的文献，Na 和 Si 通常以 Na_2O-$nSiO_2$ 和 SiO_2 的形式存在于涂层基体中[27]。因此，涂层具有双层结构，其内层是无定形中熵氧化物 TiNbZr–O，外层是由无定形 SiO_2 和分散在其中的四方相 ZrO_2 纳米晶，以及 TiNbZr–O 氧化物和析出的 ZrO_2、$ZrTiO_4$ 组成。

耐腐蚀性能

图 6 显示了 TiNbZr 及其涂层在磷酸盐缓冲液中

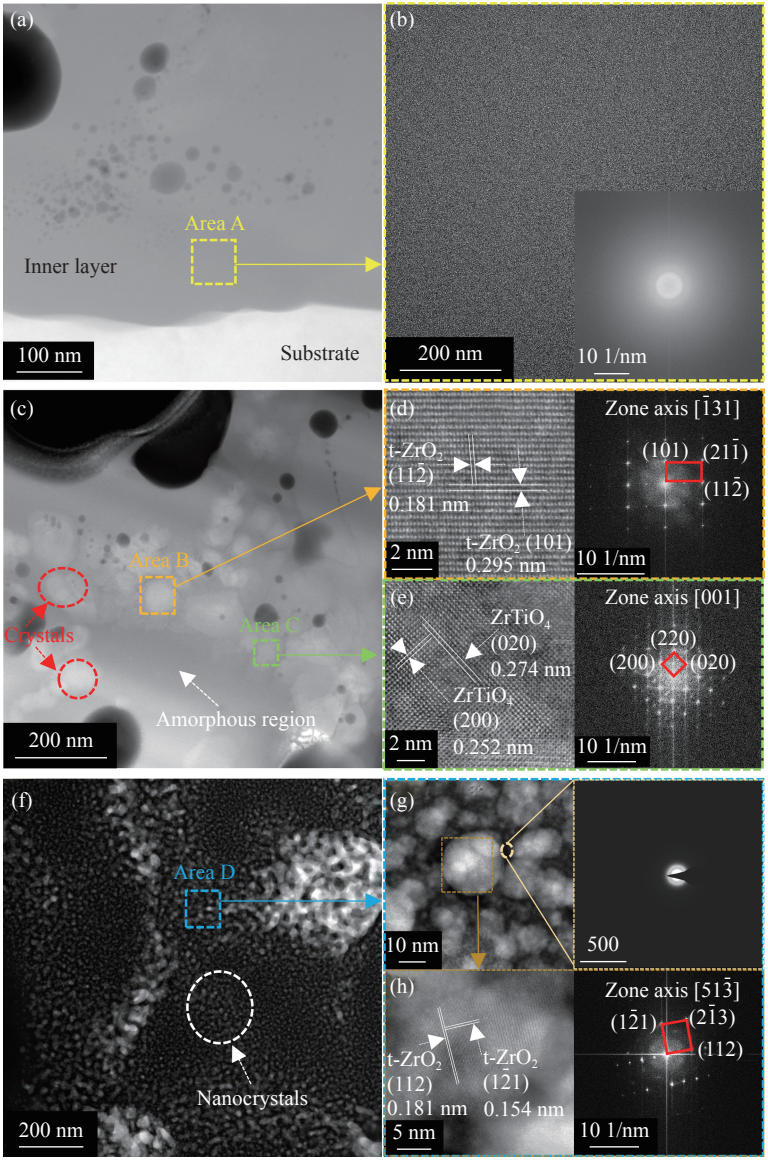


图 5　MAO-15 涂层不同部位的横截面组织形貌及傅里叶变换频谱：(a) 内层组织形貌图；(b) 选区 A 的组织形貌图和傅里叶变换频谱图；(c) 中部组织形貌图；(d) 选区 B 的组织形貌图以及傅里叶变换频谱图；(e) 选区 C 的高倍放大组织形貌图以及傅里叶变换频谱图；(f) 外部组织形貌图；(g) 选区 D 的组织形貌图；(h) 选区的组织形貌图以及傅里叶变换频谱图

的动电位极化曲线。定量测定各组的电化学参数列于表 2 中。TiNbZr 及其微弧氧化涂层的耐腐蚀性依次为 MAO-15>MAO-10>MAO-30>TNZ>MAO-5。MAO-5 涂层的腐蚀电流密度较大，可能是其涂层中存在较多孔隙和放电通道导致耐腐蚀性能下降。虽然 MAO-30 涂层的厚度最高，但由于涂层表面不均匀，其耐腐蚀性能低于 MAO-15 涂层。结果表明，MAO-15 涂层的腐蚀电流密度相较于 TiNbZr 中熵合金基底降低了一个数量级，MAO-15 涂层的耐腐蚀性能最佳。MAO-15 涂层中的 ZrO_2 和 $ZrTiO_4$ 纳米晶体等高耐腐蚀相的含量增加，也是提升耐腐蚀性的原因之一[28]。

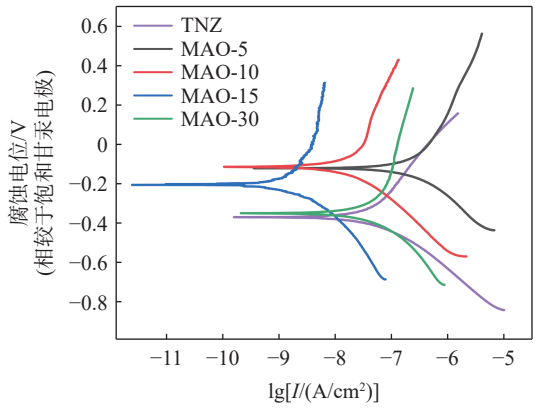


图 6　TiNbZr 及其微弧氧化涂层在磷酸盐缓冲液（pH=7.4）中的动电位极化曲线

表 2　采用 Tafel 外推法得到各种样品的腐蚀电位和腐蚀电流密度

样品编号	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(10^{-8} A/cm²)
TNZ	−0.36±0.01	3.06±0.79
MAO-5	−0.15±0.02	22.81±6.94
MAO-10	−0.13±0.03	0.60±0.08
MAO-15	−0.27±0.06	0.37±0.06
MAO-30	−0.33±0.01	1.92±0.44

基于软火花放电的 TiNbZr 微弧氧化涂层生长模型

如图 7(a) 所示，在微弧氧化过程的初始阶段，阳极氧化作用促使金属表面形成一层薄的绝缘膜，被称为阻挡层或阳极氧化层[29]。随着阳极氧化层的形成，电阻升高电压急剧上升。随后，绝缘膜发生介电击穿，并伴有火花放电。一般来说，微弧氧化涂层的形成涉及 3 种类型的放电，包括 A、B 和 C 型放电[30]。其中，源于涂层表面附近气相的 A 型放电和源于涂层内部孔隙和裂缝的 C 型放电导致熔融金属氧化物喷发和电解质成分凝固，从而形成微弧氧化涂层骨架，如图 7(b)[15]。由于 A 型和 C 型放电的强度相对较低，因此涂层上形成的孔隙通常处于亚微米尺度范围内[27]。随着电压的进一步升高，贯穿整个涂层的高强度 B 型放电开始出现。在此阶段，放电火花的颜色逐渐演变为橙红色。高强度的火花放电会导致涂层中产生较多孔隙和放电通道。如图 7(c) 所示，随着时间的推移，阳极电压突然下降，发现软化的 B 型放电逐渐无法穿透涂层，B 型放电只能穿透到涂层中的孔隙中。因此，B 型放电转变为 D 型和 E 型放电。其中，D 型放电通常发生在内外层界面附近的大孔隙中，负责微弧氧化涂层的生长；而 E 型放电则发生在外层，在涂层内形成孔隙[31−32]。如图 7(c) 所示，最初通过 A 型和 C 型放电形成的涂层外层含有更多电解液元素化合物，因为该层直接与电解液接触。然而，由于最初形成的外层阻挡电解液进入涂层内部，因此由 D 型放电形成的涂层包含较少电解液元素。D 型放电的能量主要用于形成氧化物基体并使某些结晶相析出，包括 ZrO_2 和 $ZrTiO_4$。

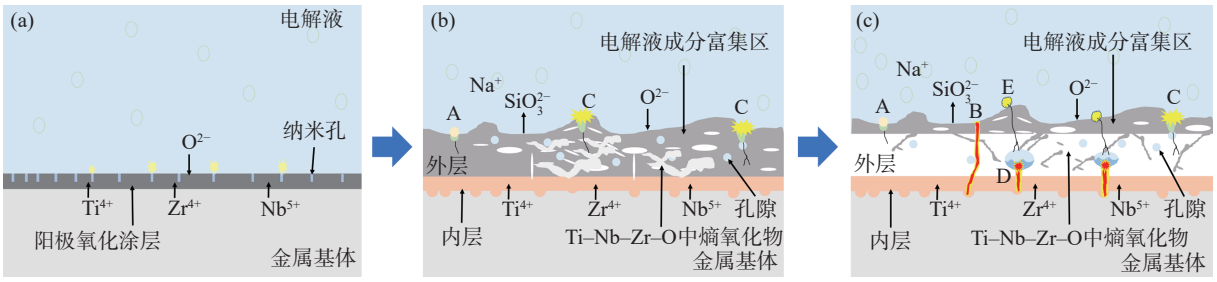


图 7　在 TiNbZr 中熵合金表面基于软火花放电的微弧氧化涂层生长模型：(a) 微弧氧化初始阶段；(b) 微弧氧化涂层骨架形成阶段；(c) 软火花放电转变后

结论

（1）在 TiNbZr 中熵合金表面进行不同时间基于软火花放电的微弧氧化处理，其在微弧氧化过程中发生了软火花放电转变。随微弧氧化处理时间的增加，涂层厚度从 MAO-5 的 10 μm 显著增加到 MAO-30 的 70 μm 以上。

（2）对微弧氧化处理 15 min 后涂层的微观结构进行了深入表征，该涂层具有双层结构。其内层是无定形中熵氧化物（TiNbZr–O）。外层是由无定形 SiO_2 及分散在其中的 t-ZrO_2 纳米晶和非晶态 Ti–Nb–Zr–O 及从中析出的 t-ZrO_2、$ZrTiO_4$ 组成。

（3）电化学腐蚀实验表明 MAO-15 涂层的腐蚀电流密度相较于 TiNbZr 中熵合金降低了一个数量级。MAO-15 涂层的耐腐蚀性能最佳。

（4）提出了 TiNbZr 中熵合金基于软火花放电的微弧氧化涂层生长模型。这项研究有望为设计和开发 TiNbZr 等多主元合金表面基于软火花放电的微弧氧化涂层提供启示。

参考文献

[1] Yi J L, Li M, Zhu J X, et al. Recent development and applications of electrodeposition biocoatings on medical titanium for bone repair. *J Mater Chem B*, 2024, 12(39): 9863

[2] Zhang L C, Chen L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(4): Art No. 1801215

[3] Ikeda M, Komatsu S Y, Sowa I, et al. Aging behavior of the Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr new beta alloy for medical implants. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33(3): 48

[4] Castro D, Jaeger P, Baptista A C, et al. An overview of high-entropy alloys as biomaterials. *Metals*, 2021, 11(4): Art No. 648

[5] Wong K K, Hsu H C, Wu S C, et al. A Review: Design from beta titanium alloys to medium-entropy alloys for biomedical applications. *Materials*, 2023, 16(21): Art No. 7046

[6] Li Z, Lai W J, Tong X, et al. Design of TiZrNbTa multi-principal element alloys with outstanding mechanical properties and wear resistance. *Mater Sci Eng A*, 2022, 845: Art No. 143203

[7] Nguyen V T, Qian M, Shi Z, et al. A novel quaternary equiatomic Ti–Zr–Nb–Ta medium entropy alloy (MEA). *Intermetallics*, 2018, 101: 39

[8] Hu S W, Li T J, Su Z Q, et al. Research on suitable strength, elastic modulus and abrasion resistance of Ti–Zr–Nb medium entropy alloys (MEAs) for implant adaptation. *Intermetallics*, 2022, 140: Art No. 107401

[9] Eldabah N M, Shoukry A, Khair-Eldeen W, et al. Design and characterization of low young's modulus Ti–Zr–Nb-based medium entropy alloys assisted by extreme learning machine for biomedical applications. *J Alloys Compd*, 2023, 968: Art No. 171755

[10] Hu S W, Li T J, Li X, et al. Electrochemical behavior, passive film characterization and in vitro biocompatibility of Ti–Zr–Nb medium-entropy alloys. *J Mater Sci*, 2023, 58(2): 946

[11] Hu M C, Wang L, Li G, et al. Investigations on microstructure and properties of Ti–Nb–Zr medium-entropy alloys for metallic biomaterials. *Intermetallics*, 2022, 145: Art No. 107568

[12] Zhu D D, Li X Q, Chai S Y, et al. Evaluation of wear, corrosion, and biocompatibility of a novel biomedical TiZr-based medium entropy alloy. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2025, 165: Art No. 106951

[13] Hua Z L, Zhang D C, Guo L, et al. Medium-entropy Zr–Nb–Ti alloys with low magnetic susceptibility, high yield strength, and low elastic modulus through spinodal decomposition for bone-implant applications. *Acta Biomate*, 2024, 190: 623

[14] Kaluđerović M R, Schreckenbach J P, Graf H L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition-from the past to the future. *Mater Sci Eng C*, 2016, 69: 1429

[15] Kaseem M, Fatimah S, Nashrah N, et al. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: principle, structure, and performance. *Prog Mater Sci*, 2021, 117: Art No. 100735

[16] Aliofkhazraei M, Macdonald D D, Matykina E, et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: mechanism, properties, applications and limitations. *Appl Surf Sci Adv*, 2021, 5: Art No. 100121

[17] Fattah-Alhosseini A, Keshavarz M K, Molaei M, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure ti surface: effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings. *Metall Mater Trans A*, 2018, 49(10): 4966

[18] Simchen F, Sieber M, Kopp A, et al. Introduction to plasma electrolytic oxidation —an overview of the process and applications. *Coatings*, 2020, 10(7): Art No. 628

[19] Rogov A B, Matthews A, Yerokhin A. Role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of Al: a quantitative approach to *in-situ* evaluation of cathodically induced effects. *Electrochim Acta*, 2019, 317: 221

[20] Rogov A B, Yerokhin A, Matthews A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: phenomenological concepts of the "soft sparking" mode. *Langmuir*, 2017, 33(41): 11059

[21] Tsai D S, Chou C C. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation. *Metals*, 2018, 8(2): Art No. 105

[22] Rogov A B, Nemcova A, Hashimoto T, et al. Analysis of electrical response, gas evolution and coating morphology during transition to soft sparking PEO of Al. *Surf Coat Technol*, 2022, 442: Art No. 128142

[23] Cheng Y L, Feng T, Cheng Y L. A systematic study of the role of cathodic polarization and new findings on the soft sparking

phenomenon from plasma electrolytic oxidation of an Al–Cu–Li alloy. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(7): Art No.071505

[24] Qiu T, Tan L M, Zhai D J, et al. Correlation between plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V alloy and cathode current. *Metall Mater Trans A*, 2023, 54(1): 333

[25] Yang Y, Zhang W H, Zhang K L, et al. Enhanced wear resistance, hydrophobic properties and corrosion resistance of plasma electrolyte oxidation coatings on Ti6Al4V alloys *via* addition of ZrO_2 nanoparticles. *J Mater Res Technol*, 2025, 34: 463

[26] Li H, Sun Y Z, Zhang J. Effect of ZrO_2 particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V. *Appl Surf Sci*, 2015, 342: 183

[27] Zhang G, Chen Y S, Cao Y K, et al. Superior self-lubricating coatings with heterogeneous nanocomposite structures on Ti–Nb–Zr–Ta–Hf refractory multi-principal element alloy. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(44): Art No. 2405657

[28] Fawrin H, Marlina L A, Hutama A S, et al. Investigations of the influence of non-metal dopants on the electronic and photocatalytic properties of $ZrTiO_4$ by density functional theory calculations. *Comput Conden Matter*, 2021, 29: Art No. e00607

[29] Mathis A, Rocca E, Veys-Renaux D, et al. Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential. *Electrochim Acta*, 2016, 202: 253

[30] Li G Q, Ma F C, Liu P, et al. Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: mechanism, properties and applications. *J Alloys Compd*, 2023, 948: Art No. 169773

[31] Cheng Y L, Xue Z G, Wang Q, et al. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy. *Electrochim Acta*, 2013, 107: 358

[32] Attarzadeh N, Ramana C V. Plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on zirconium (Zr) and Zr alloys: Part I—growth mechanisms, microstructure, and chemical composition. *Coatings*, 2021, 11(6): 634.

基金项目：湖南省重点研发计划资助项目（2023SK2011）；湖南省优秀青年资助项目（2023JJ20067）；中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目（1053320231093）。

作者简介：黄山（1999—），男，湖南省永州人，研究生，现就读于中南大学材料与化工专业，主要研究方向：多主元合金微弧氧化涂层。通信地址：湖南省长沙市麓山南路 932 号，E-mail：3242920370@qq.com。

通信作者：黄千里（1990—），男，湖南省岳阳人，中南大学粉末冶金国家重点实验室特聘副教授，主要研究方向：生物医用材料，金属表面高性能涂层。通信地址：湖南省长沙市麓山南路 932 号中南大学，E-mail：hql1990@163.com。