

**А.Ж.Жасулан*, Ж.Б.Сагдолдина, Е.М. Мухаметов, К.Д. Орманбеков,
А.Б. Шынарбек**

Университет имени Шакарима города Семей,
Научный центр «Модификация поверхности материалов»
071412, Республика Казахстан, г. Семей, ул. Физкультурная, 4в
*e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru

КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ (ОБЗОР)

Аннотация: В этом литературном обзоре рассматривается тема микродугового оксидирования кальций-фосфатных покрытий, которой в последние годы уделяется значительное внимание в связи с ее потенциальным применением в биомедицинских и инженерных областях. Описаны преимущества метода микродугового оксидирования для получения защитных покрытий. Основное внимание уделяется формированию покрытий при различных режимах процесса микродугового оксидирования и при помощи электролитов, содержащих взвешенные порошки различных элементов и концентрации. В обзоре рассматриваются различные аспекты технологии, включая основополагающие принципы, типы покрытий, которые могут быть получены, и методы, используемые для определения характеристик. Кроме того, в обзоре рассматриваются потенциальные применения микродугового оксидирования в покрытиях из фосфата кальция в различных областях, таких как биомедицинские имплантаты, аэрокосмические компоненты и тканевая инженерия. В нем обсуждаются преимущества покрытий, такие как улучшенная остеоинтеграция, коррозионная стойкость и защита от износа, а также потенциал включения биоактивных молекул в покрытия для дальнейшего повышения их эксплуатационных характеристик. В целом, в обзоре сделан вывод о том, что кальций-фосфатные покрытия обладают большим потенциалом для различных применений, но необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять потенциал этой инновационной технологии и оптимизировать ее производительность для конкретных применений.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование; кальций-фосфатные покрытия; электролит; биосовместимость; износостойкость; коррозия.

Введение. В настоящее время получение multifunctional покрытий является одним из основных задач современной науки. Материалы с такими покрытиями применяются в различных областях промышленности и техники, таких как машиностроение, медицина, авиастроение и др [1-4]. Существуют различные способы формирования покрытий, но необходимо учитывать область его применения. Покрытия должны быть устойчивыми в биологической среде, обладать высокой адгезионной прочностью с материалом основания. Технологии, связанные с нанесением покрытий из кальций-фосфата (КФ), является одним из наиболее актуальных направлений для получения новых материалов. Большой интерес к КФ-покрытиям вызван уникальным сочетанием их свойств: высокие значения показателей твердости и адгезионной прочности, обладают хорошей биосовместимостью, сверхтонкие и плотные. Однако, чтобы получить эти свойства различные фосфаты кальция надо использовать или смешивать вместе с другими материалами. Метод микродугового оксидирования позволяет получать эти покрытия, а также проводить эксперименты для определения (МДО) влияние различных составов электролита на структурно-фазовые состояния и трибологические свойства металлов и их сплавов. Как известно, МДО является одним из наиболее широко распространённых способов получения покрытий [5].

Основная часть

Представления о методе микродугового оксидирования

Явления разряда, связанные с электролизом, были открыты более века назад. В 30-х годах учеными А. Гюнтершульце и Г. Бетц подробно изучалось это явление. В 60-х годах У.

Макнейл и Л. Грасс использовали искровой разряд для осаждения ниобата кадмия на кадмиевый анод в Nb-содержащий электролит. После исследований в 1970-х годах Марков [6] изучал осаждение оксида на алюминиевом аноде в условиях дугового разряда. Этот метод был дополнительно усовершенствован и получил название «микродуговое оксидирование». Микродуговое оксидирование быстро развивается в течение последних лет и в настоящее время стал одним из самых востребованных методов получения покрытий на вентильных металлах и их сплавов.

МДО – это процесс получения защитных покрытий на поверхности электропроводящего материала, погруженного в электролит. Технология МДО имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения покрытий. Основные преимущества МДО заключаются в следующем:

1. Возможность получения покрытий, превосходящих по своим механическим характеристикам (твердость, износостойкость, адгезия к металлическим подложкам, сопротивление усталости), физико-химическим свойствам (удельное сопротивление, напряжение пробоя, устойчивость к тепловому удару и защита от перегрева) и коррозионной стойкости;
2. Возможность получения покрытий на всех формах изделий, вплоть до внутренней части;
3. Возможность применения в медицине и создания новых защитных слоев на импланты;
4. Электрохимический процесс МДО позволяет получать покрытия даже на самых маленьких материалах. Диапазон получения покрытий от кв.мм до нескольких м;
5. Процесс является довольно безвредным с экологической точки зрения, поскольку используемый в нем водный раствор вносит в экосистему относительно небольшие концентрации нетоксичных химических компонентов.

Процесс МДО состоит из нескольких последовательных стадий: анодирование, искрение, микродуговой разряд, дуговой разряд (рис. 1) [7].

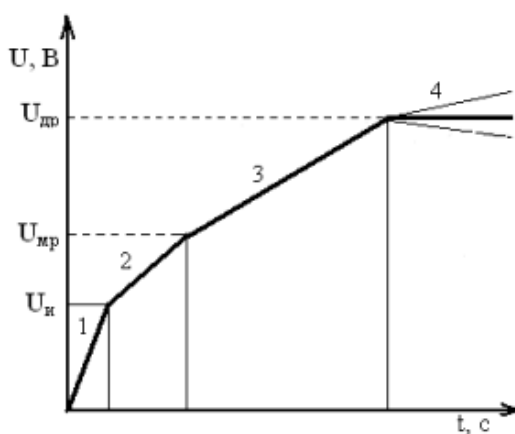


Рисунок 1 – Кривая процесса микродугового оксидирования и его стадий [7].

Рисунок 2 иллюстрирует принципиальную схему установки МДО. В качестве анода используется вентильный металл, который погружают в перемешанный электролит.

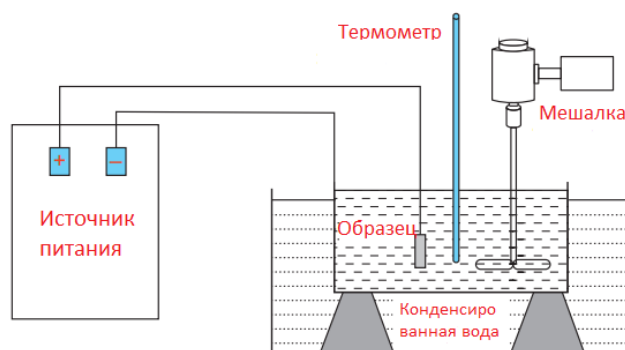


Рисунок 2 – Принципиальная схема экспериментальной установки МДО [8].

В качестве электролитического элемента и катода выбран контейнер из нержавеющей стали. Электрический ток подается от источника питания МДО. Температура электролита регулируется ниже 40°C с помощью конденсированной воды [8].

Свойства кальций-фосфатных покрытий, полученных методом МДО

МДО являются наиболее перспективным методом из-за наличия необходимого оборудования для осуществления технологического процесса, возможностей равномерного покрытия, а также способности использовать подложки сложной геометрической формы. Кроме того, КФ-покрытия, полученные этими методами, обладают хорошими механическими свойствами, коррозионной стойкостью и прочной адгезией. На исследование кальций-фосфатных покрытий, полученных методом МДО посвящено большое количество работ [9-18].

Так, в работе [9] исследована структура, фазовый и элементный состав аморфно-кристаллических КФ-покрытий с включением La и Si (La-Si-CaP) на титановой подложке, нанесенных методом МДО при различных импульсных напряжениях в диапазоне 200-350 В.

Изучение покрытий La-Si-CaP, нанесенных при различных напряжениях оксидирования показало, что морфология поверхности представлена (рис. 3а, б) сфероидальными элементами с открытыми порами.

Покрытие La-Si-CaP, сформированное при напряжении 200 В, однородно по толщине 50 мкм и имеет шероховатость R_a 3,0-3,5 мкм (рис. 3с и 4а). Повышение напряжения до 350 В приводит к увеличению интенсивности микродуговых разрядов. В этом случае толщина, шероховатость, пористость поверхности и средние размеры пор и сфер линейно увеличиваются в диапазонах 50-130 мкм, 3-8 мкм, 18-24%, 4,5-8,0 мкм и 16-26 мкм соответственно (рис. 3б, 3д и 4).

Кроме того, увеличение напряжения приводит к частичному разрушению структурных элементов на поверхности покрытия, образованию кристаллов в форме пластинок в разрушенных полусферах (рис. 3б) и образованию макропор с размерами 15-30 мкм (рис. 3д). Увеличение толщины и пористости покрытий обычно сопровождается увеличением остаточных напряжений, которые снижают прочность сцепления покрытия с подложкой с 24 до 14 МПа (рис. 4с).

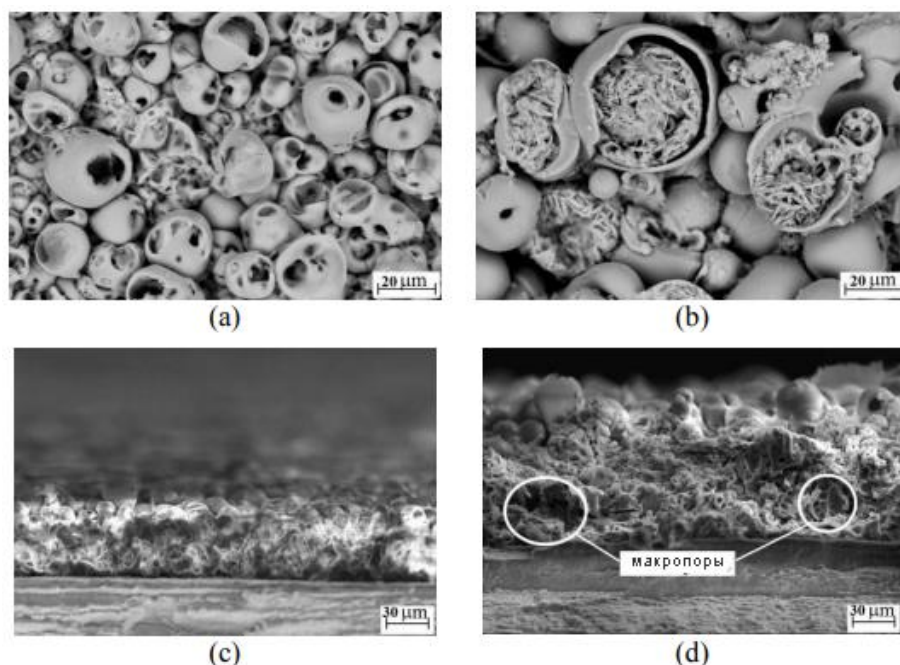


Рисунок 3 – РЭМ изображения верхнего (а, б) и поперечного сечения покрытий La-Si-CaP, нанесенных при различных напряжениях окисления: (а, с) 200 В; (б, д) 300 В [9]

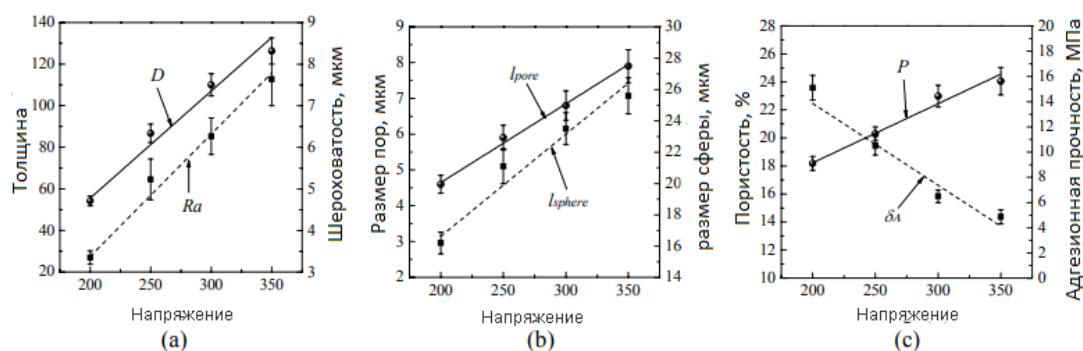
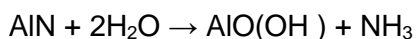


Рисунок 4 – Толщина D и шероховатость R_a (a), средние размеры пор и сфер (b), пористость P и адгезионная прочность δA (c) покрытий La–Si–CaP в зависимости от напряжения окисления [9]

Увеличение напряжения приводит к линейному увеличению толщины покрытия, шероховатости поверхности, пористости поверхности и средних размеров конструктивных элементов. Исследования показали, что покрытия с максимальным содержанием La и Si были получены при напряжении 350 В.

В работе [10] изучались процессы МДО покрытий с модификацией поверхности наночастицами бемита. Обработка проводилась в водном растворе фосфорной кислоты с порошками гидроксиапатита и карбоната кальция в анодном режиме (частота 50 Гц). Процесс велся при напряжении 200 В, время нанесения составило 5 мин. Порошок нитрида алюминия AlN осаждали на кальций-фосфатные МДО-покрытия. Бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ образовался в результате следующей реакции:



Исследования МДО-покрытий проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской дифракции, испытания на смачиваемость проводились с использованием гониометра.

В рентгеновских спектрах (рис. 5) МДО-покрытий наблюдались слабые отражения титановой подложки, из-за низкого содержания бемита в КФ-покрытиях, присутствие алюминия не было подтверждено рентгеновской дифракцией.

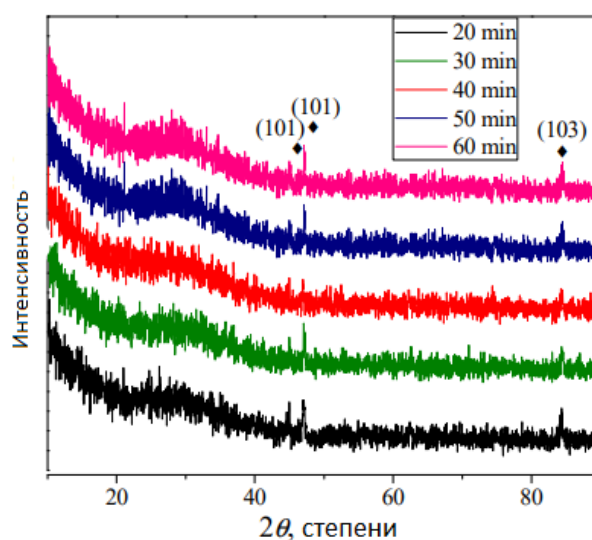


Рисунок 5 – Типичные рентгеновские спектры покрытий CaP, модифицированных наночастицами $\text{AlO}(\text{OH})$:♦ – Ti [10]

Было установлено, что присутствие наночастиц бемита приводит к изменению морфологии кальций-фосфатных МДО-покрытий. Высокая скорость растворения покрытий указывает на то, что покрытия находятся в рентгеноаморфном состоянии.

В работе [11] с использованием гидроксилапатита исследовалось влияние на свойства формируемых покрытий на титане марки ВТ 1-0. Обработка проводилась в электролите, содержащем водный раствор 2% КОН с изменяющей концентрацией гидроксилапатита от 0,1 до 2%. За все время обработки анодный ток изменялся до достижения максимального напряжения 370 В. Результаты РЭМ показали, что при малых концентрациях гидроксилапатита наблюдается внедрение его в покрытие на некоторых участках.

При увеличении концентрации гидроксилапатита (рис. 6) происходит увеличение толщины покрытия.

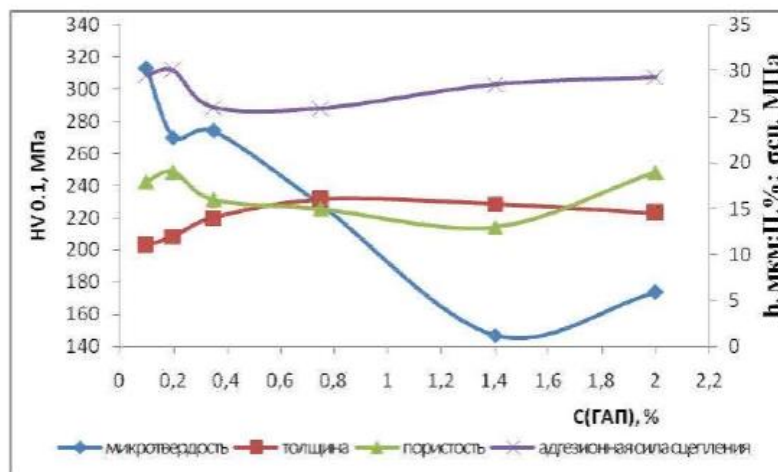


Рисунок 6 – Зависимость микротвердости, толщины, пористости и адгезионной прочности сцепления покрытия от изменения концентрации гидроксилапатита в электролите [11]

С увеличением и уменьшением концентрации гидроксилапатита происходит изменение в соотношении фосфата кальция в диапазоне от 1,2 до 8.

В работе [12] изменение параметров процесса МДО позволило получить волластонит-кальций-фосфатные покрытия с пластинчатой структурой толщиной 25-30 мкм, шероховатостью 2,5-5,0 мкм и повышенными прочностными свойствами.

МДО-обработка проводилась в растворе электролита на основе 30%-ной фосфорной кислоты, при добавлении порошков гидроксиапатита и волластонита. Порошок волластонита добавили в количестве 9 мас.% Покрытие получали при следующих параметрах: частота 50 Гц, электрическое напряжение от 150 до 300 В, продолжительность процесса 5-10 мин в анодном режиме.

Проведено сравнительное исследование свойств покрытий W-CaP, нанесенных методом МДО на Ti и Ti40Nb. Графики зависимости амплитудного тока от продолжительности МДО-процесса для различных напряжений иллюстрируют, что низкое напряжение 150 В способно индуцировать микродуговые разряды на Ti-подложке с начальным амплитудным током 150 А (рис. 7а). Однако начальное напряжение 200 В генерирует МДО-процесс для подложки Ti40Nb с начальной амплитудой тока 180 А (рис. 7б).

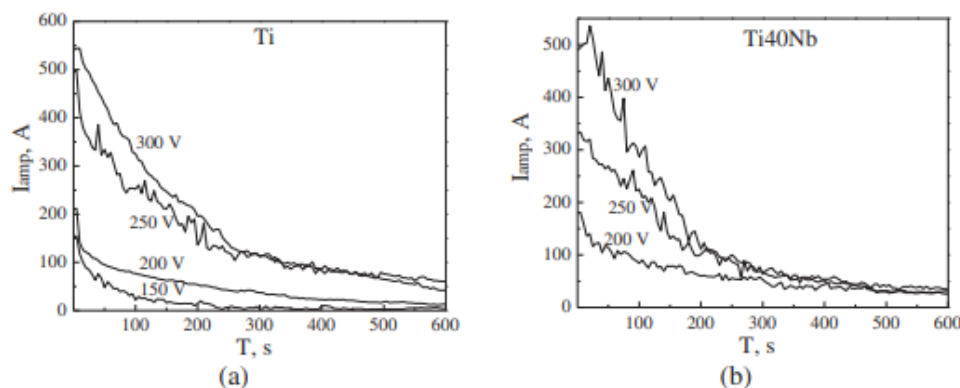


Рисунок 7 – Графики зависимости амплитуды тока от продолжительности процесса осаждения W-CaP покрытий на Ti (a) и Ti40Nb (b) при различных напряжениях [12]

Было установлено, что параметры МДО-процесса такие как электрическое напряжение, продолжительность процесса и длительность импульса влияют на свойства покрытия W-CaP. Так, например, электрическое напряжение 150 В обеспечивает формирование покрытий с пластичной структурой. Также было установлено, что покрытия W-CaP на Ti и Ti40Nb не оказывает токсического воздействия и повышает остеогенный потенциал фибробластоподобных адгезивных клеток.

Кальций-фосфатные покрытия с биосовместимостью

В 1971 году биоактивные кальций-фосфатные покрытия были разработаны Дрискемлом и его коллегами [13]. Последующая работа других исследователей привела к разработке дополнительных вариантов кальций-фосфатных материалов и покрытий. Кальций-фосфатные покрытия улучшают коррозионные свойства и биосовместимость имплантатов [14-18].

Так в работе [14] были получены кальций-фосфатные покрытия с биосовместимостью и антибактериальной активностью методом МДО с добавлением в раствор электролита Ag.

В работе [19] для улучшения коррозионных свойств и биосовместимости сплава Mg, на поверхности сплава Mg-Zn-Ca-Mn собственной разработки были получены покрытия CaP с использованием технологии МДО в различных растворах фосфатных электролитов. Было получено 3 покрытия в различных фосфатных растворах (рис. 8). Полученные покрытия представляют собой четкие различия между размерами пор и расстояниями между соседними порами для образцов C1, C2 и C3. Равномерно распределенные микропоры с диаметром пор 2-5 мкм наблюдались на покрытии C3 (рис. 8(c)), в то время как на покрытиях C1 и C2 количество пор значительно уменьшается, а их размеры значительно увеличиваются.

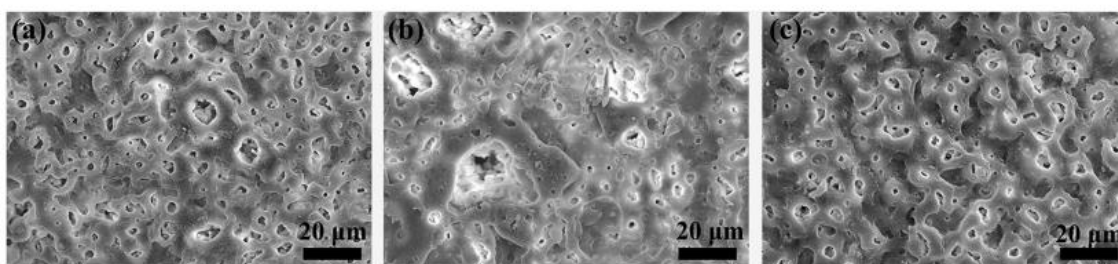


Рис. 8. Морфология поверхности покрытий МАО, полученных в трех растворах электролитов (покрытие C1 (a), покрытие C2 (b) и покрытие C3 (c) соответственно) [19].

Проанализировав полученные данные авторы, делают вывод о том, что покрытие C2 было толще и проявляло лучшую способность к образованию апатита, чем C1 и C3. Кроме того, C2 показал меньшую коррозионную стойкость и потерю веса, чем покрытия, образованные в двух других растворах электролита. Это связано с морфологией поверхности и толщиной МДО-покрытий.

Заключение. Таким образом, КФ-покрытия полученные методом микродугового оксидирования решают проблемы, связанные с невысокой износостойкостью и низкой коррозионной стойкостью.

Было установлено что, микротвердость, микроструктура, трибологическое состояние покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, во многом определяются не только химическим составом подложки, но и параметрами процесса МДО (состав электролита, величина напряжения, плотность тока и др.). Поэтому для кальций-фосфатных покрытий, обладающими высокими защитными свойствами, необходимо индивидуально подбирать все параметры для формирования покрытия, полученного методом высококачественного плотного микродугового оксидирования.

Актуальным остается поиск режимов и электролитов для формирования МДО КФ-покрытий на поверхности металлов и их сплавов на основе новых технологий и их применение в качестве раствора электролита для формирования микродуговых покрытий. Это длительный и трудоемкий процесс, требующий дальнейшего изучения.

Заглядывая в будущее, отметим, что у МДО есть несколько направлений разработки кальций-фосфатных покрытий. Одной из областей, представляющих интерес, является оптимизация параметров процесса для достижения улучшенного качества покрытия и

воспроизводимости. Это включает в себя разработку новых электролитов, оптимизацию параметров импульса и использование новых субстратов. В целом, будущее МДО кальций-фосфатных покрытий выглядит многообещающим, с потенциальными применениями в различных областях, от биомедицинских имплантатов до аэрокосмических компонентов. Однако необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять потенциал этой инновационной технологии и оптимизировать ее производительность для конкретных приложений.

Работа выполнена в рамках проекта гранатового финансирования Комитета науки МНУВО РК АР13068451 «Получение многофункциональных кальций-фосфатных покрытий с наночастицами диоксида титана методом плазменно-электролитического оксидирования».

Список литературы

1. Криштал М.М., Валентинович И.П., Полунин А.В. Применение технологии микродугового оксидирования (МДО) алюминиевых и титановых сплавов для улучшения эксплуатационных характеристик деталей в двигателестроении // Вестник СГАУ. 2011. – № 3-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-tehnologii-mikrodugovogo-oksidirovaniya-mdo-alyuminiyevykh-i-titanovykh-splavov-dlya-uluchsheniya-ekspluatatsionnykh>. (дата обращения: 30.03.2023).
2. Волохова А.А., Солдатова Е.А., Чурина Е.Г., Лапуть О.А., Твердохлебов С.И. Применение электролитов с растворенными биodeградируемыми полимерами для получения биоактивных кальций-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2020. № 19. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-elektrolitov-s-rastvorennymi-biodegradiruemyimi-polimerami-dlya-polucheniya-bioaktivnykh-kaltsiy-fosfatnykh-pokrytiy>.
3. Bai Y, Zhou R, Cao J, Wei D, Du Q, Li B, Wang Y, Jia D, Zhou Y. Microarc oxidation coating covered Ti implants with micro-scale gouges formed by a multi-step treatment for improving osseointegration. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2017 Jul 1;76:908-917. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.071. Epub 2017 Mar 14. PMID: 28482606.
4. Шаталов В.К., Штокал А.О., Рыков Е.В., Добросовестнов К.Б. Применение методов микродугового оксидирования при создании конструктивных элементов космических аппаратов // Машиностроение и компьютерные технологии. 2014. – № 6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metodov-mikrodugovogo-oksidirovaniya-pri-sozdanii-konstruktivnykh-elementov-kosmicheskikh-apparatov>.
5. Тихоненко В.В., Шкилько А.М. Метод микродугового оксидирования // ВЕЖПТ. 2012. – №13 (56). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-mikrodugovogo-oksidirovaniya>.
6. Markov G.A., Markova G.V., USSR Patent 526 961, Bul. Inv. 32 (1976).
7. Rakoch A.G., Bardin I.V. "Microarc Oxidation of Light Alloys." Metallurgist 54, no. 5-6 (September 2010): 378-83. URL: <https://doi.org/10.1007/s11015-010-9309-y>.
8. Jiang Xudong, Chunxu Pan. "Microarc Oxidation." Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials, 2015, 257–76 URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-799947-0.00011-0>.
9. Komarova E.G., Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Chaikina M.V., Kazanceva E.A. "Lanthanum- and Silicon-Incorporated Calcium Phosphate Coatings Formed by Microarc Oxidation." AIP Conference Proceedings, 2017. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5013768>.
10. Chebodaeva V., Sedelnikova M., Sharkeev Y. "Modification of Calcium Phosphate Microarc Coatings Surface by Boehmite Nanoparticles." Key Engineering Materials 743 (July 2017): 124-28. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.743.124>.
11. Лазебная М.А., Храмов Г.В. «Формирование композитных кальций-фосфатных покрытий на титане и его сплавах методом микродугового оксидирования», январь 2009.
12. Sedelnikova M.B., Sharkeev Yu.P., Komarova E.G., Khlusov I.A., Chebodaeva V.V. "Structure and Properties of the Wollastonite-Calcium Phosphate Coatings Deposited on Titanium and Titanium-Niobium Alloy Using Microarc Oxidation Method." Surface and Coatings Technology 307 (December 2016): 1274-83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.062>.

13. Driskell T.D. "Early History of Calcium Phosphate Materials and Coatings." Characterization and Performance of Calcium Phosphate Coatings for Implants, n.d., 1-1-8. URL: <https://doi.org/10.1520/stp25177s>.
14. Song W.H, Ryu H.S, Hong S.H. Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coatings formed by micro-arc oxidation. J Biomed Mater Res A. 2009 Jan;88(1):246-54. doi: 10.1002/jbm.a.31877. PMID: 18286618.
15. Litvinova L.S., Khaziakhmatova O.G., Shupletsova V.V., Yurova K.A., Malashchenko V.V., Shunkin E.O., Ivanov P.A., Komarova E.G., Chebodaeva V.V., Porokhova E.D., Gereng E.A., Khlusov I.A. Calcium Phosphate Coating Prepared by Microarc Oxidation Affects *hTERT* Expression, Molecular Presentation, and Cytokine Secretion in Tumor-Derived Jurkat T Cells. Materials (Basel). – 2020 Sep 27;13(19):4307. doi: 10.3390/ma13194307. PMID: 32992463; PMCID: PMC7579201.
16. Dou J, You Q, Gu G, Chen C, Zhang X. Effect of phosphate additives on the microstructure, bioactivity, and degradability of microarc oxidation coatings on Mg-Zn-Ca-Mn alloy. Biointerphases. 2016 Sep 20;11(3):031006. doi: 10.1116/1.4959127. PMID: 27440396.
17. Komarova E.G., Sharkeev Y.P., Sedelnikova M.B., Prymak O., Epple M., Litvinova L.S., Shupletsova V.V., Malashchenko V.V., Yurova K.A., Dzyuman A.N., Kulagina I.V., Mushtovatova L.S., Bochkareva O.P., Karpova M.R., Khlusov I.A. Zn-or Cu-containing CaP-Based Coatings Formed by Micro-Arc Oxidation on Titanium and Ti-40Nb Alloy: Part II-Wettability and Biological Performance. Materials (Basel). 2020 Sep 30;13(19):4366. doi: 10.3390/ma13194366. PMID: 33008055; PMCID: PMC7579516.
18. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. «Biomater Res» 23, 4 (2019). URL: <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3>.
19. Dou J, You Q, Gu G, Chen C, Zhang X. Effect of phosphate additives on the microstructure, bioactivity, and degradability of microarc oxidation coatings on Mg-Zn-Ca-Mn alloy. Biointerphases. 2016 Sep 20;11(3):031006. doi: 10.1116/1.4959127. PMID: 27440396.

References

1. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Polunin A.V. The use of micro-arc oxidation technology (MAO) of aluminum and titanium alloys to improve the performance characteristics of parts in engine building // Bulletin of SSAU. 2011. – № 3-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-tehnologii-mikrodugovogo-oksidirovaniya-mdo-alyuminiyevykh-i-titanovykh-splavov-dlya-uluchsheniya-ekspluatatsionnykh>. (In Russian).
2. Volokhova A.A., Soldatova E.A., Churina E.G., Laput O.A., Tverdokhlebov S.I. The use of electrolytes with dissolved biodegradable polymers to obtain bioactive calcium phosphate coatings by microarc oxidation // Bulletin of Tomsk State University. Chemistry. – 2020. – № 19. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-elektrolitov-s-rastvorennymi-biodegradiruemyimi-polimerami-dlya-polucheniya-bioaktivnykh-kaltsiy-fosfatnykh-pokrytiy>. (In Russian).
3. Bai Wu, Zhou R, Cao J, Wei D, Du Q, Li B, Wang Wu, Jia D, Zhou Yu. Microarc oxidative coating covered Ti implants with micro-scale notches formed as a result of multi-stage processing to improve osseointegration. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2017, July 1;76:908-917. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.071. Epub 2017, March 14. PMID: 28482606. (In English).
4. Shatalov V.K., Shtokal A.O., Rykov E.V., Conscientiously K.B. Application of microarc oxidation methods in the creation of structural elements of spacecraft // Mechanical engineering and computer technologies. 2014. – № 6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metodov-mikrodugovogo-oksidirovaniya-pri-sozdanii-konstruktivnykh-elementov-kosmicheskikh-apparatov>. (In Russian).
5. Tikhonenko V.V., Shkilko A.M. Method of microarc oxidation // VEZHPT. 2012. No. 13 (56). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metod-mikrodugovogo-oksidirovaniya>. (In Russian).
6. Markov G.A., Markova G.V., USSR patent 526,961, Bul. Inv. 32 (1976). (In English).
7. Rakoch A.G., I.V. Bardin. "Microarc oxidation of light alloys". Metallurg 54, No. 5-6 (September 2010): 378-83. URL: <https://doi.org/10.1007/s11015-010-9309-y>. (In English).
8. Jiang Xudong, Chunxiu Pan. "Microarc oxidation". Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials, 2015, 257-76. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-799947-0.00011-0>. (In English).
9. Komarova E.G., Sedelnikova M.B., Sharkeev Yu.P., Chaikina M.V., E.A. Kazantseva. "Calcium phosphate coatings with the addition of lanthanum and silicon formed by microarc oxidation".

Materials of the AIP Conference, 2017. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5013768>. (In English). (In English).

10. Chebodaeva V., Sedelnikova M., Sharkeev Y. "Modification of Calcium Phosphate Microarc Coatings Surface by Boehmite Nanoparticles." Key Engineering Materials 743 (July 2017): 124-28. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.743.124>. (In English).

11. Lazebnaya M.A., Khramov G.V. "Formation of calcium-phosphate composite coatings on titanium and its alloys by microarc oxidation" January 2009. (In Russian).

12. Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Komarova E.G., Khlusov I.A., Chebodaeva V.V. "Structure and properties of wollastonite-calcium phosphate coatings applied to titanium and titanium–niobium alloy by microarc oxidation". Technology of surfaces and coatings 307 (December 2016): 1274-83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.062>. (In English).

13. Driskell T.D. "Early history of calcium phosphate materials and coatings". Characteristics and operational characteristics of calcium phosphate coatings for implants, n.d., 1-1-8. URL: <https://doi.org/10.1520/stp25177s>. (In English).

14. Song W.H., Ryu H.S., Hong Sh. Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coatings obtained by microarc oxidation. J Biomed Mater Res A. 2009 January; 88(1): 246-54. doi: 10.1002/jbm.a.31877. PMID: 18286618. (In English).

15. Litvinova L.S., Khaziakhmatova O.G., Shupletsova V.V., Yurova K.A., Malashchenko V.V., Shunkin E.O., Ivanov P.A., Komarova E.G., Chebodaeva V.V., Porokhova E.D., Gereng E.A., Khlusov I.A. Calcium phosphate coating obtained by microarc oxidation affects expression hTERT, molecular presentation and cytokine secretion in Jurkat tumor T cells. Materials (Basel). 2020, September 27;13(19):4307. doi: 10.3390/ma13194307. PMID: 32992463; PMCID: PMC7579201. (In English).

16. Dou J., Yu Q, Gu G, Chen S, Zhang H. The effect of phosphate additives on the microstructure, biological activity and the ability to destroy microarc oxidative coatings on Mg-Zn-Ca-Mn alloy. Biointerphases. 2016, September 20;11(3):031006. doi: 10.1116/1.4959127. PMID: 27440396. (In English).

17. Komarova E.G., Sharkeev Y.P., Sedelnikova M.B., Primak O., Apple M., Litvinova L.S., Shupletsova V.V., Malashchenko V.V., Yurova K.A., Dzyuman A.N., Kulagina I.V., Mushtovatova L.S., Bochkareva O.P., Karpova M.R., Khlusov I.A. Coatings based on caps containing Zn or Cu formed by micro-treatment - Arc oxidation of titanium and Ti-40Nb alloy: Part II - Wettability and biological properties. Materials (Basel). 2020, September 30;13(19):4366. doi: 10.3390/ma13194366. PMID: 33008055; PMCID: PMC7579516. (In English).

18. Jung J., Kim J. H., Shim J.H. and others. Bioactive calcium-phosphate materials and their use in bone tissue regeneration. Biomaterial No. 23, 4 (2019). URL: <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3>. (In English).

19. Dou J., Yu Q, Gu G., Chen S, Zhang H. The effect of phosphate additives on the microstructure, biological activity and the ability to destroy microarc oxidative coatings on Mg-Zn-Ca-Mn alloy. Biointerphases. 2016, September 20;11(3):031006. doi: 10.1116/1.4959127. PMID: 27440396. (In English).

**А.Ж. Жасұлан*, Ж.Б. Сағдолдина, Е.М. Мухаметов, К.Д. Орманбеков,
А.Б. Шынарбек**

Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті,
071412, Қазақстан Республикасы, Семей қ., Глинка к-сі, 20 А
«Материалдар бетінің түрлендіру» ғылыми орталығы

*e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru

МИКРОДОҒАЛЫҚ ТОТЫҒУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ ЖАБЫНДАРЫ (ШОЛУ)

Бұл әдеби шолуда соңғы жылдары биомедициналық және инженерлік салаларда әлеуетті қолданылуына байланысты айтарлықтай назар аударылған кальций-фосфат жабындарының микродоғалық тотығу тақырыбы қарастырылады. Қорғаныс жабындарын алу үшін микродоғалық тотығу әдісінің артықшылықтары сипатталған. Микродоғалық тотығу процесінің әртүрлі режимдерінде және әртүрлі элементтер мен концентрациялардың өлшенген ұнтақтары бар электролиттердің көмегімен жабындарды

қалыптастыруға баса назар аударылады. Шолу технологияның әртүрлі аспектілерін, соның ішінде негізгі принциптерді, алуға болатын қамту түрлерін және сипаттамаларды анықтау үшін қолданылатын әдістерді қарастырады. Сонымен қатар, шолу биомедициналық имплантаттар, аэроғарыштық компоненттер және тіндік инженерия сияқты әртүрлі салалардағы кальций-фосфатының жабындарында микродоғалық тотығудың ықтимал қолданбаларын қарастырады. Онда жақсартылған остеоинтеграция, коррозияға төзімділік және тозудан қорғау сияқты жабындардың артықшылықтары және олардың өнімділігін одан әрі арттыру үшін жабындарға биоактивті молекулаларды қосу мүмкіндігі талқыланады. Тұтастай алғанда, шолу кальций-фосфат жабындарының әртүрлі қолданбалар үшін үлкен әлеуеті бар деген қорытындыға келді, бірақ осы инновациялық технологияның әлеуетін толық түсіну және оның өнімділігін нақты қолданбалар үшін оңтайландыру үшін қосымша зерттеулер қажет.

Түйінді сөздер: микродоғалық тотығу; кальций-фосфат жабындары; электролит; биоүйлесімділік; тозуға төзімділік; коррозия.

**A.Zh. Zhassulan*, Zh.B. Sagdoldina, E.M. Mukhametov, K.D. Ormanbekov,
A.B. Shynarbek**

Shakarim University of Semey,
Scientific center «Surface modification of materials»
Republic of Kazakhstan, Semey, Fizkulturnaya str., 4b
*e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru

CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS OBTAINED BY MICROARC OXIDATION (REVIEW)

This literature review examines the topic of microarc oxidation of calcium phosphate coatings, which has received considerable attention in recent years due to its potential application in biomedical and engineering fields. The advantages of the microarc oxidation method for obtaining protective coatings are described. The main attention is paid to the formation of coatings under various modes of the microarc oxidation process and with the help of electrolytes containing suspended powders of various elements and concentrations. The review examines various aspects of the technology, including the underlying principles, the types of coatings that can be obtained, and the methods used to determine the characteristics. In addition, the review examines the potential applications of microarc oxidation in calcium phosphate coatings in various fields, such as biomedical implants, aerospace components and tissue engineering. It discusses the advantages of coatings, such as improved osseointegration, corrosion resistance and wear protection, as well as the potential for the inclusion of bioactive molecules in coatings to further improve their performance. Overall, the review concluded that calcium phosphate coatings have great potential for various applications, but further research is needed to fully understand the potential of this innovative technology and optimize its performance for specific applications.

Key words: microarc oxidation; calcium-phosphate coatings; electrolyte; biocompatibility; wear resistance; corrosion.

Сведения об авторах

Айнұр Жасұланқызы Жасұлан* – магистрант специальности «Техническая физика»; НАО «Университета имени Шакарима города Семей», Республика Казахстан; Младший научный сотрудник НЦ «Модификация поверхности материалов»; e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5887-0135>.

Жұлдыз Болатқызы Сағдолдина – PhD, ассоциированный профессор; НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова», НАО «Университета имени Шакарима города Семей», Республика Казахстан; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Елдос Мухтарович Мухаметов – старший преподаватель кафедры физико-математических наук и информатики; НАО «Университета имени Шакарима города Семей», Республика Казахстан; Старший научный сотрудник НЦ «Модификация поверхности материалов»; e-mail: eldos_sports@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7818-8160>.

Куаныш Даулетович Орманбеков – магистрант специальности «Машиностроение»; НАО «Университета имени Шакарима города Семей», Республика Казахстан; Младший научный сотрудник НЦ «Модификация поверхности материалов»; e-mail: ormanbekov_k@mail.ru.

Айбек Бақытжанұлы Шынарбек – магистрант специальности «Машиностроение»; НАО «Университета имени Шакарима города Семей», Республика Казахстан; Младший научный сотрудник НЦ «Модификация поверхности материалов»; e-mail: shinarbekov16@mail.ru.

Авторлар туралы мәліметтер

Айнұр Жасұланқызы Жасұлан* – «Техникалық физика» мамандығының магистранты; «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ, Қазақстан Республикасы; «Материалдар бетінің түрлендіру» ҒО кіші ғылыми қызметкері; e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5887-0135>.

Жұлдыз Болатқызы Сағдолдина – PhD, қауымдастырылған профессор; «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ, Қазақстан Республикасы; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Елдос Мухтарович Мухаметов – физика-математика ғылымдары және информатика кафедрасының аға оқытушысы; «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ, Қазақстан Республикасы; «материалдар бетінің модификациясы» ҒО аға ғылыми қызметкері; e-mail: eldos_sports@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7818-8160>.

Куаныш Даулетович Орманбеков – «Машина жасау» мамандығының магистранты; «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ, Қазақстан Республикасы; «материалдар бетін өзгерту» ҒО кіші ғылыми қызметкері; e-mail: ormanbekov_k@mail.ru.

Айбек Бақытжанұлы Шынарбек – «Машина жасау» мамандығының магистранты; «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КЕАҚ, Қазақстан Республикасы; «материалдар бетінің модификациясы» ҒО кіші ғылыми қызметкері; e-mail: shinarbekov16@mail.ru.

Information about the authors

Ainur Zhassulan* – Master's student of the specialty «Technical Physics»; «Shakarim University of Semey», Republic of Kazakhstan; Junior researcher of the NC «Modification of the surface of materials»; e-mail: ainur.99.99.99@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5887-0135>.

Zhuldyz Bolatovna Sagdoldina – PhD, Associate Professor; NAO «East Kazakhstan Sarsen Amanzholov University», NAO «Shakarim University of Semey», Republic of Kazakhstan; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Eldos Mukhtarovich Mukhametov – Senior lecturer of the Department of Physical and Mathematical Sciences and Computer Science; NAO «Shakarim University of Semey», Republic of Kazakhstan; Senior researcher of the NC «Modification of the surface of materials»; e-mail: eldos_sports@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7818-8160>.

Kuanysh Dauletovich Ormanbekov – Master's degree in Mechanical Engineering; NAO «Shakarim University of Semey», Republic of Kazakhstan; Junior researcher of the NC «Modification of the surface of materials»; e-mail: ormanbekov_k@mail.ru.

Aybek Bakytzhanovich Shynarbek – Master's student of the specialty «Mechanical Engineering»; NAO «Shakarim University of Semey», Republic of Kazakhstan; Junior researcher of the NC «Modification of the surface of materials»; e-mail: shinarbekov16@mail.ru.

Материал поступил в редакцию 25.04.2023 г.