

МАТЕРИАЛТАНУ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
MATERIALS SCIENCE

DOI 10.51885/1561-4212_2023_2_177

MPHTI 76.09.43

А.Н. Сағидұғұмар

НАО «ВКТУ имени Д. Серикбаева», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: sagidugumar@gmail.com*

**ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ
МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ****МИКРО ДОҒАЛЫҚ ТОТЫҒУ ӘДІСІМЕН КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ ЖАБЫНДАРЫН АЛУ****OBTAINING CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS BY MICROARC OXIDATION**

Аннотация. В этом обзоре рассмотрены история развития и текущее состояние метода микродугового оксидирования (МДО), а также химические, электро-плазмохимические механизмы формирования слоев. Изучены различные типы и стадии явления плазменно-электролитного разряда, описано влияние состава электролита и электрических режимов на морфологию и состав полученных покрытий. Рассмотрены работы, посвященные нанесению кальций-фосфатных покрытий методом МДО на медицинские титановые сплавы для улучшения антикоррозионных, износостойких и биоактивных свойств покрытия. Медицинские титановые сплавы с кальций-фосфатным покрытием могут применяться в ортопедии, стоматологии, а также в области создания биоактивных биомиметических структур. Преимущества метода МДО заключаются в возможности осаждать кальций-фосфатные покрытия на имплантатах различной формы, в том числе и на пористых, а также получать покрытия с заданным фазовым и элементным составом. Поэтому понимание влияния электролитических режимов и состава электролитов на формирование кальций-фосфатных покрытий материалов для замены и восстановления костной ткани является актуальной проблемой.

Целью данной работы является анализ новых тенденций и оптимальных режимов для нанесения кальций-фосфатных покрытий на медицинские титановые сплавы методом МДО.

Ключевые слова: кальций-фосфатное покрытие, пористая структура, микродуговое оксидирование.

Аңдатпа. Бұл шолуда микро доғалық тотығу әдісінің даму тарихы және қазіргі жағдайы, сондай-ақ қабаттардың пайда болуының химиялық, электро-плазмохимиялық механизмдері қарастырылады. Плазмалық-электролиттік разряд құбылысының әртүрлі түрлері мен кезеңдері зерттелді, сонымен қатар электролит құрамы мен электр режимдерінің алынған жабындардың морфологиясы мен құрамына әсері сипатталды. Коррозияға қарсылығын, тозуға төзімділігін және биоактивті қасиеттерін жақсарту үшін медициналық титан қорытпаларына микро доғалық тотығу әдісімен кальций-фосфат жабындарын алуға арналған жұмыстар қарастырылды. Кальций-фосфатпен қапталған медициналық титан қорытпаларын ортопедия, стоматологияда қолдануға болады, сонымен қатар биоактивті биомиметикалық имплантарды жасауға үлкен қызығушылық бар. Микро доғалық тотығу әдісінің артықшылығы-әр түрлі пішінді импланттарда, соның ішінде кеуекті импланттарда кальций-фосфат жабындарын тұндыруға болады, сонымен қатар бұл әдіс берілген фазалық және элементтік құрамы бар жабындарды алуға мүмкіндік береді. Сондықтан электролиттік режимдер мен электролиттердің құрамының сүйек тінін ауыстыру және қалпына келтіру үшін материалдардың кальций-фосфат жабындарын қалыптастыруға әсерін түсіну өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыстың мақсаты медициналық титан қорытпаларына микро доғалық тотығу әдісімен кальций-фосфат жабындарын алуға және жаңа тенденциялары мен оңтайлы режимдерін талдау болып табылады.

Түйін сөздер: кальций-фосфат жабындары, кеуекті құрылым, микродоғалық тотығу.

Abstract. In this review, the history of the development of the microarc oxidation (MAO) method and the current state, as well as chemical, electro-plasma-chemical mechanisms of layer formation, are considered. Various types and stages of the plasma-electrolyte discharge phenomenon have been studied, in addition, the influence of the electrolyte composition and electrical regimes on the morphology and composition of the obtained coatings has been described. The papers devoted to the application of calcium-phosphate coatings by the MAO method on medical titanium alloys to improve the anti-corrosion, wear-resistant and bioactive properties of the coating are considered. Medical titanium alloys with calcium phosphate coating can be used by orthopedists, dentists, and in addition, it is of great interest in the field of creating biomimetic structures. The advantages of the MAO method are that calcium phosphate coatings can be deposited on implants of various shapes, including porous ones, and this method also makes it possible to obtain coatings with a given phase and elemental composition. Therefore, understanding the effect of electrolytic modes and electrolyte composition for the formation of calcium-phosphate coatings of materials for the replacement and restoration of bone tissue is an urgent problem.

The purpose of this work is to analyze new trends and optimal modes for applying calcium phosphate coatings to medical titanium alloys.

Keywords: calcium phosphate coating, porous structure, microarc oxidation.

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) – один из современных видов электрохимической обработки поверхности вентильных металлов, который восходит от традиционного анодирования. Метод МДО способствует получению многофункциональных покрытий с большим набором свойств, таких как износостойкость, коррозионная стойкость, теплостойкость и др. Кроме того, в связи с развитием медицины, в частности имплантологии, возникает необходимость улучшения биологической активности имплантатов, так как металлы, в частности сплавы титана, используемые в качестве имплантатов имеют ограниченный биологическую активность и не могут эффективно взаимодействовать с костной тканью на ранних этапах имплантации, что может привести к потере имплантата. Для улучшения биологической активности одним из наиболее эффективных методов является нанесение кальций-фосфатных (КФ) покрытий на поверхность имплантата методом МДО [1,2].

Характерной чертой МДО является возникновение в процессе модифицирования микроархивов, которые в свою очередь оказывают существенное влияние на структурно-фазовые свойства покрытия, вследствие покрытия полученные методом МДО отличаются, а их свойства значительно выше по сравнению с традиционным анодированием. Исключительным качеством МДО является то что, в процессе МДО покрытие формируется в обе стороны по отношению поверхности подложки, то есть одновременно происходит приращение толщины покрытия и изменение структуры и свойств поверхности и приповерхностных слоев. Достоинствами МДО является то, что нет необходимости в предварительной подготовке образцов и экологичность процесса МДО. Кроме того, метод МДО позволяет на имплантатах различной формы, в том числе и на пористых, осаждать кальций-фосфатные покрытия, а также получать покрытия с заданным фазовым и элементным составом. Поэтому оптимизация параметров нанесения покрытия и электролитов для формирования кальций-фосфатных покрытий материалов для замены и восстановления костной ткани является актуальной проблемой.

Литературный обзор. В начале 70-х годов прошлого века были сделаны первые исследования в области МДО [3]. С этих пор число исследований увеличилось и в данное время продолжает расти, а также образовались множество школ в этом направлении.

Во многих работах предлагается две модели генерации разрядов. В первой модели разряды формируются за счет диэлектрического пробоя оксидной пленки, вторая модель основана на предположении, что разряды возникают в результате газового разряда в микропорах покрытия. В целом процессы микродуговой обработки можно рассматривать как

комплекс таких явлений, как высокотемпературные химические превращения (электролиз) и высокотемпературные химические реакции в электрическом разряде и близлежащих зонах обработки, которые приводят к выделению на поверхности газо-образных веществ.

Немецкие ученые А. Гюнтершульце и Г. Бетце, изучая процессы, происходящие при анодировании, наблюдали при повышенных напряжениях повышение и газовыделение. Позднее это объяснили как термическое разложение воды в разряде (термолиз). Ученые разделили формовочную кривую напряжения на три области (рис. 1): 1 область – начало анодирования до искрения; 2 область – от напряжения искрения до максимума напряжения; 3 область – после достижения максимального напряжения. В третьей области наблюдались искры более крупные и устойчивые. Продолжительное время обработка в третьей области считалась нежелательной, так как это приводило к образованию неоднородных и пористых покрытия, но затем было доказано, что при определенной толщине пленки искровые разряды позволяют получать более качественные покрытия на поверхности вентиляльных металлов.

При модифицировании методом МДО на различных стадиях существенное влияние оказывают диффузионные, термические, плазмохимические и электрофизические процессы.

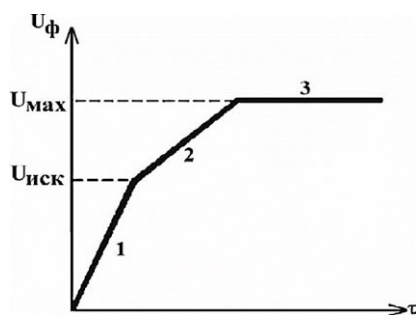


Рисунок 1. Кривая напряжения [4]

Процесс МДО обладает сложным механизмом, который разделяют на следующие стадии (рис. 2): 1 стадия – химическое взаимодействие материала подложки и образующего покрытия с электролитом; 2 стадия – электрохимическое взаимодействие, происходящее до зажигания разряда, анодирования и искрового разряда; 3 стадия – микродуговой разряд, начинающийся с небольших искренок и переходящий к основному горению; 4 стадия – дуговой разряд, образующийся после формирования покрытия определенной толщины.

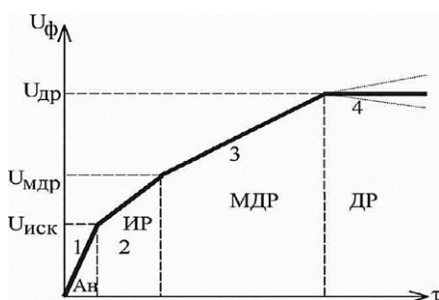


Рисунок 2 Кривая напряжения при МДО [4]

Схема устройства МДО (рис. 3) состоит из источника питания, охлаждающей рубашки, титановой ванны, используемой как катод и образца, используемого как анод. Мешалка применяется для поддержания однородности электролита.

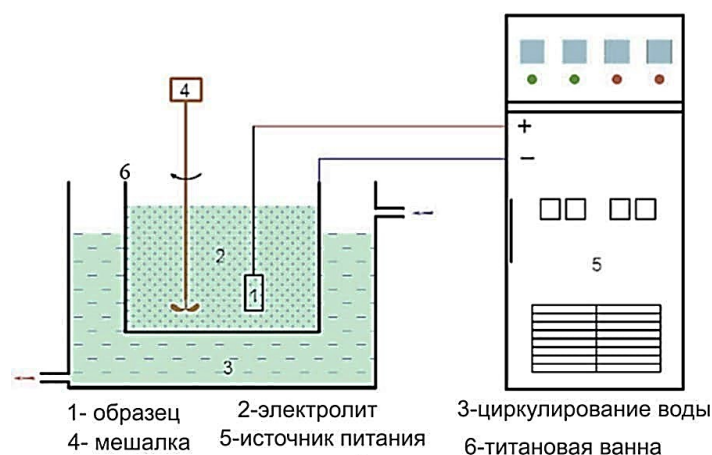


Рисунок 3. Схема устройство МДО [5]

Как было упомянуто выше, в медицине широко используются искусственные материалы для замены суставов и восстановления костной ткани. В основном для медицинских имплантатов используют титан и титановые сплавы, поскольку они более всего соответствуют требованиям современной медицины, т.к. обладают высокой биосовместимостью и высокой коррозионной стойкостью [6], а также хорошим соотношением прочности и плотности. Однако материалы на основе титана из-за своей ограниченной биологической активности не эффективно взаимодействуют с костной тканью на ранних этапах имплантации, что может привести к потере имплантата [7,8].

Для улучшения биологической активности одним из наиболее эффективных методов является нанесение кальций-фосфатных (КФ) покрытий на поверхность имплантата методом МДО. Получение в составе покрытия таких соединений, как гидроксипатит, трикальцийфосфат, октакальцийфосфат и кислые фосфаты кальция (брушит, монетит) является более предпочтительным, так как они близки по составу и свойствам к компонентам натуральной костной ткани человека [9,10].

Используемые в медицине титановые сплавы являются приемлемыми, но имеют существенный недостаток – это несоответствие жесткости имплантата с костной тканью, что может привести к возникновению эффекта экранирования, остеопороза и дальнейшей потере имплантата [11]. Одним из важных параметров костной ткани является пористость, так как пористый материал предоставляет необходимые условия для роста и деления клеток, а также может способствовать уменьшению жесткости имплантата [12], что позволяет избежать возникновения эффекта экранирования, который и приводит к разрушению костной ткани.

Преимущества метода МДО заключаются в том, что на имплантатах различной формы, в том числе и на пористых, возможно осаждать кальций-фосфатные покрытия, а также данный метод позволяет получить покрытия с заданным фазовым и элементным составом [13]. Поэтому оптимизация параметров нанесения покрытия и электролитов для формирования кальций-фосфатных покрытий материалов для замены и восстановления костной ткани является актуальной проблемой.

Влияние параметров нанесения покрытия и состава электролита на формирование покрытий. При нанесении покрытия методом МДО на титан и его сплавы в основном ис-

пользуют электролиты на основе фосфатов, силикатов и алюминатов. Пористая морфология МДО-покрытий зависит от состава и концентрации электролита. В работе [14] Shokuhfar и др. исследовали покрытия, полученные на разных электролитах алюмината натрия, фосфата натрия и силиката натрия. Обнаружено, что морфология полученных покрытий на электролитах алюмината натрия и силиката натрия содержит в основном округлые и несколько вытянутые поры. В то же время покрытия, полученные в фосфатном растворе, содержат в основном округлые и кратерообразные поры. По сравнению с однокомпонентными электролитами смеси растворов фосфата и силикатного или цитратного раствора приводят к уменьшению среднего размера пор, поэтому покрытие становится компактным по сравнению с покрытиями, полученными в фосфатном растворе.

При сравнении покрытий, полученных в фосфатных, силикатных и алюминатных растворах было обнаружено, что полученное в процессе МДО в силикатном растворе покрытие имело шероховатую и рыхлую микроструктуру [15].

Покрытие, полученное в растворе алюмината, было плотным и компактным, тогда как покрытие, полученное в растворе фосфата, имело многочисленные мелкие поры. Упомянулось, что обработка методом МДО титанового сплава (Ti-6Al-4V) в электролитах на основе фосфатов может привести к желтоватому оттенку. В зависимости от концентрации фосфата цвет покрытия менялся с желтого на коричневый. При увеличении концентрации фосфата увеличивается и средний размер пор. Однако плотность пор либо увеличивается, либо уменьшается.

Оксидные слои, полученные методом МДО, обычно пористые, но в некоторых случаях присутствуют спеченные частицы и узелки над синтезированным слоем МДО.

Обычно в электролит добавляют КОН или NaOH для снижения сопротивления раствора и стабилизации разряда. При добавлении КОН в электролит снижается напряжение пробоя, уменьшается размер пор [16] и немного уменьшается пористость.

Кислые растворы серной и фосфорной кислоты способствуют различной морфологии в зависимости от применяемого режима, концентрации кислоты и субстрата. Покрытие в фосфорной кислоте с низкой концентрацией приводит к образованию пористой микроструктуры с округлыми порами, а увеличение концентрации кислоты способствует образованию пор рифленой формы.

В процессе МДО образуются канавки или кратеры. Это объясняется резким повышением давления в микропространствах [17, 18].

В работе [19] исследовано покрытие, полученное методом МДО на образцах Ti6Al4V и Ti6Al7Nb в фосфорной и серной кислоте и их смеси при различных условиях. Обнаружено, что обработка в серной кислоте способствует формированию пористых поверхностных микроструктур. Обработка в фосфорной кислоте сопровождалась слабым искрением. Покрытие, полученное в фосфорной кислоте, было неоднородным, поры имели больший размер, чем в покрытии, полученном в серной кислоте.

При коротком времени обработки и вне зависимости концентрации кислоты, преобладала бороздчатая морфология, но в то же время при длительном времени обработки поры округлялись, а пористая микроструктура развивалась. С другой стороны, применение кислых растворов с более высокой концентрацией привело к более низким напряжениям из-за более высокой проводимости раствора. Получение желаемой морфологии в растворах с одинаковой концентрацией кислоты зависит от общей плотности заряда, где при низких плотностях заряда развивается бороздчатая морфология, при средних появляется смесь бороздчатой и пористой структуры, а при более высоких плотностях заряда наблюдается переход в пористую структуру (рис. 4). Более того, сравнили гальваностатическую и потенциостатическую обработку методом МДО в кислых растворах и обнаружили, что потен-

циостатический режим можно использовать для синтеза как рифленых, так и пористых микроструктур. Потенциостатический электрический режим обеспечивает большую гибкость в контроле размера и плотности пор по сравнению с гальваностатическим режимом. Следует отметить, что пористые микроструктуры, синтезированные в кислых растворах, как правило, шероховатые и имеют крупные поры.

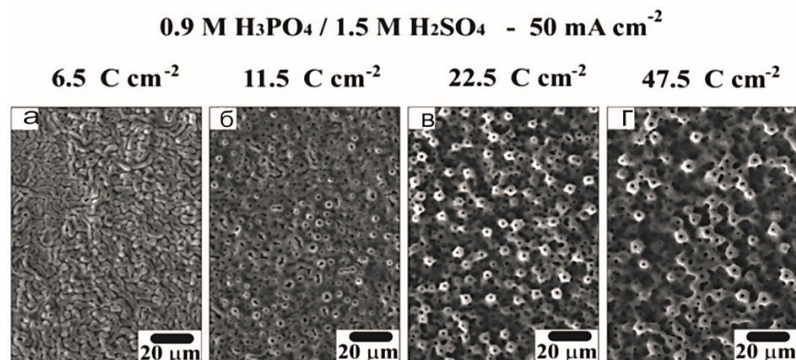


Рисунок 4. Преобразование рифленой в микропористые микроструктуры (от а до г) за счет увеличения плотности заряда при обработке МДО в 0,9 M H₃PO₄/1,5 M H₂SO₄ при 50 mA/cm² [15]

Шероховатость и пористость покрытия можно контролировать с помощью введение в электролиты ряда добавок, таких как полиэтиленгликоль и другие поверхностно-активные вещества [15]. Механизм уменьшения размера пор объясняется уменьшением размера пузырьков газа на этапе анодирования в результате изменения поверхностного натяжения.

В статье Ю.П. Шаркеев и др. описывается получение кальций-фосфатных покрытий на пористых подложках, полученных методом селективного плавления. Используются два вида электролита. Электролит № 1 кислого состава (pH = 1...2) включал H₃PO₄ (30 % раствор), CaCO₃ (50...75 г/л) и нанопорошок гидроксиапатита (ГА) двух различных составов (40...60 г/л): 1 – стехиометрический ГА (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) и 2 – Zn-замещенный ГА (Ca_{9,5}Zn_{0,5}(PO₄)₆(OH)₂). С использованием кислого электролита были получены покрытия двух типов – кальций-фосфатные без добавок (КФ) и кальций-фосфатные Zn-содержащие покрытия (Zn-КФ). Электролит № 2 щелочного состава (pH = 10...11) содержал Na₂HPO₄ (30-40 г/л), NaOH (3...5 г/л), порошок β-ТСР (β-Ca₃(PO₄)₂, 60...90 г/л). Размер частиц β-ТСР составлял 1,5...5,0 мкм. В данном электролите были сформированы кальций-фосфатные покрытия, не содержащие микроэлементов. При добавлении AgNO₃ (0,3...1,0 г/л) в электролит № 2 были также получены Ag-содержащие КФ покрытия (Ag-КФ) [20]. В результате данного исследования выявлено сохранение жизнеспособности постнатальных фибробластов человека линии pFb. Таким образом, можно сказать, что полученные МДО покрытия не имеют негативного влияния на показатели клеточного дыхания.

Кальций и фосфор могут быть легированы во внешний оксид диоксида титана. МДО покрытие может содержать соединения кальция/фосфата, такие как CaCO₃, трикальцийфосфат и ГА. В большинстве случаев синтезированный оксидный слой показывает улучшенную коррозионную стойкость по сравнению с чистым титаном [21]. Более того, при правильном соотношении содержание Ca и P в оксидном слое может привести к образованию гидроксид апатитовых и кальций-фосфатных биоактивных слоев.

Как выяснилось в ходе анализа некоторых работ, поляризационное сопротивление Ca/P биоактивных покрытий ниже, чем у немодифицированного титана. Этот эффект связан с тем, что из-за наличия многочисленных пор на поверхности модифицированного титана ограничивается поляризация на дне пор, и тем самым увеличивается площадь поверхности [22]. Кроме того, было высказано предположение, что энергия разряда связана

с электрическими свойствами оксидного слоя, которые, в свою очередь, определяются типом электролита. При сравнении энергии разряда электролитов на основе фосфатов выяснилось, что разряды, проходящие на тонких оксидных слоях, выделяют больше энергии плазмы [23]. Таким образом, различия в энергии и продолжительности разрядов определяют толщину и коррозионную стойкость покрытий.

В работе [24] синтезировали Zr-содержащее покрытие с помощью МДО, где титанат циркония синтезировался путем окисления в электролите, содержащем натрий цирконат. Здесь же показано, что содержание Zr обеспечивает длительную защиту в растворе NaCl. Это явление объясняют накоплением продуктов коррозии в порах и последующим торможением коррозионных реакций. Наполненные поры продуктами коррозии препятствуют транспортировке агрессивных ионов к поверхности подложки [25]. Таким образом, создание оксидного слоя, состоящего из ZrO_2 , ZrO_2 и $ZrTiO_4$, приводит к улучшению коррозионной стойкости покрытия.

Режимы нанесения покрытия методом МДО. Процесс МДО может происходить как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах. При гальваностатическом режиме процесс происходит с постоянной плотностью тока, при потенциостатическом – с постоянной разностью потенциалов. В гальваностатическом режиме постоянного тока потенциал повышается в ответ на рост оксидной пленки, следовательно, повышается электрическое сопротивление, которое приводит к увеличению энергии разряда и к расширению размеров пор [26]. В потенциостатическом режиме при высоких напряжениях образуются более толстые покрытия с большей пористостью [27]. Для покрытий, полученных при высоких напряжениях и энергии разряда, наблюдаются повышенные сжимающие остаточные напряжения и пониженная адгезия покрытия. При увеличении времени обработки увеличивается удельная площадь и средний размер диаметра пор, следовательно, увеличивается пористость оксидного слоя [28].

Режимы импульсного биполярного или униполярного тока имеют множество переменных по сравнению с режимом постоянного тока. Таким образом, подробное понимание влияния этих параметров на процесс может помочь понять, как получить желаемые микроструктуру и состав покрытий методом МДО. Чаще всего одиночные импульсы тока большей ширины имеют более высокую энергию, в результате увеличивается скорость роста покрытия, следовательно, увеличивается толщина покрытия и размеры пор [29]. Однако импульсы, которые длятся слишком долго, могут иметь отрицательные последствия для наносимого покрытия. Применение больших циклов приводит к удлинению импульсов и, следовательно, к высвобождению большего количества энергии, что приводит к развитию крупнозернистых структур с более крупными порами и, вероятно, с трещинами [30].

В некоторых работах сообщалось, что покрытия, синтезированные в алюминатном растворе с меньшим рабочим циклом, показывают высокую микротвердость, что в последствии может привести к росту нанопластин. При обработке щелочью параметры можно контролировать для получения нужных морфологических особенностей, что, в свою очередь, влияет на биосовместимые, биоактивные и механические свойства покрытий, полученных методом МДО.

Комплексное использование метода МДО и пропитки в растворах с химическими реагентами демонстрирует хорошие результаты при получении желаемого композитного слоя. После пропитки, если провести отжиг можно получить нанопроволоки длиной от десятков до сотен нанометров. При отжиге при температуре 950 °C поверхность покрытия покрывается нанопроволками. Длина и диаметр этих нанопроволок зависят от температуры отжига (рис. 5). Формирование нанопроволок увеличивает удельную поверхность покрытия и может улучшить его биосовместимость и фотокаталитические свойства [15].

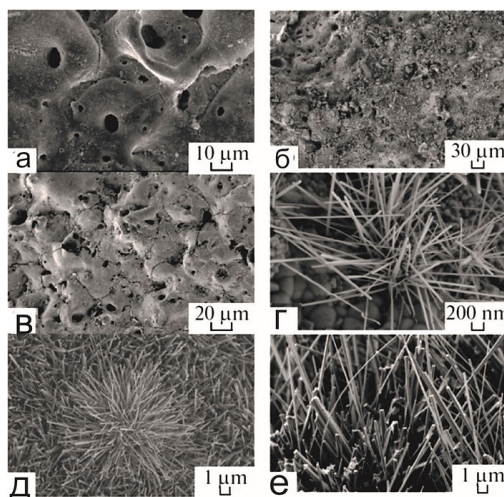


Рисунок 5. Поверхность (а) исходного МДО-покрытия, (б) МДО-покрытия, модифицированного пропиткой и отжигом при 500 °С, (в-е) модифицированного покрытия, дополнительно отожженного при (с) 650 °С, (д) 750 °С, (е) 850 °С, (ф) 950 °С [15]

Заклучение. В этом обзоре приведены достижения исследователей за последние годы, посвященные микродуговому оксидированию титановых подложек, которые включают в себя фундаментальные исследования в области механизма электролиза и его связь с плазмой и микрозарядом. В настоящее время есть понимание влияния параметров процесса и состава электролита на морфологию и характеристики покрытия, однако общая модель все еще не разработана. Из анализа литературных данных следует, что в основном МДО покрытия на титановых подложках применяют для улучшения антикоррозионных, биоактивных и износостойких характеристик покрытия. Полученные методом МДО кальций фосфатные покрытия на титановых сплавах могут иметь неравномерную пористую или бороздчатую морфологию в зависимости от состава электролита. В зависимости от плотности тока меняется микроструктура покрытия от рифленой до микропористой. Таким образом, есть необходимость в более глубоком изучении процессов МДО, так как не все закономерности образования покрытия данным методом ясны.

Благодарность. Статья выполнена в рамках проекта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на грантовое финансирование фундаментальных и прикладных научных исследований молодых ученых-постдокторантов по проекту «Жас ғалым» на 2022-2024 гг. AP14972752 «Модифицирование поверхности изделия из титанового сплава методом микродугового оксидирования».

References

1. Qadir, M., Li, Y., Munir, K., & Wen, C. (2018). Calcium phosphate-based composite coating by micro-arc oxidation (MAO) for biomedical application: a review // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43(5), 392-416.
2. Chabuk, Q. K. N., Al-Murshdy, J. M. S., & Dawood, N. M. (2021, August). The surface modification of pure titanium by micro-arc oxidation (MAO) process // In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1973, No. 1, p. 012114). IOP Publishing.
3. Brown, S. D., Kuna, K. J., & Van, T. B. (1971). Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO₂ and Na₂SiO₃ // *Journal of the American Ceramic Society*, 54(8), 384-390.
4. Suminov I.V., Belkin P.N., Epel'fel'd A.V. i dr. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverhnosti metallov i splavov. M.: Tekhnosfera, 2011. T. 2. 17-20 s.
5. He, X., Zhang, X., Wang, X., & Qin, L. (2017). Review of antibacterial activity of titanium-based implants'

- surfaces fabricated by micro-arc oxidation // *Coatings*, 7(3), 45.
6. Dorozhkin, S. V. (2015). Calcium orthophosphate bioceramics // *Ceramics International*, 41(10), 13913-13966.
 7. Chabuk, Q. K. N., Al-Murshdy, J. M. S., & Dawood, N. M. (2021, August). the surface modification of pure titanium by micro-arc oxidation (MAO) process // In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1973, No. 1, p. 012114). IOP Publishing.
 8. Qadir, M., Li, Y., Munir, K., & Wen, C. (2018). Calcium phosphate-based composite coating by micro-arc oxidation (MAO) for biomedical application: a review // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43(5), 392-416.
 9. Sharkeev, Y. P., Sedelnikova, M. B., Tolkacheva, T. V., Shcheglova, N. A., Panchenko, A. A., Krasovsky, I. B., ... & Kirilova, I. A. (2020) Micro-Arc Zn-and Ag-containing coatings for implants with complex porous architecture obtained by 3D printing method from titanium alloy // *Traumatology and Orthopedics of Russia*, 26(2), 109-119.
 10. Sohn, H. S., & Oh, J. K. (2019). Review of bone graft and bone substitutes with an emphasis on fracture surgeries // *Biomaterials research*, 23(1), 1-7.
 11. Kopova, I., Stráský, J., Harcuba, P., Landa, M., Janeček, M., & Bačákova, L. (2016). Newly developed Ti-Nb-Zr-Ta-Si-Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility // *Materials Science and Engineering: C*, 60, 230-238.
 12. Dorozhkin, S. V. (2015). Review calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications // *Mater. Sci*.
 13. Myakinin, A., Turlybekuly, A., Pogrebnyak, A., Mirek, A., Bechelany, M., Liubchak, I., ... & Simka, W. (2021). In vitro evaluation of electrochemically bioactivated Ti6Al4V 3D porous scaffolds // *Materials Science and Engineering: C*, 121, 111870.
 14. Shokouhfar, M., Dehghanian, C., Montazeri, M., & Baradaran, A. (2012) Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II // *Applied Surface Science*, 258(7), 2416-2423.
 15. Aliofkhazraei, M., Macdonald, D. D., Matykina, E., Parfenov, E. V., Egorin, V. S., Curran, J. A., ... & Nabavi, H. F. (2021). Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations // *Applied Surface Science Advances*, 5, 100121.
 16. Han, I., Choi, J. H., Zhao, B. H., Baik, H. K., & Lee, I. S. (2007). Micro-arc oxidation in various concentration of KOH and structural change by different cut off potential // *Current Applied Physics*, 7, e23-e27.
 17. Shi, M., & Li, H. (2016). The morphology, structure and composition of microarc oxidation (MAO) ceramic coating in Ca-P electrolyte with complexing agent EDTMPS and interpretation hypothesis of MAO process // *Электронная обработка материалов*, 52(1), 31-41.
 18. Shin, K. R., Ko, Y. G., & Shin, D. H. (2011). Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*, 509, S. 478-S481.
 19. Kern, P., & Zinger, O. (2007). Purified titanium oxide with novel morphologies upon spark anodization of Ti alloys in mixed H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80(2), 283-296.
 20. Sharkeev, Y. P., Sedelnikova, M. B., Tolkacheva, T. V., Shcheglova, N. A., Panchenko, A. A., Krasovsky, I. B., ... & Kirilova, I. A. (2020). Micro-Arc Zn-and Ag-containing coatings for implants with complex porous architecture obtained by 3D printing method from titanium alloy // *Traumatology and Orthopedics of Russia*, 26(2), 109-119.
 21. Rafieerad, A. R., Ashra, M. R., Mahmoodian, R., & Bushroa, A. R. (2015). Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper // *Materials Science and Engineering: C*, 57, 397-413.
 22. Veys-Renaux, D., El Haj, Z. A., & Rocca, E. (2016). Corrosion resistance in artificial saliva of titanium anodized by plasma electrolytic oxidation in Na₃PO₄ // *Surface and Coatings Technology*, 285, 214-219.
 23. Quintero, D., Galvis, O., Calderón, J. A., Gómez, M. A., Castaño, J. G., Echeverría, F., & Habazaki, H. (2015). Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy // *Surface and Coatings Technology*, 283, 210-222.
 24. Babaei, M., Dehghanian, C., & Babaei, M. (2015). Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*, 279, 79-91.
 25. Yao, Z., Jiang, Y., Jiang, Z., Wang, F., & Wu, Z. (2008). Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // *Journal of materials processing technology*, 205(1-3), 303-307.
 26. Han, I., Choi, J. H., Zhao, B. H., Baik, H. K., & Lee, I. S. (2007). Micro-arc oxidation in various concentration of KOH and structural change by different cut off potential // *Current Applied Physics*, 7, e23-e27.

-
27. Samanipour, F., Bayati, M. R., Golestani-Fard, F., Zargar, H. R., Troczynski, T., & Mirhabibi, A. R. (2011). An innovative technique to simply fabricate ZrO₂-HA-TiO₂ nanostructured layers // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86(1), 14-20.
 28. Vasilyeva, M. S., Artemyanov, A. P., Rudnev, V. S., & Kondrikov, N. B. (2014). The porous structure of silicon-containing surface layers formed on titanium by plasma-electrolytic oxidation // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 50(4), 499-507.
 29. Wang, J. H., Wang, J., Lu, Y., Du, M. H., & Han, F. Z. (2015). Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy // *Applied Surface Science*, 324, 405-413.
 30. Han, I., Choi, J. H., Zhao, B. H., Baik, H. K., & Lee, I. S. (2007). Changes in anodized titanium surface morphology by virtue of different unipolar DC pulse waveform // *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11), 5533-5536.
-
-