

Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi ile Grade-2 Titanyum Alaşımı Üzerine Büyütülmüş Katkılı Oksit Kaplamaların Anti-Bakteriyel Duyarlılıklarının İncelenmesi

Ebru Emine Sukuroglu¹

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane- Türkiye
(Geliş Tarihi/Received:23.06.2017 , Kabul Tarihi/Accepted:18.10.2017)

ÖZ

Bu çalışma; biyomalzeme olarak kullanılabilen Cp-Ti (Grade-2) titanyum alaşımının yüzey özelliklerinin MAO yöntemiyle iyileştirilmesine ve anti bakteriyel duyarlılık kazandırılması üzerine odaklanmıştır. Gümüşün anti bakteriyel etkisinin MAO yöntemi ile kaplanmış Cp-Ti (Grade-2) titanyum taban malzemelere kazandırılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla kaplamaların yapısal özellikleri SEM ve XRD cihazları kullanılarak analiz edilmiştir. Anti bakteriyel duyarlılıklarının ve bakteri adezyonunun incelenmesi için in vitro anti-bakteriyel etkinlik deneylerinde bakteriler kristal viyole kullanılarak işaretlenmiştir. Kaplamaların; adezyonu yüksek olan *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*-ATCC 29213) bakterisine karşı duyarlılıkları araştırılmıştır. Çalışmada, gümüş içeren kaplamaların gümüş içermeyen kaplamalara göre bakteriyel duyarlılıklarının zayıf olduğu ve kaplama yapılmayan örneklerin ise bakteriye karşı oldukça duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro ark oksidasyon; Cp-Ti (Grade-2) titanyum alaşımları; Anti bakteriyel duyarlılık.

The Investigation of Anti-Bacterial Susceptibilities of doped Oxide Coatings on Grade-2 Titanium Alloys Coated By Micro Arc Oksidasyon (MAO) Process

ABSTRACT

This work; Focuses on improving the surface properties of the Cp-Ti (Grade-2) titanium alloy, which can be used as biomaterial, with the MAO method and imparting anti-bacterial susceptibility. The antibacterial effect of silver is intended to be imparted to the Cp-Ti (Grade-2) titanium base materials coated with the MAO method. For this purpose, the structural properties of the coatings were analyzed using SEM, XRD and EDS instruments. In vitro antibacterial efficacy assays for bacterial susceptibility testing and bacterial adhesion were performed using bacterial crystal violet markers. The susceptibility of the coatings against to *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*-ATCC 29213) bacteria that has high adhesion was investigated. In the study, it was determined that the silver-containing coatings had a weaker bacterial susceptibility than the silver-free coatings and that the uncoated samples were more sensitive to bacterial contamination.

Key Words: Micro Arc Oxidation; Cp-Ti (Grade-2) titanium alloys Anti-Bacterial Susceptibilities

1. Giriş

İnsan vücudunu oluşturan kemikler; çeşitli travmatik durumlar, kazalar, yaşlanma ve/veya çeşitli hastalıklardan dolayı işlevini yerine getirememesi durumuyla karşı karşı kalabilir. Oysa kemiklerin en önemli özellikleri kendisini onarabilmesidir. Çeşitli durumlar neticesinde işlevini tamamen yada kısmen kaybeden kemiklerin kendilerini onarabilmeleri için zamana ihtiyaçları vardır. Bu zamanı kısaltmak amacıyla yani kemiklerin; kendisini onarıp işlevlerini yerine getirene kadar biyomalzemelerden faydalanmaları gerekmektedir. İnsan vücudu içerisindeki dokuların işlevlerini desteklemek veya işlevlerini üstlenmek adına kullanılan doğal yada yapay malzemelere biyo malzemeler denilmektedir (Tikici, 2014). Düşük ağırlık, yüksek mukavemet ve kimyasal kararlılık gibi mükemmel özelliklere sahip titanyum ve alaşımları hızla gelişen teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Özellikle elastik modülünün kemik elastik modülüne çok yakın olması ve biyo uyumluluklarının yüksek olması titanyum ve alaşımlarının biyomedikal uygulamalardaki kullanımlarını cazip hale getirmektedir (Demirci, 2014). Ancak biyomalzemelerin insan vücudu içerisinde karşılaşılabileceği en önemli olumsuzluk, biyomalzeme kaynaklı enfeksiyon oluşumudur. Bu durum biyomalzeme yüzeyini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenden dolayı kullanılacak olan biyomalzemelerin yüzeylerine antibakteriyel özellik kazandırmak bakteri tutunumunun

önlenmesi ve enfeksiyon riskinin azalmasına sebep olacaktır. Biyomalzemelerin insan vücudu içerisinde karşılaşılabileceği bir diğer olumsuzluk ise kemik ile biyomalzemenin kaynaşamamasıdır. Vücuda yerleştirilen biyomalzeme ile kemik arasında bağdokusu oluşumunu desteklemek için birçok çalışma mevcuttur (Pilliar, 2003; Niinomi, 2003; Hanawa, 1999). Ancak biyomalzeme üzerine yüzey işlemleri uygulamak, kaplamalar ve çeşitli mekanik/kimyasal işlemler yapmak ise son yıllarda en tercih edilen yöntemler arasındadır. Bu çalışmada; biyomalzeme olarak kullanılan Grade-2 Cp-Ti numuneler yüzeyinde, biyoaktivitesi yüksek poroz yapıda bir oksit tabakası Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemi ile büyütülmüştür. Ayrıca gümüş iyonlarının ve bileşiklerinin antibakteriyel özelliğe sahip olduğu bilindiğinden biyomalzeme yüzeyine antibakteriyel özellik kazandırmak amacı ile de elektrolit içerisine gümüş iyonları ilave edilmiştir. Büyütülen kaplamaların antibakteriyel davranışları invitro şartlarda incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada çapı 30 mm olan kimyasal bileşimleri Tablo 1 de verilen Grade-2 Cp-Ti alaşımı taban malzemesi olarak kullanılmıştır. MAO işleminden önce taban malzemeler farklı tane boyutlu SiC zımparalar ile $Ra \approx 0.1 \mu m$ pürüzlülük değerine parlatıldıktan sonra numuneler aseton, etanol ve saf su ile temizlenmiştir.

Tablo 1. Taban malzemelerin kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

	Ti	C	Fe	H	N	O
Cp-Ti	Bal.	0.006	0.33	0.0005	0,005	0.51

Grade-2 Cp-Ti alaşımlarının MAO işlemi Faraday Elektronik Ltd. tarafından üretilen kaplama sisteminde gerçekleştirilmiştir. Taban malzemelerin bir kısmının MAO işlemi, elektrolit olarak kullanılan KOH, Na₂HPO₄ ve Na₂SiO₃ sulu çözeltisinde, diğer kısmının ise bu çözeltiye Gümüş (Ag) iyonu ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. MAO işleminde DC güç kaynağı kullanılarak unipolar modda sırasıyla 175 Hz çalışma frekansında 15 dakika işlem süresince 550 V sabit gerilimde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde numune anot, paslanmaz çelik banyo duvarı da katot olarak kullanılmıştır. Proses boyunca hazırlanmış olan elektrolit karıştırılmış ve 30 °C'lik sıcaklığın üzerine çıkmaması için banyo duvarları içerisinden geçirilen su ile soğutulmuştur. MAO prosesinden sonra kaplanmış numuneler saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Taban malzemeler gümüş iyonu ilavesi olmayan elektrolitte (A) ve gümüş iyonu ilaveli elektrolitte (B) kaplandıktan sonra in vitro anti-bakteriyel etkinlik (in vitro bakteri tutunumu) deneylerine tabi tutulmuştur. Ayrıca kaplamalı yüzeyler ve kaplamasız yüzeyler de karşılaştırma amacıyla aynı testlere tabi tutulmuştur. Çalışmada *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*-ATCC 29213) test mikroorganizması olarak kullanılmıştır. Nutrient Broth (Merck 1.05450) sıvı besiyerine 0,1ml test mikro organizması inkübe edilmiştir. Ardından

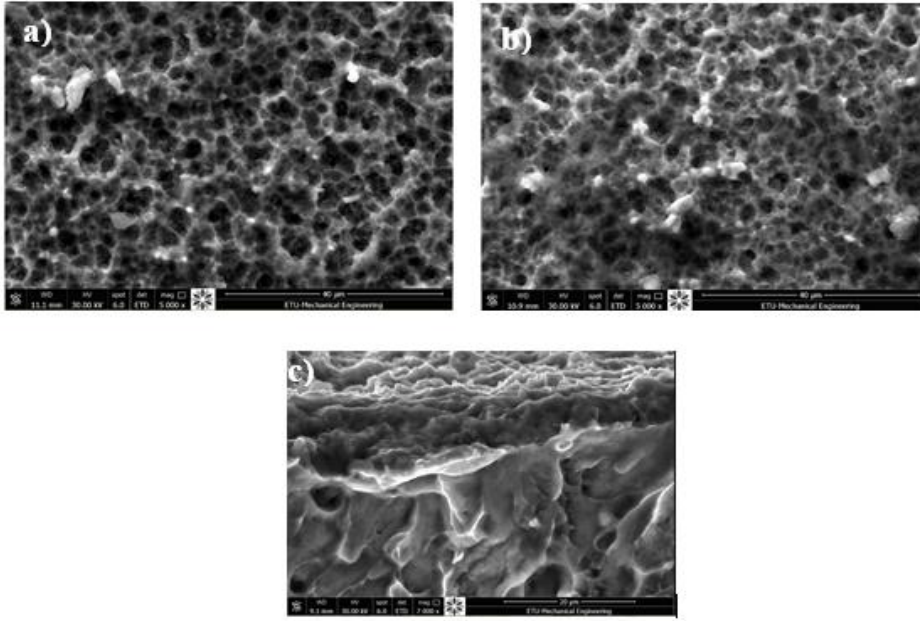
kaplamalı ve kaplamasız örnekler sıvı kültür içerisine bırakılmıştır. Vücut sıcaklığı olan 37 °C de 100rpm ile çalkalanarak materyallerin mikroorganizmalar ile sürekli temas halinde kalması sağlanmıştır. In vitro bakteri tutunumunu inceleyebilmek amacıyla mikroorganizmalar %1 kristal viyole kullanılarak işaretlenmiştir ve 6 saat sonrasında Zeiss marka polarize mikroskopla mikroorganizmaların kaplamasız yüzeylerde, A ve B elektrolitinde kaplanan yüzeylerdeki adezyonu araştırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

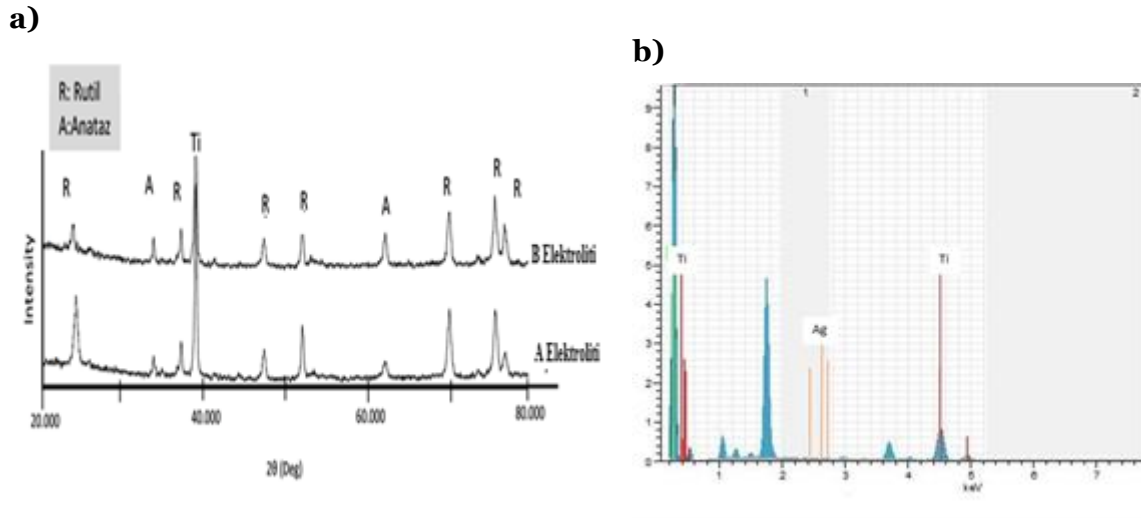
Şekil 1 ve 2'de MAO işlemi sonrası Taban malzemelerde elde edilen kaplamaların yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, çok sayıda değişik boyutlarda mikro ergimelerin neden olduğu volkan görünümlü oluşumlara ve bazı büyük oluşumların uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu oluşumlara MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalmalar (microdischarge) neden olmaktadır. Kaplama sürecinde oluşan bölgesel erime ve akabinde dairesel bir yol izleyerek meydana gelen katılma izi, kaplamada oluşan gözeneklerin hemen hemen dairesel bir geometriye sahip olmasına neden olmaktadır (Wang *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2012). A

elektroliti ve B elektroliti içerisinde büyütülen kaplamayı sırasıyla Şekil 1-a ve Şekil 1-b göstermektedir. Şekiller dikkatlice incelendiğinde gümüş iyonu ilave edilen elektrolitte büyütülen kaplamanın yüzeyinin daha uniform olduğu görülmektedir. Gözeneklerin uniform ve uniform olmayan yapıdaki farklı dağılımlarının nedeni ark kanalları içerisinde meydana gelen lokal ergimeler ve bu erimiş malzemenin dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir (Parfenov *et al.* 2007, Matykina *et al.* 2007). Taban malzeme yüzeyinde oluşan oldukça ince ve uniform bir yapı, Mikro ark prosesinin başlangıcında oluşan çok sayıda mikro boşanmalar sayesinde meydana gelmektedir. İşlem süresinin devam etmesiyle birlikte mikro boşanmalar sayısı gittikçe azalır ve bireysel mikro boşanmalar başlar ve uniform olmayan daha geniş gözenekler elde edilir. Kaplama parametrelerinin yüzeyde oluşan porların yapısı üzerinde etkisi literatürdeki çalışmalar incelendiğinde açık bir şekilde görülmektedir (Krishna *et al.* 2003, Yerokhin *et al.* 2002, Yerokhin *et al.* 1999, Bayatia *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2012). Büyütülen kaplamaların kesit görünüşlerini ise Şekil 1-c de belirtilmektedir. A ve B elektrolitlerinde kaplanan örneklerin kalınlıklarında bir fark olduğu gözlenmemiştir. Bu durumun Ag ajalarının mikro gözenekler arasına yerleştiğinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kaplama ile yüzey arasındaki uyum kesit görüntüsü olan Şekil 1-c de gösterilmektedir. Kaplama yüzeye oldukça adezif olarak büyümüş ve

herhangi bir kopma veya ayrılmaya rastlanılmamıştır. Şekil 2 de ise MAO prosesi ile büyütülen kaplamaların XRD grafikleri ile EDS analizleri gösterilmiştir. Literatürde MAO işlemi ile büyütülen TiO_2 'nin anataz, rutil ve brookite kristal yapılarında büyüdüğü detaylı bir şekilde belirtilmektedir. Bu kristal yapılardan rutil faz; TiO_2 'nin termodinamik olarak en kararlı yapısıdır. MAO ile büyütülen kaplamalar düşük sıcaklıklarda yarı kararlı faz olan anataz ve yüksek sıcaklıklarda kararlı rutil fazından oluşmaktadır (Wang, 2004; Wang, 2005; Wang, 2006; Yerokhin, 2002; Yao, 2008; Yerokhin, 2002). Ayrıca bu fazlara ilave olarak kaplama işleminde kullanılan çözeltilerin kimyasal bileşimine bağlı olarak farklı fazlarda elde edilebilir. Ancak bu fazların XRD ile tespit edilmesi oldukça zordur. Şekil 2-a'da büyütülen kaplamaların XRD grafikleri incelendiğinde; TiO_2 'yi karakterize eden rutil ve anataz fazlarına rastlanmıştır. $2\theta=24^\circ$ ve $2\theta=47^\circ$ de rutil fazlarının literatüre benzer olarak yüksek yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. MAO işlemi sırasında yüksek voltajın değerinin etkisi boşalma kanalları içerisindeki basıncın ve sıcaklığın (102 MPa ve 2.10⁴K) çok yüksek değerlere ulaşmasına ve bunun sonucunda kararlı rutil fazının oluşumunu sağlamaktadır (Yerokhin, 1999). Yüksek basınç ve sıcaklık kolay bir şekilde rutil fazının oluşumuna yardımcı olmaktadır.



Şekil 1. MAO sonrası SEM görüntüleri a) A elektrolitinde kaplanan örneklere ait yüzey görüntüsü, b) B elektrolitinde kaplanan örneklere ait yüzey görüntüsü ve c) kesit görüntüsü



Şekil 2. MAO sonrası XRD ve EDS grafikleri a) XRD grafiği, b) EDS grafiği

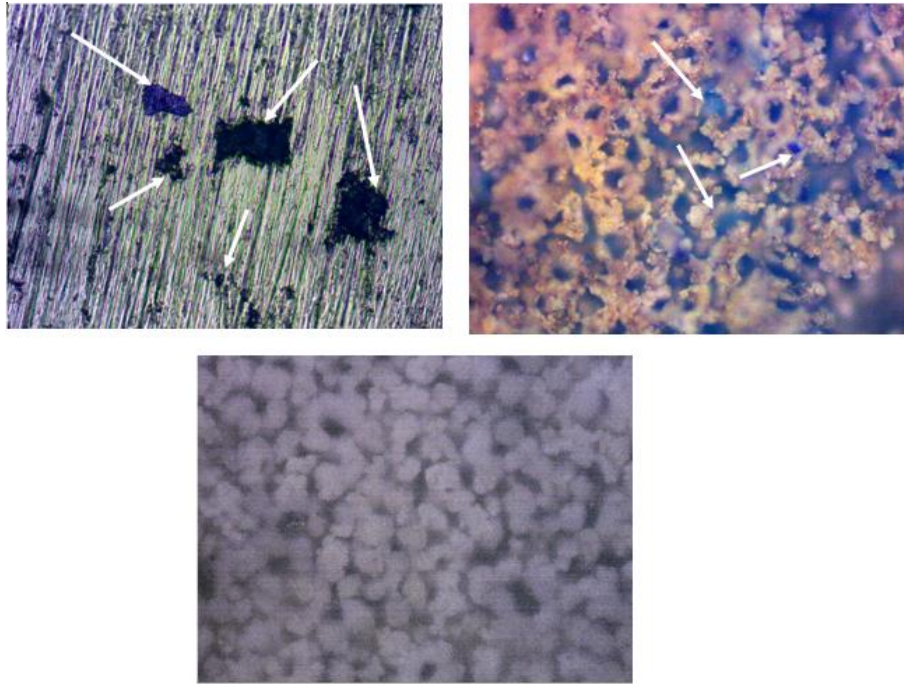
TiO₂' nin düşük termal iletkenliğe sahip olması termal bariyer gibi davranarak kaplamanın ısınmasına neden olmaktadır. Bu da rutil fazının oluşumu kolaylaştırmaktadır. Ancak Ag pikleri XRD analizlerinde gözlenememiştir. Bu durum Ag iyonlarının yüzeydeki mikrogözenekler

içerisine yerleştiğinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Şekil 2-b de gösterilen EDS analizi yüzeydeki mikrogözeneklerden alınmıştır ve Ag piklerine rastlanılmıştır.

In vitro deneylerde mikrobiyolojik tutunumun değerlendirilmesinde kullanılmak üzere seçilen *S.aureus*'in %1

kristal viyole ile işaretlenmesi ile belirlenmiş ve Şekil 3 de gösterilmiştir. Hazırlanan örnekler 6 saat sonra görüntülenmiştir. Şekil 3-a kaplanma işlemine tabi tutulmayan örnekleri göstermektedir. Şekil dikkatle incelendiğinde işaretlenen bakterilerin mor renkte görüldüğü ayrıca yer yer bakterilerin çoklu koloni oluşturmasından kaynaklanan siyah renklerin görüldüğü dikkat çekmektedir. Şekil 3-b ise A elektroliti

içerisinde kaplanan örneklerin bakteri tutunumunu göstermektedir. A elektrolitinde kaplanan örneklerin üzerinde de kısmen bakterilere rastlanmıştır ancak kaplamasız örneklerle kıyaslandığında yok denecek kadar az bakteri yüzeye tutunmuştur. Şekil 3-b dikkatle incelendiğinde bakterilere mikro gözenekler içerisinde rastlandığı yüzeylerde ise herhangi bir bakteri veya koloniye rastlanmadığı dikkat çekmektedir.



Şekil 3. MAO sonrası ve öncesi in vitro deneylerde mikrobiyolojik tutunum **a)** Kaplanmamış taban malzeme, **b)** A elektroliti içerisinde kaplanan örnekler ve **c)** B elektroliti içerisinde kaplanan örnekler

Şekil 3-c de ise B elektrolitinde kaplanan örneklerin bakteri tutunumu gösterilmek istenmiştir. Örneklerin tüm yüzeylerinin detaylı bir şekilde incelenmesine rağmen yüzeyde tutunan bakteriye rastlanamamıştır. Bu durumun gümüşün (Ag^+) iyon formunun mikrop öldürücü özelliğe sahiptir olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gençer vd.,2017). Ayrıca, Şekil 3-b ve 3-c de

gösterildiği üzere bakterilerin yüzeye daha az tutunmaları ve hiç tutanamamış olmaları gümüşün sahip olduğu bakteri öldürücü etkisinin yanında, kaplamalar ile elde edilen yeni yüzeylerin özelliklerinin de kaynaklandığının göstergesidir. In vitro antibakteriyel etkinlik deneyleri sonucu elde edilen sonuçlar, literatürdeki gümüş kaplamalı yüzeyler üzerine yapılan

çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir (Gençer vd. 2017; Cao et al. 2014; Godoy-Gallardo et al., 2015; Cao et al. 2011; Cao et al., 2013).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada; Cp-Ti (Grade-2) titanyum alaşımının yüzey özelliklerinin MAO yöntemiyle iyileştirilmesine ve anti bakteriyel duyarlılık kazandırılması üzerine odaklanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- MAO yöntemi Cp-Ti (Grade-2) titanyum alaşımı üzerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.
- MAO yönteminde iki farklı elektrolit kullanılmıştır. Bunlardan birisi KOH, Na₂HPO₄ ve Na₂SiO₃ sulu çözeltisi, diğeri ise bu çözeltilere Gümüş (Ag) iyonu ilave edilerek MAO işlemi gerçekleştirilmiştir.
- MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalma (microdischarge) fenomenine bağlı olarak taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, volkanik yapıya benzer oluşumlara ve bazı oluşumların uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir.
- TiO₂'yi karakterize eden rutile ve anataz fazlarına rastlanmıştır. $2\theta=24^\circ$ ve $2\theta=47^\circ$ de rutil fazlarının literatüre benzer olarak yüksek yoğunlukta olduğu gözlenmiştir.
- Ag ilaveli elektrolitte kaplanan örneklerin yüzeyindeki mikrogözeneklerden alınan EDS sonuçlarına göre yüzeyde Ag varlığı tespit edilmiştir.

➤ Gümüş içeren kaplamaların gümüş içermeyen kaplamalara göre bakteriyel duyarlılıklarının oldukça güçlü olduğu ve kaplama yapılmayan örneklerin ise bakteriyeye karşı duyarlılıklarının oldukça zayıf olduğu sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

- Bayati, M.R., Golestani-Fard, F., Moshfegh, A.Z. 2010. The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO₂ nano-porous layers, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2-3), 582-589.
- Cao, H., Cui, T., Jin, G., Liu, X. 2014. Cellular responses to titanium successively treated by magnesium and silver PIII&D, *Surf. Coat. Technol*, 256, 9-14.
- Godoy-Gallardo, M., Rodriguez-Hernandez, A.G., Delgado, L.M., Manero, J.M., Gil, F.J., Rodriguez, D. 2015. Silver deposition on titanium surface by electrochemical anodizing process reduces bacterial adhesion of *Streptococcus sanguinis* and *Lactobacillus salivarius*, *Clinical Oral Implants Research*, 26 (10), 1170-1179.
- Cao, H., Liu, X., Meng, F., Chu, P.K. 2011. Biological actions of silver nanoparticles embedded in titanium controlled by micro-galvanic effects, *Biomaterials*, 32 (3), 693-705.
- Cao, H., Qiao, Y., Liu, X., Lu, T., Cui, T., Meng, F., Chu, P.K. 2013. Electron storage mediated dark antibacterial action of bound silver nanoparticles: Smaller is

- not always better, *Acta Biomater.*, 9 (2), 5100-5110.
- Demirci, E.E. 2014. Manyetik sıçratma (CFUBMS) ve mikro ark oksidasyon (MAO) teknikleri ile Ti6Al4V alaşımının dubleks yüzey modifikasyonu. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, sayfa 96-102.
- Gençer, G. M., Karadeniz, S., Lambrecht, F.Y., Havitçioğlu, H., Özkal, S., Baskın, H. 2017. Plazma daldırma iyon implantasyonu ve biriktirme (PIII&D) prosesi gerilimlerinin azot plazmasında ortopedik implant malzemesi Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan Ag kaplamalarının morfolojilerine, faz oluşumlarına ve E. coli adezyonuna etkileri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(1), 231-241.
- Hanawa, T. 1999. In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Materials Science and Engineering*, A267, 260-266.
- Krishna, R. L., Somaraju, K.R.C. 2003. The Tribological Performance Of Ultra-Hard Ceramic Composite Coatings Obtained Through Microarc Oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 484-490.
- Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2007. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, 53 (4), 1987-1994.
- Niinomi, M. 2003. Titanium Alloys for Medical and Dental Applications, *Medical Device Materials, Proceedings of the Materials & Processes for Medical Device Conference*, Ed. S. Shrivastava, Anaheim CA, pp. 417-422.
- Parfenov, E.V., Yerokhin, A.L., Matthews, A. 2007. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process, *Surface and Coatings Technology*, 201, 21, 8661-8670.
- Pilliar, R.M. 2003. Metals and Orthopaedic Implants-Past Successes, Present Limitations, Future Challenges, *Medical Device Materials, Proceedings of the Materials & Processes for Medical Device Conference*, Ed. S. Shrivastava, Anaheim CA, pp. 8-22.
- Tikici, S. 2014. PEO ve EPD yöntemleri ile CP-titanyum üzerine TiO₂/HA hibrit kaplamasının büyütülmesi ve biyoaktivite karakterizasyonu. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, sayfa 20-45.
- Wang, C. 2006. Growth process and wear resistance for ceramic coatings formed on Al-Cu-Mg alloy by micro-arc oxidation, *Surface Science*, 1-5.
- Zhang, Z., Zhang, Y., Chang, L., Jiang, Z., Yao, Z., Liu X. 2012. Effects of Frequency on Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Coating, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 909-915.
- Yerokhin, A.L., Leyland, A., Matthews, A. 2002. Kinetic Aspects of Aluminium Titanate Layer Formation on Titanium Alloys By Plasma Electrolytic Oxidation, *Applied Surface Science*, 200, 172-184.

- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey S.J. 1999. Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93.
- Wang, Y., Lei, T., Guo, L., Jiang, B. 2006. Fretting Wear Behaviour of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Titanium Alloy Against Steel in Unlubrication and Oil Lubrication, *Applied Surface Science*, 252, 8113–8120.
- Wang, Y.M., Jia, D.C., Guo, L.X., Lei, T.Q., Jiang, B.L. 2005. Effect of Discharge Pulsating on Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti6Al4V Alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 90, 128–133.
- Wang, Y.M., Jiang, B.L., Guo, L.X., Lei T.C. 2004. Controlled Synthesis of Micro arc Oxidation Coating on Ti6Al4V Alloy and Its Antifriction Properties, *Materials Science and Technology*, 20 (12), 1590-1594.
- Yao, Z., Jiang, Y., Jia, F., Jiang, Z., Wang, F. 2008. Growth Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Alloy *Applied Surface Science*, 254 (13), 4084-4091.
- Zhang, Z., Zhang, Y., Chang, L., Jiang, Z., Yao, Z., Liu X. 2012. Effects of Frequency on Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Coating, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 909-915.