

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)
Факультет Митної справи, матеріалів та технологій

(повне найменування факультету)
Кафедра Матеріалознавства


(повне найменування кафедри)


КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ БІОДОБАВОК НА МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ
ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ / DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF
BIO-ADDITIVES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF
SYNTHESIZED COATINGS BASED ON TITANIUM ALLOYS

спеціальність 132 «Матеріалознавство»
(шифр і назва спеціальності)
освітня програма «Матеріалознавство»
(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти
групи ПМм-21
Голіков Віталій Олександрович

 (підпис)

Керівник:
д.т.н., доцент
Імбірович Наталія Юрівна
 (підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту
«04» листопада 2024р.
к.т.н., доцент
Гарант освітньої програми:
Мельничук Микола Дмитрович



Луцьк – 2024 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів та технологій
Кафедра матеріалознавства
Ступінь вищої освіти: магістр
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Спеціальність: 132 Матеріалознавство
Освітня програма: Матеріалознавство

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

"01" Вересня 2024 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

1. Тема роботи Висновки з аналізу вимог до складу
виступів
керівник роботи Г.М.Н. Доч
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "13" 10 2024 року № 03
"03" 12 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи склад та виступи сплаву ВІБ,
розміри зразка з титанового сплаву

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. Огляд технічної літератури. Лексоду-
ка експериментальний дослідження. Експериментальна
методика. Технологічна виступи. Титановий сплав
використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Мета, завдання
2. Мета і завдання роботи
3. Роботи Норми РГО.
4. Стійкість процесу сплаву в розроблених електроніках
5. Фізичний сплав титанової поверхні зразка
6. Фізичне сплавованих покриттів
- 7,8. Експериментальний сплав сплавованих покриттів

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. Кочерго	рахунок карт, матеріальна допомога Лисович С. В.	[Redacted]	02.09.2024 04.09.2024

7. Дата видачі завдання «02» 09 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Огляд технічної літератури	15.10.2024	виконано
2.	Плонування експерименту та методика досліджень.	05.11.2024	
3.	Результати експериментів та їх обґрунтування	26.11.2024	виконано

Здобувач вищої освіти [Redacted]

Гашков В.О.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи [Redacted]

Лисович С.В.
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Голіков В.О. Визначення впливу біодобавок на механічні властивості синтезованих покриттів на основі титанових сплавів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2024.

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

У роботі досліджено стадійність процесу синтезу, вплив гідроксилапатиту та діатоміту на елементний склад ПЕО-покриттів на титанових сплавах та їх товщину.

Магістерська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 48 сторінок, 13 рисунків, 4 таблиці та включає список з 67 літературних джерел. Графічна частина складається з 8 листів формату А4, представлених у додатку А.

Ключові слова: синтез, окислення, плазма, електроліт, титан, біосумісність, покриття.

MP 0624.00.000 ПЗ

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Визначення впливу біодобавок на механічні властивості синтезованих покриттів на основі титанових сплавів	Літ.	Арк.	Акрушів
Розробив	Голіков			04.12			3	48
Перевірів	Імбірович			04.12				
Н. Контр	Мисковець							
Затв.	Мельничук			04.12				

ЛНТУ,
каф. матеріалознавства
гр. ПММ-21

АНОТАЦІЯ

Голіков В.О. Визначення впливу біодобавок на механічні властивості синтезованих покриттів на основі титанових сплавів. Рукопис.

Кваліфікаційна робота магістра ОП «Матеріалознавство» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

У роботі досліджено стадійність процесу синтезу, вплив гідроксилапатиту та діатоміту на елементний склад ПЕО-покриттів на титанових сплавах та їх товщину.

Магістерська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 48 сторінок, 13 рисунків, 4 таблиці та включає список з 67 літературних джерел. Графічна частина складається з 8 листів формату А4, представлених у додатку А.

Ключові слова: синтез, окислення, плазма, електроліт, титан, біосумісність, покриття.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						3
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ANNOTATION

Golikov V.O. Determination of the influence of bioadditives on the mechanical properties of synthesized coatings based on titanium alloys. Manuscript.

Master's qualification work OP "Materials Science" specialty 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2025.

Master's qualification work consists of an introduction, four chapters, conclusions, a list of used sources, and appendices.

The work investigates the stages of the synthesis process, the influence of hydroxylapatite and diatomite on the elemental composition of PEO coatings on titanium alloys and their thickness.

The master's thesis consists of an explanatory note and appendices. The explanatory note contains 48 pages, 13 figures, 4 tables and includes a list of 67 literary sources. The graphic part consists of 8 A4 sheets, presented in Appendix A.

Keywords: synthesis, oxidation, plasma, electrolyte, titanium, biocompatibility, coating.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1 Захист титанових сплавів покриттями	7
1.2 Застосування титанових сплавів в імплантології	9
1.3 Покриття підвищеної біосумісності	12
1.4 Методи підвищення поверхневої біосумісності титанових сплавів	14
1.5 Основна мета і завдання роботи	17
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	18
2.1 Етапи синтезу оксидокерамічних покриттів на титановій основі	18
2.2 Дослідження елементного складу ПЕО-покриттів, модифікованих біодобавками	20
2.3 Методика визначення мікротвердості покриттів	21
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
3.1 Основні етапи формування покриттів на титановому сплаві методом плазмоелектролітного оксидування	23
3.2 Елементний аналіз покриттів, синтезованих на титановому сплаві в різних електролітах	30
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	36
4.1 Устаткування для реалізації плазмоелектролітного оксидування покриттів	36
4.2 Повітряний компресор, як допоміжне обладнання	38
4.3 Система охолодження для ПЕО	39
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41
ДОДАТКИ	49

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Електролітичне окислення без використання плазми – анодування – є зрілою та добре зарекомендованою технікою. Саме впровадження плазми докорінно змінює покриття та робочі характеристики в кінцевому застосуванні. Використання плазми має ряд переваг, серед яких: розвиток твердіших керамічних фаз, включаючи кристалізацію, хімічна пасивність - більшість плазмоелектролітнооксидованої кераміки хімічно інертні, просочування елементами з електроліту в пористий зовнішній шар, що забезпечує багато різних властивостей, знижена жорсткість забезпечує високу адгезію при механічному навантаженні або термічному циклі, краї без тріщин.

Поверхневі ПЕО-покриття (плазмоелектролітно-оксидовані покриття) відрізняються своєю зносостійкістю, стійкістю до корозії та термічною та хімічною стабільністю. Ця унікальна технологія покриття використовується для легких металів та їх сплавів, алюмінію, магнію та титану. Він застосовується до інших металів, таких як вентильні метали цирконій, тантал, ніобій і гафній, а також кобальт.

Синтез покриттів методом ПЕО в електролітах з цинком і оксидом натрію/вольфраму забезпечує антимікробні властивості, що робить деталі з легких металів особливо придатними для застосування в медицині, охороні здоров'я та стоматології.

Підвищення гідрофобних властивостей поверхні компонента може збільшити стійкість до корозії, запобігаючи прилипанню крапель рідини та забруднень до деталей. Медичні та зубні імплантати з титанового сплаву покращують остеointegraцію.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Захист титанових сплавів покриттями

«Титанові сплави стали найуспішнішим металевим матеріалом, який коли-небудь використовувався в галузі біомедичної інженерії. Цей вичерпний огляд охоплює історію використання титану в медицині, властивості титану та його сплавів, технології виробництва, що використовуються для виробництва біомедичних імплантатів, а також найпоширеніші способи використання титану та його сплавів, починаючи від ортопедичних імплантатів до зубних протезів і серцево-судинних пристроїв. В основі цього успіху лежить поєднання оброблюваності, механічної міцності, біосумісності та стійкості до корозії. Ця унікальна комбінація корисних властивостей позиціонує титанові сплави як незамінний матеріал для застосування в біомедичній інженерії, що забезпечує безпечніше, довговічніше та ефективніше лікування пацієнтів з різними видами патологій. У цьому огляді детально досліджуються властивості, які визначають титанові сплави, і які з них є корисними для біомедичного використання. Він досліджує їх виробничі технології та методи виготовлення, які використовуються для того, щоб надати їм остаточної форми. Біомедичне застосування титанових сплавів потім класифікується та детально описується, зосереджуючись на конкретних перевагах титанових сплавів у порівнянні з іншими матеріалами» [1].

У наш час вимагається тривалий термін служби деталей через екологічні норми та витрати на оплату праці. Очікується, що ремонт деталей стане дедалі серйознішим і дороговартіснішим. Іноді проблема деталей, які використовуються в корозійному середовищі створює вимогу необхідності підвищення корозійної стійкості, а також до механічних властивостей, що

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

призводить до зростання вартості продукції. Заходи щодо підвищення однієї властивості іноді призводять до деградації інших. Оскільки вплив корозії в основному обмежується зовнішня область компонента, і дуже часто лише локалізовані області можуть потребувати захисту, перспективний підхід для оптимізації механічних властивостей і корозії стійкість – це використання технологій модифікації поверхні, зокрема технологій покриття. Будучи легкими металами, титан і титанові сплави забезпечують високу питому міцність, виняткову біосумісність і відмінну стійкість до корозії [2].

В даний час все більше використовують титан і титанові сплави, більше для захисту від корозії, оскільки вони пропонують високу хімічна стійкість до різних корозійних середовищ (особливо для вмісту хлоридів) завдяки щільному самогерметизуючому шару оксиду, який утворюється відразу після впливу до атмосфери, що містить кисень. З іншого боку, етапи виробництва титану та його сплавів мають проводити обережно в умовах інертної атмосфери для їх спорідненості з киснем та іншими газами. Труднощі в обробці роблять титан дорогим, що перешкоджає широкому використанню цього металу. Так, захисні покриття з титану поєднуються з дешевими сипучими матеріалами пропонуючи очікувану міцність і пластичність достатній захист і меншу вартість. Дослідницькі роботи в останні десятиліття показали, що він був більш ефективним методом захисних покриттів з титану або його сплаву для забезпечення покращеної стійкості до корозії [2].

В останні десятиліття перетин матеріалознавства та біомедичної інженерії призвів до значних успіхів у біомедичній інженерії. На передньому краї цієї конвергенції стоїть титан, елементарний метал, який за правильного сплаву довів, що є біоматеріалом, що змінює гру [3]. Титанові сплави, відомі своїм унікальним поєднанням механічної міцності [4], біосумісності [5], стійкості до корозії [6] і здатності стимулювати інтегративну взаємодію тканин [7], стали найуспішнішим матеріалом у біомедичних застосуваннях, зокрема в галузі ортопедії та стоматології [8].

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

У цьому всебічному огляді намагається зорієнтуватися в складному ландшафті біомедичних застосувань титанових сплавів — подорожі, яка проходить через численні медичні дисципліни, від ортопедії [9] до стоматології [10] і навіть серцево-судинної допомоги [11]. З наголосом на з'ясуванні основних властивостей, які лежать в основі їх виняткової універсальності, ми заглибимося в механізми, які відповідають за успіх титанових сплавів, а також у обмеження.

Історія проникнення титанових сплавів у світ медицини тісно переплітається з новаторською роботою доктора Пер-Інгвара Бранемарка [12, 13, 14]. Його новаторські дослідження остеоінтеграції – термін, який він ввів для опису прямого структурного та функціонального зв'язку між живою кісткою та поверхнею імплантату – започаткували нову еру медичних можливостей. Усвідомлення того, що титан може слугувати «основою» для підтримки — якщо не стимулювання – адгезії, росту та інтеграції кісткової тканини, призвело до революції в ортопедичній та стоматологічній імплантології. Вплив внесків Бранемарка продовжує відбиватися, оскільки його ідеї заклали основу для використання титану та його сплавів у сучасній медицині, і за останні десятиліття жоден інший конструкційний метал не зміг досягти комбінації характеристик, які демонструє титан .

1.2. Застосування титанових сплавів в імплантології

В ортопедії титан є найпоширенішим вибором для компонентів, які зазнають важкого, циклічного механічного впливу, зокрема для ніжок і чашок у суглобах, таких як плече, стегно, коліно та гомілковостопний суглоб, для яких полімерні матеріали не досягнуть необхідної міцності. Крім міцності, титанові імплантати забезпечують хорошу вторинну фіксацію, оскільки вони піддаються остеоінтеграції з часом [15], і процес може бути додатково прискорений за допомогою клітинної твердої морфології [16]. З

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

іншого боку, незважаючи на науковий інтерес і численні спроби рішень [17], було показано, що титан непридатний для компонентів, що піддаються зношенню, наприклад, у випадку головок стегнової кістки [18] при ендопротезуванні кульшового суглоба або компонентів стегнової кістки [19].] при ендопротезуванні колінного суглоба.

У сфері стоматології титан знайшов застосування для зубних штифтів, гвинтів, абатментів, брекетів, інструментів, а також тимчасових пристроїв. У порівнянні з ортопедією, пристрої, що використовуються в стоматології та ортодонтії, мають менші механічні вимоги, але ротова порожнина є набагато жорсткішим середовищем з хімічної та біологічної точки зору. Постійні зміни рН [20], виділення агресивних хімічних речовин із харчових продуктів і напоїв [21], наявність зубного каменю/зубного нальоту [22] і розмноження патогенів, таких як бактерії [23], можуть різко знизити шанси на клінічний успіх і очікувана тривалість життя біоматеріалів. У більшості випадків хімічна інертність титану виправдовує завдання, але періодично виникають занепокоєння щодо потенційного вивільнення шкідливих легуючих елементів [24], а також повідомлялося про алергічні реакції, зокрема на титан-нікелеві сплави [25].

Подібно до ортопедичних пристроїв, травматологічні пристрої, такі як гвинти, пластини та інтрамедулярні цвяхи, також зазнають інтенсивного впливу, аж до того, що хірурги зазвичай віддають перевагу більш стійкій нержавіючій сталі перед титаном [26]. Крім того, на відміну від більшості компонентів, що використовуються в ендопротезуванні, травматичні пристрої часто видаляють після завершення процесу загоєння [27, 28], і ідеально остеоінтегрований титановий пристрій буде важко видалити без пошкодження навколишніх тканин [29, 30].

Незважаючи на те, що спинномозкові пристрої технічно є підмножиною ортопедичних імплантатів, вони мають унікальні

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

характеристики, і в рамках цього огляду розглядатимуться як окрема категорія.

Спинальні імплантати, які можуть використовувати титан або титанові сплави – це гвинти на ніжці, стрижні, міжтілові клітини, штучні диски та всі гачки та дроти, які використовуються для корекції деформацій хребта, таких як сколіоз, тому залежно від застосування, пристрій може артикулювати (штучні диски) або фіксувати (клітки між тілом) кістки в потрібному положенні, поводячись як ендопротез або травматичний пристрій. Незважаючи на те, що в більшості випадків вони зазнають відносно низьких механічних навантажень, спінальні імплантати мають складну анатомію [31] з великим ступенем варіабельності серед пацієнтів і можуть спричинити пошкодження найближчих нервів [32] і кровоносних судин, а поломка є найпоширенішою тип несправності таких пристроїв, як ніжкові гвинти [33]. Крім того, жорсткість титану може сповільнювати процеси загоєння [34] або навіть викликати несподівані переломи кісток.

У той час як перевага титанових сплавів у галузі ортопедії та стоматології була встановлена давно, поєднання механічної міцності та біосумісності сприяло використанню титану та титанових сплавів в інших галузях медицини, наприклад у серцево-судинних пристроях. Титан можна використовувати як основний компонент стентів, серцевих клапанів і судинних трансплантатів, а також як частини імплантованих дефібриляторів, корпусів кардіостимуляторів і імплантованих датчиків.

Окрім біосумісності, найважливішою вимогою для серцево-судинних імплантатів є надійність протягом тривалого часу, тобто вони повинні функціонувати без перегляду протягом тривалого періоду часу. Ревізія серцево-судинних імплантатів несе додаткові ризики, і, на відміну від більшості ендопротезів або стоматологічних пристроїв, механічна несправність серцево-судинного пристрою є небезпечною для життя [35].

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

1.3. Покриття підвищеної біосумісності

Випробування матеріалів, особливо в біологічних застосуваннях, може бути масштабним завданням, яке потребує значних інвестицій ресурсів. У цій статті детально описано серію простих аналізів матеріалів і покриттів, які дають уявлення про властивості вилуговування, антибактеріальних властивостей, властивостей проти обростання та вивільнення шкідливих речовин. Результати цих методів можуть спрямовувати майбутні дослідження, застосування та розробки, надаючи дані, на основі яких можна приймати обґрунтовані рішення. Матеріал або покриття можна швидко оцінити в промислових і академічних умовах з мінімальними ресурсами за допомогою набору доброякісних одновидових аналізів прямого контакту на токсичність і простих спектроскопічних і мікроскопічних методів аналізу. Тут можна використовувати серію біологічних аналізів, а також потенційні інтерпретації результатів за допомогою двох гібридних кремнійорганічних покриттів.

Тестування токсичності матеріалів стає все більш важливим, особливо у випадках, коли матеріал вступає в безпосередній контакт з організмами, водними шляхами та навколишнім середовищем [36]. Традиційні методи перевірки токсичності погано застосовуються до інноваційних покриттів і матеріалів, особливо коли характеристики матеріалу є складними та походять від летючих елементів. У таких випадках ретельна перевірка окремих компонентів за допомогою звичайних методів не реалістично відображає характеристики та ефекти кінцевого продукту [37]. У цьому контексті однією з найбільш продуктивних, економічно життєздатних і легко реалізованих методологій для попередньої оцінки токсичності покриття або наноматеріалу є набір аналізів прямого контакту [38]. Метод прямого контакту є добре встановленим підходом, який використовується для швидкої оцінки контактної токсичності матеріалів і різних полімерів [39]. Ці методології

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

зазвичай передбачають використання мікроорганізмів, включаючи *Escherichia coli* та інші штами бактерій, а потім перехід до більш просунутих культур, таких як клітини ссавців або дрібні організми. Такі підходи знаходять широке застосування при оцінці біосумісності матеріалів, покриттів і виробів медичного призначення [40]. Дослідження наноматеріалів або покриттів за допомогою методів прямого контакту дає результати, які відображають те, що очікується спостерігати від повністю сформованої та захищеної поверхні, яка взаємодіє з природними біологічними системами. Це особливо актуально під час тестування медичних пристроїв для імплантації, покриттів медичного класу, морських покриттів проти забруднення та покриттів, що не виділяють шкідливих речовин. Важливо розуміти будь-які антибактеріальні властивості, функції утворення або інгібування біоплівки та екологічно сумісні властивості, які є дуже бажаними в цих галузях застосування [41]. Що стосується захисних покриттів, то багато з них демонструють помітні гідрофобні характеристики, включаючи значні контактні кути, розроблену топографію поверхні або гладку поверхню, причому покриття на основі кремнію стають все більш популярними для зменшення залежності від фторполімерів [42].

Утворення біоплівки є важливою характеристикою бактерій, що колонізують поверхню, і може призвести до посилення антибактеріальної стійкості та стійких інфекцій. Інгібування утворення біоплівки має значні наслідки для використання матеріалу, полегшуючи стерилізацію поверхні та запобігаючи накопиченню великих груп організмів на поверхнях [43]. Аналіз виробництва біоплівки є стандартним підходом до визначення антибактеріальних властивостей, але може надати нову інформацію про характеристики біообростання. Покриття, які вважаються антибактеріальними, зазвичай пригнічують утворення біоплівки двома способами – безпосередньо пригнічуючи розмноження бактерій на поверхні покриття або зменшуючи прилипання забруднених культур, що призводить

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

до зменшення утворення біоплівки. Це властивість, яка зазвичай спостерігається в антимікробних покриттях, покриттях, що запобігають обростанню, і покриттях, що не виділяють бруду [44, 45]. Враховуючи, що адгезія для багатьох організмів заснована на білках, аналізи утворення біоплівки не тільки проливають світло на антибактеріальні властивості, але й дають зрозуміти зв'язування білка з поверхнями.

1.4. Методи підвищення поверхневої біосумісності титанових сплавів

Альтернативним рішенням для біообростання поверхні є покриття, які мають несприятливі поверхні для прилипання, що дозволяє легше звільнити, очистити або запобігти накопиченню біологічних речовин без прямої шкоди організму [44, 45]. Тому цей метод набуває переваги перед покриттями, що запобігають обростанню [46, 47]. Розуміння комбінованих властивостей поверхні, таких як шорсткість, гідрофобність та їх взаємодія з мікробами, може підказати, чи слід аналізувати покриття на взаємодію з більшими організмами, потенційно зменшуючи непотрібні економічні витрати.

Модифікація поверхні відіграє вирішальну роль у покращенні ефективності та біосумісності титану та його сплавів у біомедичних застосуваннях.

Пасивація, окислення або анодування - загальна мета цих трьох груп обробок полягає в контролі товщини та хімічного складу оксидного шару, який спонтанно утворюється на зовнішній поверхні всіх титанових сплавів. Для тонких оксидних шарів найважливішими характеристиками є хімічна стабільність і однорідність, оскільки їх основною функцією є захист металу під ним, але коли товщина оксиду збільшується до сотень нанометрів або навіть мікронів, шар може забезпечити додатковий захист від стирання і зносу, а також може бути функціоналізований біоактивними елементами, такими як кальцій і фосфор [48]. Крім того, оскільки шар оксиду титану

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

відповідає за адгезію та поглинання білків, контроль товщини та хімічного складу може прискорити загоєння ран та інтеграцію імплантату. За допомогою процесу анодування також можна виробляти нанотрубки з контрольованими розмірами, які можуть покращити властивості поверхні імплантату за рахунок посилення адгезії клітини до кістки. Крім того, нанотрубки також можна наповнити антибактеріальними ліками для запобігання інфекціям.

Тверді покриття – один з ефективних методів підвищення поверхневої біосумісності. Різні тверді покриття наносять на титанові сплави, зокрема з використанням CVD та PVD, і спочатку з наміром підвищити низьку трибологічну стійкість [49], щоб мати можливість використовувати титан для шарнірних компонентів, таких як головки стегнової кістки. Розрив у модулі пружності між покриттям і підкладкою призводить до раннього розшарування [50] або відколів [51] і, як наслідок, збільшення абразивного зношування. Більш надійних результатів можна досягти, поєднуючи разом дифузійну обробку та покриття PVD [52], але за рахунок опору втоми через збільшення розміру зерна титану. У сучасних застосуваннях тверді покриття в основному застосовуються для зменшення клітинної адгезії та запобігання рестенозу в серцево-судинних пристроях [53].

Крім твердих покриттів на титанові сплави також можна наносити неорганічні матеріали для покращення біологічної взаємодії. Ці покриття можна наносити за допомогою широкого спектру різних методів, від плазмового розпилення до електроосадження, але найбільш комерційні біологічно активні покриття можна розділити на три категорії: оксиди титану, сполуки кальцію та біоскло.

Широко використовуваним методом нанесення покриттів на титанових сплавах є окислення. Для сполук кальцію вони представляють найпоширенішу та успішну категорію біоактивних покриттів, що наносяться на титанові сплави, і включають оксиди, титанати, карбонати, фосфати та

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

апатити, усі з яких можуть бути додатково використані. Вони функціоналізуються шляхом додавання невеликих кількостей інших атомів або шляхом регулювання їх кристалічності [54]. Сполуки кальцію використовуються, зокрема, для інтеграції та регенерації кісток, оскільки вони хімічно схожі з мінеральною фракцією кісткових тканин.

Дифузійна обробка: дифузійна обробка, така як азотування та науглецьовування [55], передбачає введення азоту або вуглецю в поверхневий шар титанового сплаву за допомогою процесу контрольованої дифузії. Це створює загартований поверхневий шар із покращеною зносостійкістю, зниженим тертям і підвищеною твердістю поверхні.

Через бар'єрний ефект, спричинений як природним шаром TiO_2 , так і новоутвореним TiN (або TiC), процес дифузії може тривати години або навіть дні до завершення. Необхідний час можна скоротити за допомогою додаткових джерел енергії, таких як лазери, плазма або індукційне нагрівання надвисокої частоти, але навіть оптимізовані процеси мають обмеження через підвищену шорсткість поверхні і може діяти як точка запуску тріщини в умовах втоми.

Суть методу хемосорбції полягає в тому, що фактори росту або інші біомолекули можуть бути іммобілізовані на поверхні титану для сприяння прикріпленню клітин, проліферації та диференціації. Цього можна досягти за допомогою ковалентного зв'язку або фізичної адсорбції, і це може покращити біологічну відповідь клітинної твердої речовини сотнями різних способів.

Всі вказані методи поверхневої обробки титанових сплавів різні за природою і застосуванням. Тому шукають ті, які найбільше задовільняють вимоги.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

1.5. Основна мета і завдання роботи

Провівши аналіз літературних даних щодо застосування титанових сплавів в імплантології та проаналізувавши перспективні методи поверхневої обробки таких сплавів з метою підвищення їх біосумісності можна окреслити мету і завдання даної роботи.

Метою роботи було покращити біосумісність титанового сплаву шляхом підвищення шорсткості поверхні. Перспективним методом для реалізації даної мети є створення на поверхні титанового сплаву покриттів високої шорсткості. Такі покриття також повинні задовольняти умови біосумісності. Метод плазмоелектролітного оксидування дозволяє синтезувати на титановій основі оксидно-керамічні покриття, які характеризуються високою інертністю, пористістю та міцними адгезійними міжмолекулярними зв'язками.

Завданням даної роботи було:

- підібрати біокомпоненти для модифікування ПЕО-покриттів на титановому сплаві;
- синтезувати оксидно-керамічні покриття в електроліті з гідроксилапатитом кальцію та природним кремнеземом (діатомітом);
- визначити склад синтезованих покриттів;
- дослідити твердість отриманих покриттів.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Етапи синтезу оксидокерамічних покриттів на титановій основі

На процес плазмоелектролітного оксидування (ПЕО) впливають різні параметри, такі як природа матеріалу підкладки, складові електроліту, щільність струму, тип струму, напруга, частота, робочий цикл, добавки, частинки, що входять, час нанесення покриття та робоча температура [56]. Хоча цей процес широко використовується для таких матеріалів, як алюміній та його сплави [57], а також магній та його сплави [58], у центрі уваги останніх досліджень на ПЕО покриттях орієнтовані на інші вентильні метали, такі як титан [59], тантал [60], цирконій [61] і ніобій та всі їхні різні сплави [62]. Крім того, відомо про значну роботу щодо модифікації цинку за допомогою процесу ПЕО [63]. Окрім вищезгаданих матеріалів, було проведено кілька досліджень інших менш поширених металів, таких як гафній [64], берилій [65] і латунь [66].

Під час процесу нанесення покриття на якість покриття впливають різні параметри, такі як склад електроліту, матеріал підкладки, тривалість процесу, напруга та тип струму, тобто змінний або постійний. Окрім вищезазначених параметрів, існують інші фактори, які впливають на покриття, такі як утворення бульбашок газу, розвиток м'яких плазмових розрядів на пізніх стадіях процесу, електромагнітне випромінювання, яке також відоме як явище гальволюмінесценції, температура плазма, швидкий рух диспергованих частинок в електроліті при застосуванні електричного поля, який також відомий як електрофорез, і енергія споживається під час процесу. Морфологія покриття РЕО, мікроструктура та фазові компоненти в кінцевому підсумку визначають ефективність покриття.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Тип потужності, що використовується в процесі ПЕО, впливає на морфологію розробленого покриття, його структуру, швидкість росту товщини, твердість та величину пористості. Різні режими електричного струму, як згадувалося раніше, які можна використовувати під час процесу ПЕО, це постійний і змінний струм, з однополярним і біполярним струмом для конкретних застосувань. Незважаючи на те, що постійний струм можна використовувати для нанесення покриття за допомогою процесу ПЕО, процес стає більш ефективним, коли використовується змінний струм. Крім того, режим постійного струму підтримує виробництво покриттів, де швидкість утворення шару росту оксиду відносно нижча, що призводить до структур з більшою пористістю. Цей режим струму дає менше контролю та менше регульованих характеристик розряду, але якщо використовується імпульсний режим постійного струму, то це дозволить краще контролювати тривалість розряду та, можливо, знизити споживання енергії. Застосування постійного струму також відносно дешевше та зручніше, ніж змінного струму. З іншого боку, перевага використання режиму змінного струму полягає в тому, що він зупиняє поляризацію електрода та допомагає контролювати процес шляхом розриву дуги. Було помічено, що режими біполярного імпульсного струму створюють більш високі та товщі покриття з чудовою стійкістю до корозії, оскільки вони знижують вплив високоінтенсивних плазмових розрядів, а також високотемпературних стрибків при використанні в процесі ПЕО [67].

ПЕО-покриття наносили на різні металеві підкладки з різними електролітами в режимі змінного струму. В роботі досліджували біосумісний керамічний шар складу TiO_2 з вмістом гідроксилапатиту (НАр) та діатоміту, нанесених на титановий сплав ВТ6. Для синтезу покриття в якості анода використовувався зразок титану, а катода - нержавіюча сталь (електролітна ванна). В експериментах використовували п'ять різних типів електролітів із різними молярними концентраціями, як показано в таблиці 1. Спочатку на зразки з титанового сплаву наносили ПЕО-покриття за наявності електролітів

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						19
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

з вмістом лугу KOH, рідкого скла, піро- та поліфосфату натрію на основі дистильованої води без додавання добавок. Пізніше до електроліту додавали наночастинки HAp та діатоміту.

Таблиця 2.1 – Склад та концентрація електролітів для ПЕО

Електроліт	Компоненти	Концентрація (М)
1	KOH	0,03
	$(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$	0,02
2	$\text{KOH}+(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$	0,02
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,13
3	$\text{KOH}+(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$	0,02
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,13
	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	0,12
4	$\text{KOH}+(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 +$	0,02
	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{HAp}$	0,016
		0,03
		0,028
5	$\text{KOH}+(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$	0,05
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,045
	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	0,04
	HAp	0,036
	діатоміт	0,03

2.2. Дослідження елементного складу ПЕО-покриттів, модифікованих біодобавками

Елементний склад визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS), за допомогою системи Bruker Quantax 70 EDS. Для кожного типу покриття проводили вимірювання EDS у двох

повторах у п'яти різних областях кожного, результати усереднювали (середнє арифметичне) і розраховували стандартне відхилення (SD).

Фазовий склад і переважну орієнтацію аналізували за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) методика з використанням дифрактометра Rigaku MiniflexII з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$; вимірювання проводили на одній повторності кожного покриття.

2.3. Методика визначення мікротвердості покриттів

Важливою механічною властивістю, яка широко використовується для скла та кераміки є мікротвердість. «Мікро» в мікротвердості вказує лише на те, що вимірювання твердості було зроблено в мікронному масштабі. Мікротвердість фактично вимірює лише стійкість до подряпин матеріалу, тому шкала мікротвердості є шкалою стійкості до подряпин – більш твердий матеріал може подряпати поверхню більш м'якого матеріалу. Однією з широко використовуваних шкал є шкала твердості Мооса, відкалібрована за твердістю найтвердішого матеріалу, а саме алмазу, позначеного значенням 10, і за твердістю найм'якшого матеріалу, а саме тальку, позначеного значенням 1. На цьому шкала більшості оксидних керамік реєструє мікротвердість від 5 до 7. У наукових дослідженнях використовуються дві інші шкали, а саме твердість за Кнупом число (KHN) і число твердості за Віккером (VHN). Для металів і сплавів також повідомляється про твердість за шкалами Роквелла та Брінелля. При вимірюванні як KHN, так і VHN підхід полягає у виконанні відступу на поверхні зразка за допомогою алмазного мікроіндентора. У методі Віккера індентор має форму квадратної піраміди, а в методі Кнупа – витягнутої піраміди. Відступ, як правило, становить кілька мікрон і використовується навантаження від 5 до 1000 г (для визначення в'язкості руйнування потрібні більш високі значення навантаження (через необхідність утворення тріщин)), VHN визначається як:

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

$$VHN = \frac{18.19F}{D^2}$$

і KHN визначається як:

$$VHN = \frac{139.60F}{L^2}$$

де D — діаметр відступу в методі Віккера;

L — довжина довшої діагоналі в методі Кнупа.

Процес вдавнення включає як стиснення, так і зсув. Якщо навантаження таке, що ці деформації знаходяться в межах пружності, форма відновлюється після зняття навантаження. За межею пружності відбувається як постійне ущільнення скла під навантаженням індентора внаслідок гідростатичної складової напруги, так і пластична деформація, спричинена зсувною складовою надлишкової напруги. При ще більших навантаженнях відбувається утворення тріщин, і вимірювання довжини тріщини можуть дати цінну інформацію про в'язкість до руйнування. У літературі зміна мікротвердості пов'язана зі структурними змінами скла та кераміки. Наприклад, VHN V_2O_5 збільшується зі збільшенням модифікації, і це пов'язано з утворенням тетраедричного бору. Модифікований SiO_2 реєструє зниження мікротвердості зі збільшенням вмісту лугу. В іонному слі підвищена когезійна енергія пов'язана зі збільшенням твердості за Віккером. Легко уявити, чому VHN відображає структуру, оскільки індентор розриває зв'язки в структурі.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Основні етапи формування покриттів на титановому сплаві методом плазмоелектролітного оксидування

З метою визначення градації процесу синтезу оксидокерамічних покриттів досліджували зміну напруги на аноді протягом всього процесу нарощування покриття. З метою аналізу впливу окремих компонентів електроліту на фази ПЕО експериментально підібрано робочі параметри синтезу. Шляхи дослідження стадій синтезу титанових сплавів методом ПЕО наведені в таблиці. 3.1.

Таблиця 3.1. – Робочі режими синтезу сплаву ВТ 6

№ зразка	Компоненти, г/л							Час синтезу τ , год.	Густина струму, I_a/I_c , А/дм ²
	КОН	(Na ₂ O(SiO ₂) _n)	Ca(OH) ₂	Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₆ P ₆ O ₁₈	НРА	діатоміт		
1	5	5	-	-	-	-	-	1	1,25
2	10	10	0,5	-	-	-	-	2	1
3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	1,53	1
4	5	5	5	5	5	1	-	1	1
5	20	20	20	20	20	-	20	1	1
6	5	5	5	5	5	-	-	0,17	1

За отриманими значеннями напруги синтезу спостерігається її спадання в електролітах з більшою кількістю компонентів (рисунок 3.1).

Винятком є синтез покриття в електроліті з додаванням лише гідроксиду кальцію (рисунок 3.1, крива № 2). Такий ефект обумовлюється високими енергетичними затратами системи.

Коли концентрація КОН і компонентів рідкого скла подвоюється, початкова напруга плавлення падає лише на 8 В, але збільшення концентрації цих самих компонентів у 1,5 разу шляхом введення в систему $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знижує початковий рівень. поєднання Близько половини напруги, тобто. Цей же факт свідчить про зниження провідності електролітів при включенні до їх складу гідроксиду кальцію.

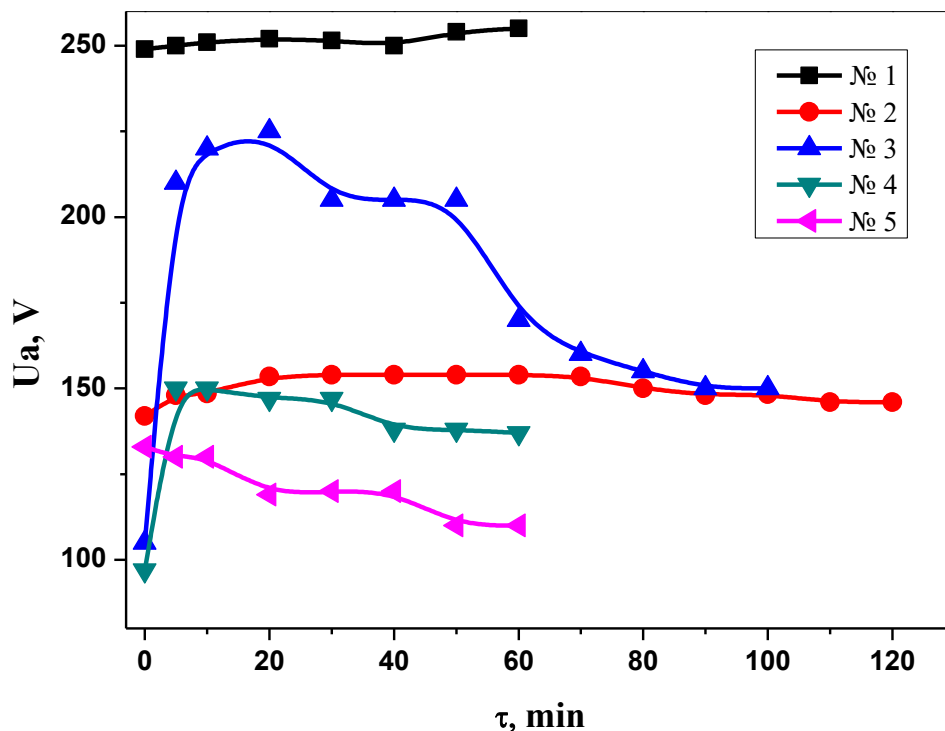


Рисунок 3.1 – Проходження синтезу покриття в електролітах № 1, 2, 3, 4, 5 (див. таблицю 3.1)

Також слід зауважити, що синтез покриття в електроліті з гашеним вапном відбувається рівномірно, тобто в такому випадку усуваються ділянки стрімкого зростання і спадання напруги на аноді.

Процес синтезу покриттів в електроліті з додаванням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ представлено на рисунку 3.2.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Порівняння кривих стадійності синтезу покриттів за різних співвідношені густин струмів представлено на рисунку 3.3. Представлені результати свідчать про те, що процес оксидування при вищих I_a/I_c вимагає для утворення плазмохімічних процесів вищих напруг на аноді. Саме за таких умов може виникати плазма на аноді. Синтез покриття при співвідношені $I_a/I_c = 10/10 \text{ А/дм}^2$ зменшує напруги синтезу приблизно на 20 В.



Рисунок 3.2 – Синтез ОКП методом ПЕО у присутності електроліту, що містить $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Характеризуючи криві стадійності синтезу покриття в електроліті з гідроксидом кальцію слід зауважити, що в перші хвилини процесу відбувається різке зростання напруги на аноді, що свідчить про створення іскри на поверхні. Таке явище спостерігається протягом перших 20 хвилин.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Горизонтальна ділянка кривої свідчить про стабільний ріст оксиду титану на аноді зі сплаву ВТ 6. Після 1 години ПЕО напруга на аноді починає спадати, що свідчить про нашарування не стійкого оксиду, який має нестехіометричний склад. Наявність такого оксиду на поверхні не має позитивного ефекту, так як він швидко осипається і не характеризується задовільними механічними властивостями. Тому в такому електроліті титановий сплав доцільно синтезувати лише д 1 години.

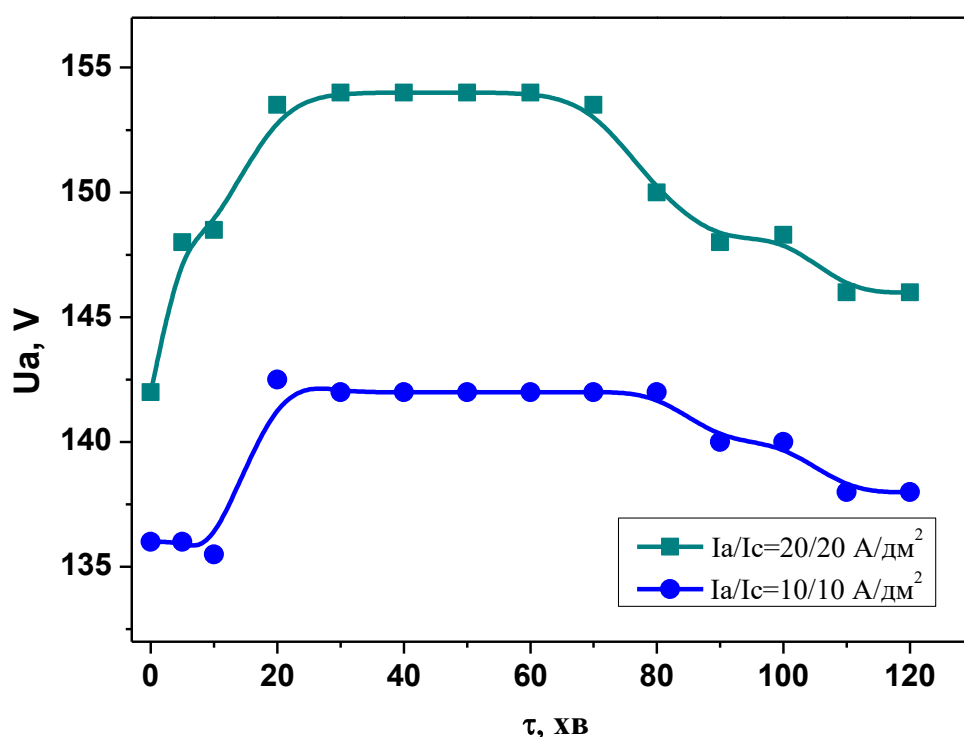


Рисунок 3.3 – Питомий електричний опір ПЕО сплаву ВТ6 в електроліті 10 г/л КОН + 10 г/л Na₂O (SiO₂)_n +0,5 г/л Са (ОН)₂ при Ia/Ic = 20/20 А/дм² і 10/10 А/дм²

На рисунку 3.3 представлені фотографії зразка з титанового сплаву ВТ 6 без покриття та після ПЕО.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата



а

б

Рисунок 3.3 – Титановий сплав ВТ 6 до поверхневої обробки (а) та після синтезу в електроліті з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (б)

Покриття, отримане в такому електроліті характеризується високою пористістю. Проте, спостерігаються ділянки, які не повністю покривають металеву частину. Такий ефект є небажаним для покриттів, так як дає можливість організму по різному сприймати весь імплант в цілому. Також це може призвести до відколювання покриття, що є небажаним явищем.

В зв'язку з цим було обрано інші компоненти для наповнення електроліту з метою утворення покриттів з рівномірним складом та властивостями по всій поверхні.

Додавши до розробленого електроліту пірофосфат та поліфосфат натрію, отримали покриття, які покривали поверхню повністю (рисунок 3.4).

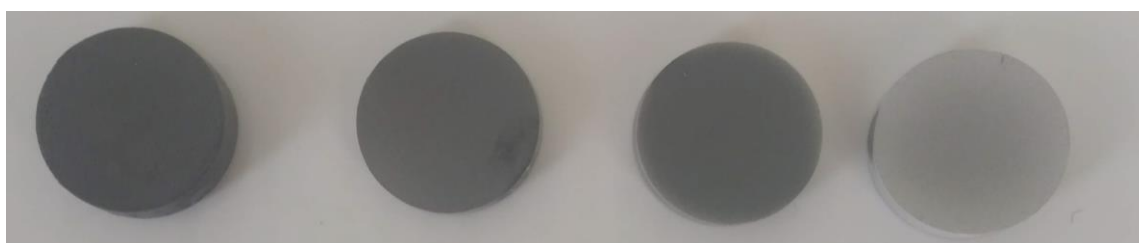
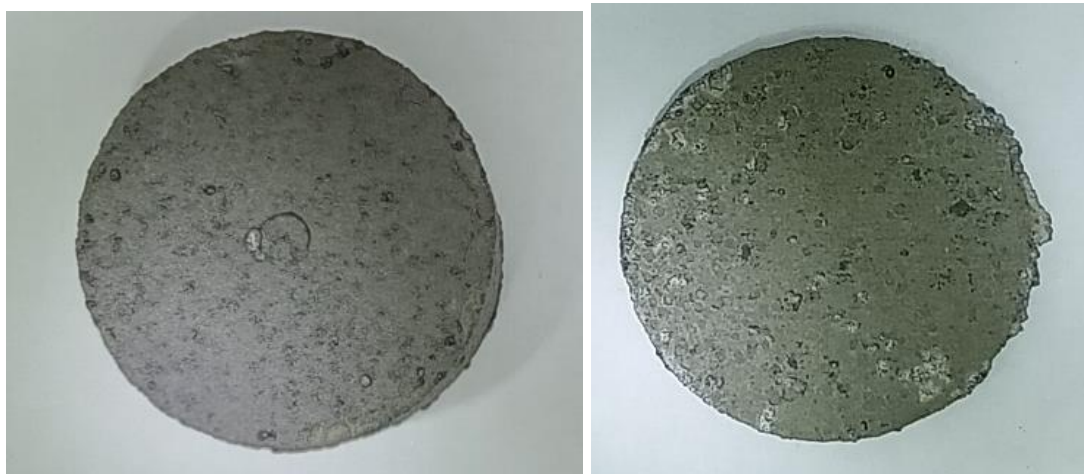


Рисунок 3.4 – Покриття синтезовані в електроліті № 3 за різних співвідношень струмів

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Регулюючи співвідношеннями густин струмів можна регулювати товщиною та шорсткістю поверхні. Експериментально встановлено, що при збільшенні густини струмів на аноді та катоді утворюються покриття більшої товщини та шорсткості. Таке явище є позитивним для імплантів.

Гідроксилапатт за своєї структурою має найбільшу схожість до кістки, тому вміст такого компоненту в покритті робить його високобіосумісним матеріалом (рисунок 3.5). Додавання до електроліту діатоміту (природного кремнезему) допомагає підвищити пористість та шорсткість поверхні (рисунок 3.6).



а

б

Рисунок 3.5 – Титановий сплав ВТ 6 з ПЕО-покриттями:

(а) – в електроліті з гідроксилапаитом (№ 4);

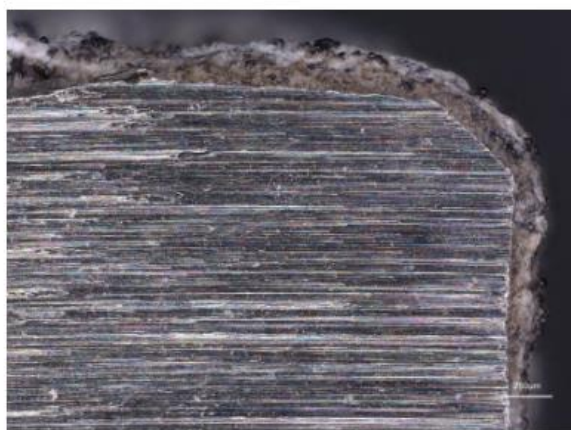
(б) – в електроліті з діатомітом (№ 5)

Досліджуючи ПЕО-покриття, які утворились в електролітах з біодобавками, було встановлено, що більшого розміру пори (приблизно 20 мкм) спостерігаються на поверхні покриттів, які були синтезовані в електроліті з діатомітом.

Проблемою для покриттів є їх рівномірність по всій поверхні, включаючи кути, які слугують концентраторами напружень і тому в даних

місцях часто контактні методи нанесення покриттів (вакуумно-дугове напилення, лакофарбові, нанесення спреєм) не можуть забезпечити цього показника. На рисунку 3.7 представлені результати після обробки титанового сплаву методом ПЕО. Спостерігається рівномірність товщини покриття на кутовій частині зразка. Дослідивши покриття на сплаві титану було виявлено, що товщина його становить приблизно 120 мкм.

Також в покриттях спостерігаються пори різного розміру і форми. Границя розділу метал – покриття є нерівномірною, що вказує на оплавленн її в процесі нанесення. Після травлення покриття набуває світлого колору. Слід зазначити, що товщина покриття по всій поверхні є не рівномірне, що свідчить про високу його шорсткість.



а



б

Рисунок 3.6 – ПЕО-покриття на титановому сплаві в розрізі за різних збільшень:

а – кутова ділянка (не травлена поверхня);

б – рівна поверхня (після травлення)

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

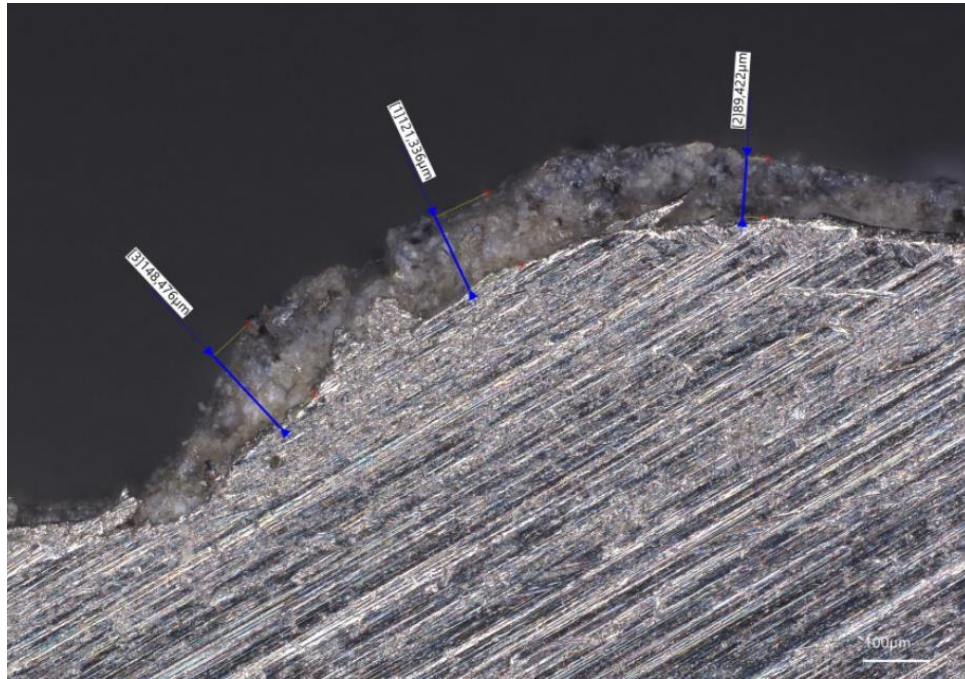


Рисунок 3.7 – Покриття на титановому сплаві в кутовій області зразка

Після травлення покриття набуває світлого кольору. Слід зазначити, що товщина покриття по всій поверхні є не рівномірне, що свідчить про високу його шорсткість.

3.2. Елементний аналіз покриттів, синтезованих на титановому сплаві в різних електролітах

Для визначення біосумісності поверхні використовується співвідношення Ca/P, яке становить 1,67 для гідроксиапатиту $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$ (основного компонента кістки). Узгодженість вагової та гендерної складових різна, тому величина цього співвідношення є умовною. Наприклад, співвідношення Ca/P у кістках дітей 0 –1 року становить 1,51...2,62, 1 –6 років – 41...2,13, 6 –11 років – 1,2, . В 11 –15 год. – 1,26...1,94, 15 –24 роки – 0,89...1,66. Для жінок ці співвідношення незначні: 0...1 рік – 1,53...2,45, 1...6 років – 1,42...2,24, 6...10 років –

1,16...1,99, 10...15 відповідей – 0,95...1,93, 15 ...21 відповідь – 0,95 ...1,93. ...1,64. У середньому умовою біосумісності для людини є Ca/P = 0,79...1,65.

Таким чином, виконання елементного аналізу подвійного шару могло б дослідити взаємодію між поверхнею зразка та компонентами електроліту та краще зрозуміти реакційну здатність в умовах термодинамічної стимуляції.

На рис. 3.7 та 3.8 наведено результати елементного аналізу покриттів, синтезованих в електроліта різного складу. В таблиці 3.2 та 3.3 представлено числові значення кількості елементів в покритті на титановому сплаві.

Слід зауважити, що співвідношення Ca/P для покриття, яке синтезоване за режиму № 6 становить 1,6, що задовільняє умову сумісності.

Вміст кисню в такому покритті становить 51,28 ваг.%. Ті в покритті міститься в досліджуваній області 10,94 ваг.%.

В покритті, яке синтезували за режиму № 4 містить такі елементи, як кисень, титан, нарій, калій, кальцій, фосфор, кремній та алюміній.

Таблиця 3.2 – Вміст елементів в покритті, синтезованому в електроліті № 6 (див. таблицю 3.1)

Символ елемента	Атомна концентрація, %	Вагова концентрація, %
O	69,72	51,28
Ca	8,18	15,07
Ti	4,97	10,94
Si	7,50	9,69
P	6,74	9,60
Na	2,38	2,51
K	0,51	0,91

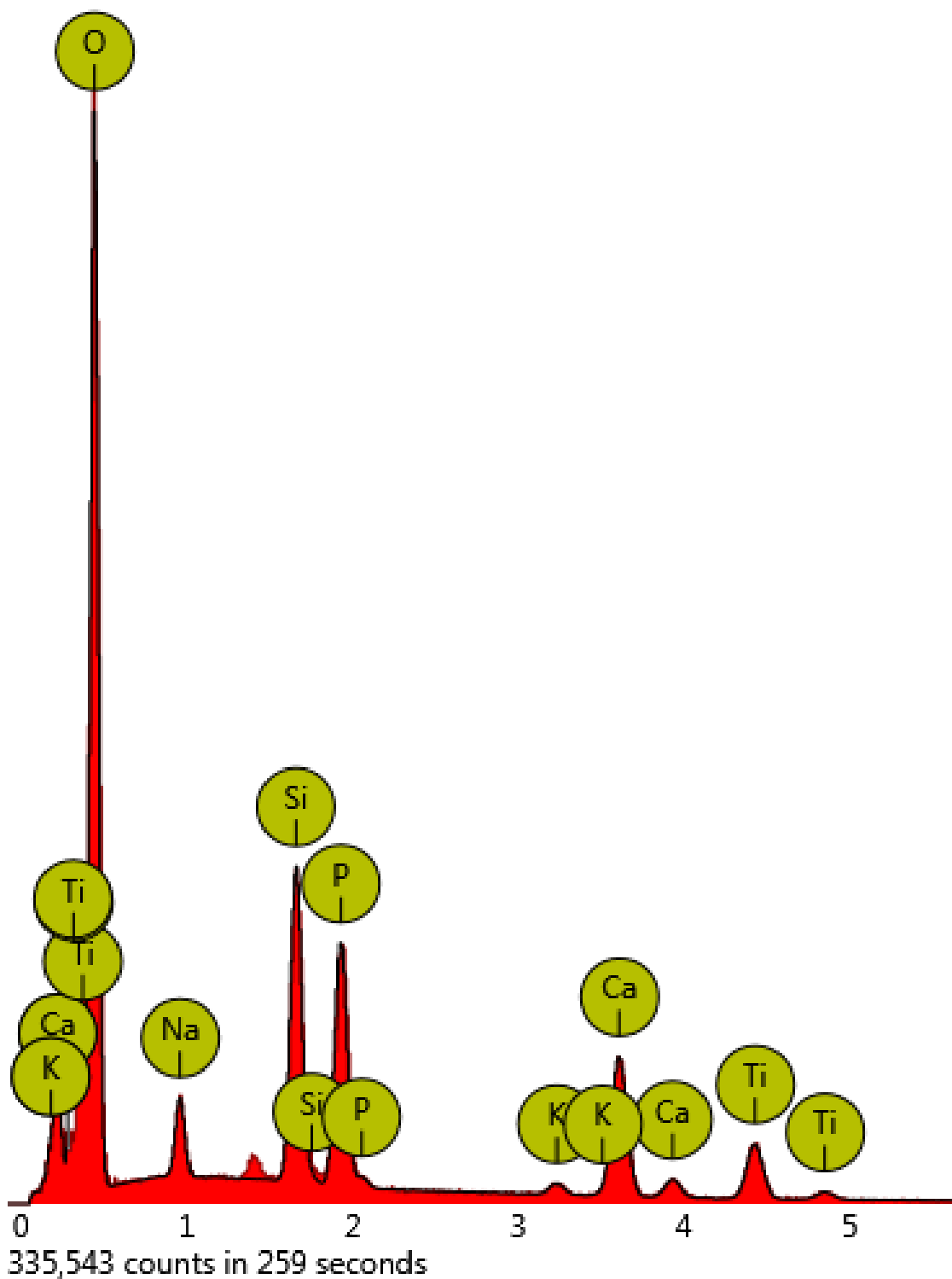


Рисунок 3.7 – Елементний склад покриттів, які утворились в електроліті № 6 (див. таблицю 3.2)

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

В результаті складних плазмохімічних реакцій такі елементи утворюють складні сполуки. Проте найбільша кількість кисню в покритті вказує на утворення оксидів в результаті окиснення титанової поверхні.

Оцінивши співвідношення Ca/P в покритті, яке синтезували в електроліті з додаванням гідроксилапатиту в кількості 1 г/л, було виявлено, що воно становить 1,28. Таке значення прийнятне для високої біосумісності організму жінок та чоловіків молодого віку. В подальшому важливо оцінити склад покриття в середовищі з вищою концентрацією гідроксилапатиту та без вмісту Ca(OH)₂.

На рисунку 3.9 представлені узагальнені результати вмісту елементів в покритті в різних електролітах.

Вміст кисню в такому покритті складає 49,53 ваг.%, що приблизно на 2 ваг. % менше, аніж в електроліті без гідроксилапатиту. Титану в даному випадку міститься приблизно 13 ваг.%, що на 2 ваг.% більше порівняно з покриттям, синтезованим в попередньому електроліті. Аналізуючи вміст кальцію в покритті, слід зауважити, що його вміст в покритті, синтезованому в електроліті з гідроксилапатитом менший також на 2 ваг.%. Різниця інших компонентів також становить 2 ваг.%.

Таблиця 3.3 – Вміст елементів в покритті, синтезованому в електроліті № 4 (див. таблицю 3.1)

Символ елемента	Атомна концентрація, %	Вагова концентрація, %
O	68,12	49,53
Ti	5,95	12,95
Ca	7,06	12,87
P	7,17	10,09
Si	5,62	7,17
Na	4,05	4,23
K	1,24	2,21

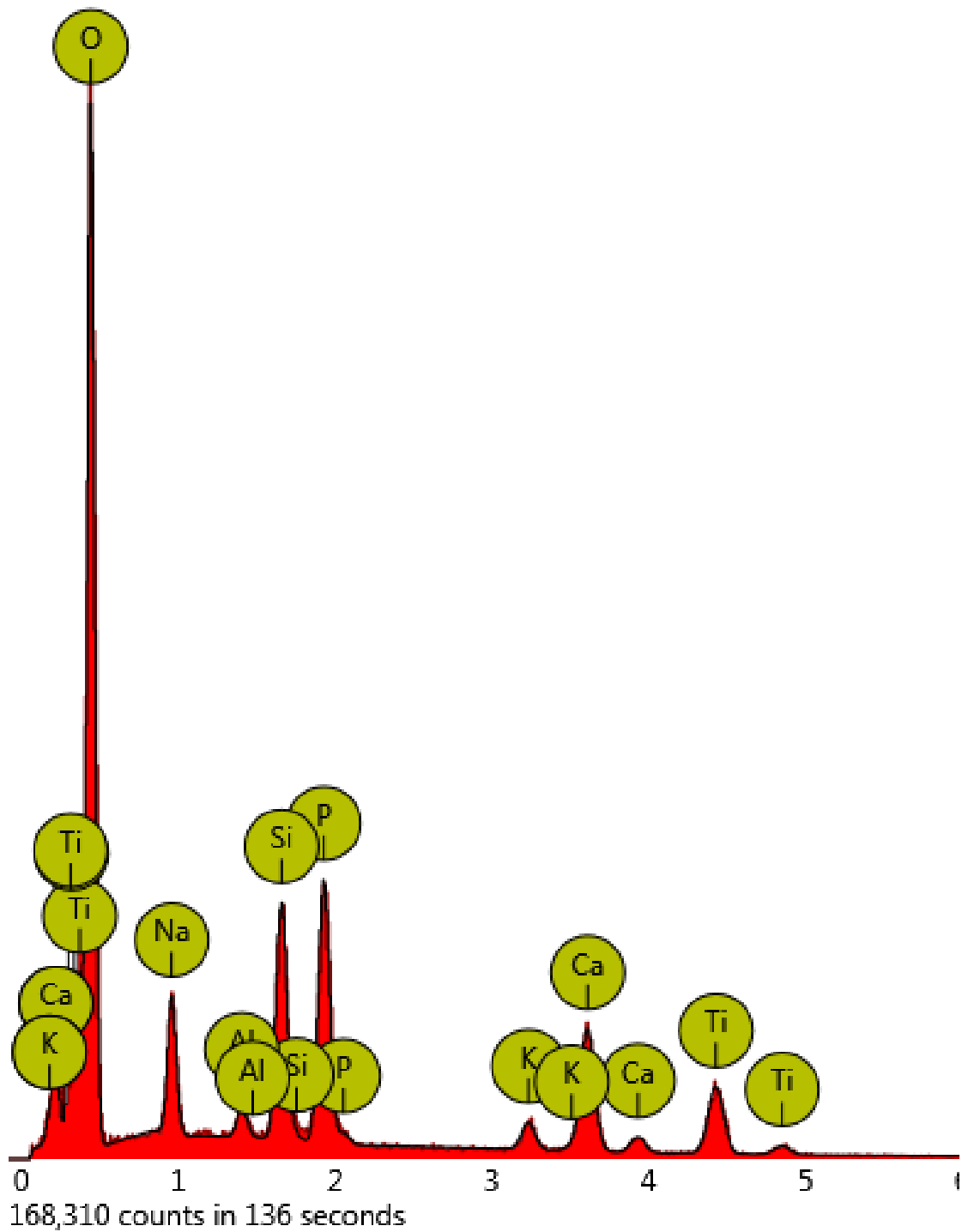


Рисунок 3.8 – Елементний склад покриттів, які утворились в електроліті № 4 (див. таблицю 3.3)

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0624.00.000 ПЗ

Арк.

34

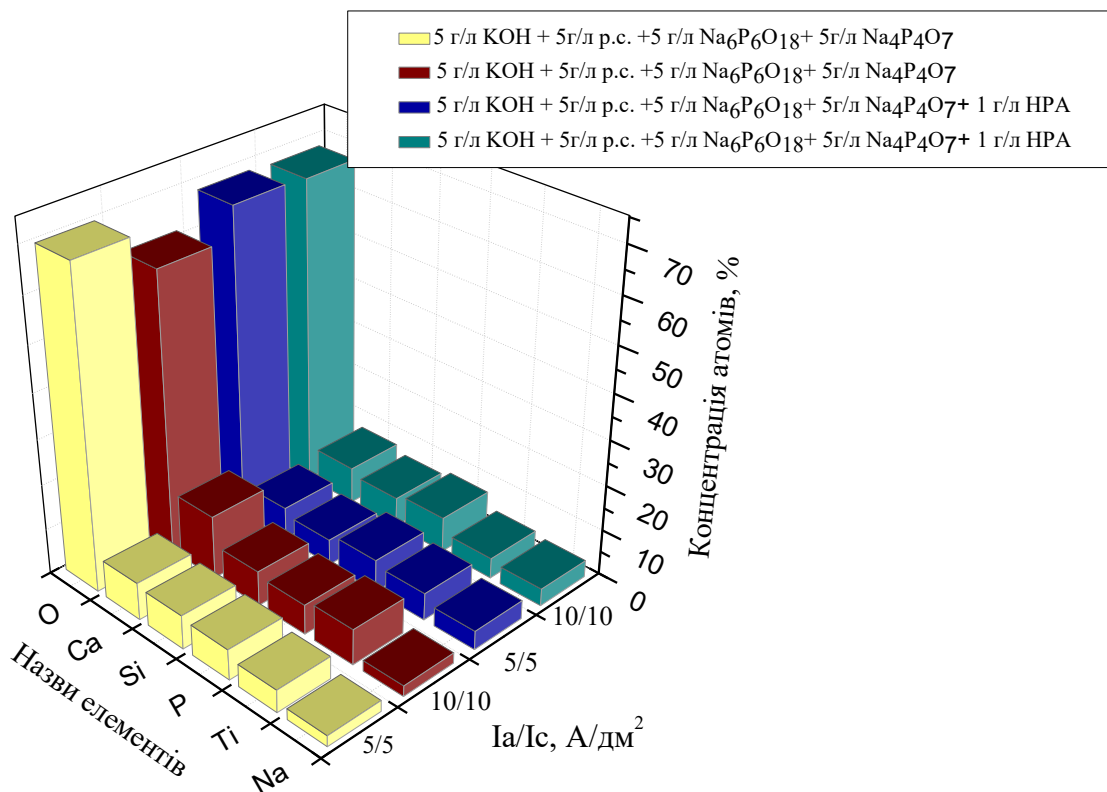


Рисунок 3.9 – Кількість елементів в ПЕО-покриттях, синтезованих на титановій основі, що утворились в лужних електролітах

Аналізуючи вміст компонентів в кожному з наведених робочих режимів (рисунок 3.9), можна вказати на характерну зміну кількості компонентів в покритті. Очевидним є те, що при залежності анодного до катодного струмів 10/10 А/дм² кількість їх зростає. Що не можна сказати про вміст титану, кількість якого за такого співвідношення зменшується. Різниця в кількості компонентів між заданими режимами становить 2%.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

4.1. Устаткування для реалізації плазмоелектролітного оксидування покриттів

Процеси ПЕО є дуже гнучкими процесом, особливо в порівнянні з такими альтернативами, як анодування. Цей метод забезпечує широкий спектр потенційних властивостей поверхневого покриття, яке можна адаптувати, щоб найкраще відповідати кінцевому застосуванню компонента.

ПЕО вимагає менш складного обладнання, ніж багато інших технологій покриття, не потребує високотемпературної печі чи плазмової гармати, не потребує вакууму та не використовує небезпечних речовин у своїй основній формі. На рисунку 4.1 показано основне обладнання, необхідне для дослідницької та тестової установки, з 25-літровою ванною з нержавіючої потужністю 10 кВт.



Рисунок 4.1 – Установка для плазмоелектролітного оксидування

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 0624.00.000 ПЗ

Арк.

36

Попередньої обробки деталі для ПЕО в основному не потребують. У багатьох випадках алюмінієві компоненти можуть потребувати лише легкого знежирення перед обробкою. Для порівняння, для більшості процесів анодування та нанесення покриттів потрібна чистіша поверхня, що потребує знежирення, травлення та видалення бруду для забезпечення високоякісного покриття. Причина того, як плазмоелектролітне оксидування можна використовувати для точного налаштування властивостей матеріалу, полягає в його унікальному процесі.

Окислення підкладки – один з основних етапів процесу плазмоелектролітного оксидування. Компонент легкого металу або сплаву поміщають у ванну з електролітом. Склад ванни відрізняється залежно від цільових характеристик ПЕО-покриття, але зазвичай це запатентований розбавлений водний розчин. Він не містить хрому та інших важких металів. Розчин одноразовий і чистий, на відміну від інших технологій нанесення покриттів. Через розчин пропускається струм високої напруги, зазвичай 200 В або вище. Залежно від бажаних характеристик покриття використовуються різні електричні режими. Наприклад, зміна полярності алюмінієвої підкладки забезпечує варіації утворення росту.



Рисунок 4.2 – Компонент, занурений в електроліт - високий потенціал, створений струмом в електроліті, створює плазмовий розряд на поверхні підкладки

Модифікація плазми – це важливий етап плазмоелектролітного оксидування, без якого не можливим є синтез покриття. Підвищені температури на поверхні сплаву, спричинені високими потенціалами, створеними струмом всередині електроліту, створюють плазмовий розряд на поверхні підкладки, як показано на рисунку 4.2. Плазма, у свою чергу, забезпечує ідеальні умови високої температури та тиску, які формують в основному кристалічний оксид - корунд, периклаз або рутил/анатаз у випадку алюмінію, магнію та титану - з легкого металу підкладки.

4.2. Повітряний компресор, як допоміжне обладнання для ПЕО

Повітряні компресори працюють, створюючи атмосферне повітря під високим тиском, «стискаючи» повітря та перетворюючи його потенційну енергію в кінетичну енергію, яку він зберігає в повітряному резервуарі для використання. Деякі з найпоширеніших застосувань повітряних компресорів – у побутових предметах, таких як холодильники, кондиціонери та двигуни транспортних засобів.

Для нанесення покриттів на поверхню вентильних металів способом плазмоелектролітного оксидування компресор необхідний для постійного перемішування електроліту. Завдяки цьому концентрація компонентів навколо зразка завжди є постійною

Повітряний компресор – це пристрій, який перетворює механічну енергію основного двигуна (зазвичай електродвигуна) в енергію тиску. Це пневматичний генератор, який стискає повітря. Це машина, яка використовує принцип стиснення повітря, щоб стиснене повітря перевищувало атмосферний тиск.

Постачання повітря в електроліт забезпечується завдяки гумовому шлангу.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

4.3. Система охолодження для ПЕО

Процес синтезу покриттів за допомогою методу плазмолектролітного оксидування відбувається в плазмі іскрових розрядів, які створюються після пробо природньої оксидної плівки. В локальній області плазми присутні високі температури, які досягають навіть 10 000 К. В такому випадку електроліт швидко нагрівається до високих температурі навіть до температури кипіння чи випаровування, що недопустимо. Тому важливою для установок ПЕО є система охолодження, яка дасть можливість охолодити робочий електроліт.

Ефективним є водяне охолодження, яке забезпечується кругообігом холодної води. Для установки Імпелом-1 система охолодження складається з нержавіючої труби, яка у вигляді спіралі встановлена всередині електролітної ванни і через яку постійно проходить холодна вода, яка постачається за допомогою насоса з бочки місткістю 50 л. Температура електроліту після синтезу покриття протягом 1,5 год. змінюється на 1...5 градусів що допустимо для даного методу.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

ВИСНОВКИ

Згідно отриманих даних можна зробити наступні висновки:

1. Покриття, синтезовані в лужних електролітах з додаванням гідроксиду кальцію та гідроксилапатиту містять найбільше кисню та титану, що вказує на склад покриттів, який прогнозовано складається з оксидів титану різної кристалічної модифікації.

2. Елементним аналізом підтверджено співвідношення Ca/P, яке становить для покриттів, синтезованих в електроліті з 1 г/л NaP 1,28, а для покриттів, синтезованих в електроліті складу 5 г/л КОН+5 г/л рідкого скла+ 5 г/л Ca(OH)₂+5 г/л Na₄P₂O₇+ 5г/л Na₆P₆O₁₈ таке співвідношення рівне 1,6, що задовільняє умову біосумісності.

3. Експериментальними дослідженнями виявлено рівномірність покриття на кутовій ділянці, що підтверджено визначенням товщини, яка рівна 120 мкм.

4. Встановлено нерівномірність товщини покриття по всій поверхні зразків, що вказує на їх високу шорсткість.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Marin, E.; Lanzutti, A. Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review. *Materials*, 2024, Vol. 17, P. 114.
2. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, Volume 54, Issue 3, 2009, Pages 397-425,
3. Kaur, M.; Singh, K. Review on Titanium and Titanium Based Alloys as Biomaterials for Orthopaedic Applications. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2019, 102, 844–862.
4. Tomashov, N.D.; Altovsky, R.M.; Chernova, G.P. Passivity and Corrosion Resistance of Titanium and Its Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1961, 108, 113.
5. Bosshardt, D.D.; Chappuis, V.; Buser, D. Osseointegration of Titanium, Titanium Alloy and Zirconia Dental Implants: Current Knowledge and Open Questions. *Periodontol.* 2000 2017, 73, 22–40. [
6. Zhang, L.-C.; Chen, L.-Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Adv. Eng. Mater.* 2019, 21, 1801215.
7. Quinn, J.; McFadden, R.; Chan, C.-W.; Carson, L. Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation. *iScience* 2020, 23, 101745.
8. Jorge, J.R.P.; Barão, V.A.; Delben, J.A.; Faverani, L.P.; Queiroz, T.P.; Assunção, W.G. Titanium in Dentistry: Historical Development, State of the Art and Future Perspectives. *J. Indian Prosthodont. Soc.* 2013, 13, 71–77.
9. Olin, C. Titanium in Cardiac and Cardiovascular Applications. In *Engineering Materials*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2001; pp. 889–907. ISBN 9783642631191.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

10.Mishra, S.K.; Chowdhary, R.; Chrcanovic, B.R.; Brånemark, P.-I. Osseoperception in Dental Implants: A Systematic Review. J. Prosthodont. 2016, 25, 185–195. [

11.Tjellström, A.; Lindström, J.; Hallén, O.; Albrektsson, T.; Brånemark, P.I. Osseointegrated Titanium Implants in the Temporal Bone. A Clinical Study on Bone-Anchored Hearing Aids. Am. J. Otol. 1981, 2, 304–310.

12.Carlsson, L.; Röstlund, T.; Albrektsson, B.; Albrektsson, T.; Brånemark, P.I. Osseointegration of Titanium Implants. Acta Orthop. Scand. 1986, 57, 285–289.

13.Zaid, M.B.; O'Donnell, R.J.; Potter, B.K.; Forsberg, J.A. Orthopaedic Osseointegration: State of the Art. J. Am. Acad. Orthop. Surg. 2019, 27, p. 977–p. 985.

14.Marin, E.; Fedrizzi, L.; Zagra, L. Porous Metallic Structures for Orthopaedic Applications: A Short Review of Materials and Technologies. Eur. Orthop. Traumatol. 2010, 1, 103–109.

15.Zaid, M.B.; O'Donnell, R.J.; Potter, B.K.; Forsberg, J.A. Orthopaedic Osseointegration: State of the Art. J. Am. Acad. Orthop. Surg. 2019, 27, p.p.977–985.

16.Marin, E.; Fedrizzi, L.; Zagra, L. Porous Metallic Structures for Orthopaedic Applications: A Short Review of Materials and Technologies. Eur. Orthop. Traumatol. 2010, 1, 103–109.

17.Raimondi, M.T.; Pietrabissa, R. The In-Vivo Wear Performance of Prosthetic Femoral Heads with Titanium Nitride Coating. Biomaterials 2000, 21, 907–913.

18.Lalor, P.A.; Revell, P.A.; Gray, A.B.; Wright, S.; Railton, G.T.; Freeman, M.A. Sensitivity to Titanium. A Cause of Implant Failure? J. Bone Jt. Surg. Br. 1991, 73, 25–28.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

19. Jacobs, J.J.; Silverton, C.; Hallab, N.J.; Skipor, A.K.; Patterson, L.; Black, J.; Galante, J.O. Metal Release and Excretion from Cementless Titanium Alloy Total Knee Replacements. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1999, 358, 173–180.

20. Onisi, M.; Kondo, W. Establishing an Environment for Growth of Aciduric Bacteria in the Oral Cavity. *J. Dent. Res.* 1956, 35, 596–602.

21. Pezzotti, G.; Adachi, T.; Gasparutti, I.; Vincini, G.; Zhu, W.; Boffelli, M.; Rondinella, A.; Marin, E.; Ichioka, H.; Yamamoto, T.; et al. Vibrational Monitor of Early Demineralization in Tooth Enamel after in Vitro Exposure to Phosphoric Liquid. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017, 173, 19–33.

22. White, D.J. Dental Calculus: Recent Insights into Occurrence, Formation, Prevention, Removal and Oral Health Effects of Supragingival and Subgingival Deposits. *Eur. J. Oral Sci.* 1997, 105, 508–522.

23. Takahashi, N. Microbial Ecosystem in the Oral Cavity: Metabolic Diversity in an Ecological Niche and Its Relationship with Oral Diseases. *Int. Congr. Ser.* 2005, 1284, 103–112.

24. Leban, M.B.; Kosec, T.; Finšgar, M. Corrosion Characterization and Ion Release in SLM-Manufactured and Wrought Ti6Al4V Alloy in an Oral Environment. *Corros. Sci.* 2022, 209, 110716.

25. Ramazanzadeh, B.A.; Ahrari, F.; Sabzevari, B.; Habibi, S. Nickel Ion Release from Three Types of Nickel-Titanium-Based Orthodontic Archwires in the as-Received State and after Oral Simulation. *J. Dent. Res. Dent. Clin. Dent. Prospects* 2014, 8, 71–76.

26. Barber, C.C.; Burnham, M.; Ojameruaye, O.; McKee, M.D. A Systematic Review of the Use of Titanium versus Stainless Steel Implants for Fracture Fixation. *OTA Int.* 2021, 4, e138.

27. Gugala, Z.; Lindsey, R.W. Removal versus Retention of Orthopaedic Trauma Implants. *Orthop. Knowl. Online* 2015, 13, 1–20.

28. Vos, D.; Hanson, B.; Verhofstad, M. Implant Removal of Osteosynthesis: The Dutch Practice. Results of a Survey. *J. Trauma Manag. Outcomes* 2012, 6, 6.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

29. Hayes, J.S.; Seidenglanz, U.; Pearce, A.I.; Pearce, S.G.; Archer, C.W.; Richards, R.G. Surface Polishing Positively Influences Ease of Plate and Screw Removal. *Eur. Cell. Mater.* 2010, 19, 117–126.

30. Carlsson, L.; Röstlund, T.; Albrektsson, B.; Albrektsson, T. Removal Torques for Polished and Rough Titanium Implants. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 1988, 3, 21–24.

31. Elias, W.J.; Simmons, N.E.; Kaptain, G.J.; Chadduck, J.B.; Whitehill, R. Complications of Posterior Lumbar Interbody Fusion When Using a Titanium Threaded Cage Device. *J. Neurosurg.* 2000, 93, 45–52.

32. Boelderl, A.; Daniaux, H.; Kathrein, A.; Maurer, H. Danger of Damaging the Medial Branches of the Posterior Rami of Spinal Nerves during a Dorsomedian Approach to the Spine. *Clin. Anat.* 2002, 15, 77–81.

33. Warburton, A.; Girdler, S.J.; Mikhail, C.M.; Ahn, A.; Cho, S.K. Biomaterials in Spinal Implants: A Review. *Neurospine* 2020, 17, 101–110.

34. Smit, T.H.; Müller, R.; van Dijk, M.; Wuisman, P.I.J.M. Changes in Bone Architecture during Spinal Fusion: Three Years Follow-up and the Role of Cage Stiffness. *Spine (Phila. Pa. 1976)* 2003, 28, 1802–1808; Discussion 1809

35. Myerburg, R.J.; Feigal, D.W., Jr.; Lindsay, B.D. Life-Threatening Malfunction of Implantable Cardiac Devices. *N. Engl. J. Med.* 2006, 354, 2309–2311.

36. Krewski, D.; Andersen, M.E.; Tyshenko, M.G.; Krishnan, K.; Hartung, T.; Boekelheide, K.; Wambaugh, J.F.; Jones, D.; Whelan, M.; Thomas, R.; et al. *Toxicity Testing in the 21st Century: Progress in the Past Decade and Future Perspectives*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2020; Volume 94, ISBN 0123456789.

37. Fischer, I.; Milton, C.; Wallace, H. Toxicity Testing Is Evolving! *Toxicol. Res.* 2020, 9, 67–80.

38. Balouiri, M.; Sadiki, M.; Ibsouda, S.K. Methods for in Vitro Evaluating Antimicrobial Activity: A Review. *J. Pharm. Anal.* 2016, 6, 71–79.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

39. Li, W.; Zhou, J.; Xu, Y. Study of the in Vitro Cytotoxicity Testing of Medical Devices. *Biomed. Rep.* 2015, 3, 617–620.

40. Chellappa, M.; Anjaneyulu, U.; Manivasagam, G.; Vijayalakshmi, U. Preparation and Evaluation of the Cytotoxic Nature of TiO₂ Nanoparticles by Direct Contact Method. *Int. J. Nanomed.* 2015, 10, 31–41.

41. Iverson, B.L.; Dervan, P.B. Rapid Screening of Biomedical Polymers by Two Methods of Tissue Cul. 7823–7830.

42. Piazza, V.; Gambardella, C.; Garaventa, F.; Massanisso, P.; Chiavarini, S.; Faimali, M. A New Approach to Testing Potential Leaching Toxicity of Fouling Release Coatings (FRCs). *Mar. Environ. Res.* 2018, 141, 305–312.

43. Borowski, R.G.V.; Barros, M.P.; da Silva, D.B.; Lopes, N.P.; Zimmer, K.R.; Staats, C.C.; de Oliveira, C.B.; Giudice, E.; Gillet, R.; Macedo, A.J.; et al. Red Pepper Peptide Coatings Control Staphylococcus Epidermidis Adhesion and Biofilm Formation. *Int. J. Pharm.* 2020, 574, 118872.

44. Lejars, M.; Margailan, A.; Bressy, C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.* 2012, 112, 4347–4390.

45. Yebra, D.M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. Antifouling Technology—Past, Present and Future Steps towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004, 50, 75–104

46. Gipperth, L. The Legal Design of the International and European Union Ban on Tributyltin Antifouling Paint: Direct and Indirect Effects. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 86–95.

47. McNeil, E.M. Antifouling: Regulation of Biocides in the UK before and after Brexit. *Mar. Policy* 2018, 92, 58–60.

48. Simka, W.; Iwaniak, A.; Nawrat, G.; Maciej, A.; Michalska, J.; Radwański, K.; Gazdowicz, J. Modification of Titanium Oxide Layer by Calcium and Phosphorus. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 6983–6988.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

49. Zhu, Y.; Wang, W.; Jia, X.; Akasaka, T.; Liao, S.; Watari, F. Deposition of TiC Film on Titanium for Abrasion Resistant Implant Material by Ion-Enhanced Triode Plasma CVD. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 262, 156–158.

50. Raimondi, M.T.; Pietrabissa, R. The In-Vivo Wear Performance of Prosthetic Femoral Heads with Titanium Nitride Coating. *Biomaterials* 2000, 21, 907–913.

51. Łapaj, Ł.; Wendland, J.; Markuszewski, J.; Mróz, A.; Wiśniewski, T. Retrieval Analysis of Titanium Nitride (TiN) Coated Prosthetic Femoral Heads Articulating with Polyethylene. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2015, 55, 127–139.

52. Marin, E.; Offoiach, R.; Regis, M.; Fusi, S.; Lanzutti, A.; Fedrizzi, L. Diffusive Thermal Treatments Combined with PVD Coatings for Tribological Protection of Titanium Alloys. *Mater. Des.* 2016, 89, 314–322.

53. Hauert, R. A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications. *Diam. Relat. Mater.* 2003, 12, 583–589.

54. Malisz, K.; Świeczko-Żurek, B.; Sionkowska, A. Preparation and Characterization of Diamond-like Carbon Coatings for Biomedical Applications-A Review. *Materials* 2023, 16, 3420.

55. DileepKumar, V.G.; Sridhar, M.S.; Aramwit, P.; Krut'ko, V.K.; Musskaya, O.N.; Glazov, I.E.; Reddy, N. A Review on the Synthesis and Properties of Hydroxyapatite for Biomedical Applications. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2022, 33, 229–261.

56. Rapheal, G.; Kumar, S.; Scharnagl, N.; Blawert, C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives. *Surf. Coat. Technol.* 2016, 289, 150–164.

57. Loghman, Z.M.; Fattah-alhosseini, A.; Gashti, S.O. Study of Sodium Aluminate Concentration Influence on the Corrosion Behavior of Plasma

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 6061 Al Alloy. Anal. Bioanal. Electrochem. 2018, 10, 1247–1258.

58.Chen, D.; Wang, R.; Huang, Z.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Wu, G.; Li, D.; Guo, C.; Jiang, G.; Yu, S. Evolution processes of the corrosion behavior and structural characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloy. Appl. Surf. Sci. 2018, 434, 326–335

59.Luo, S.; Wang, Q.; Ye, R.; Ramachandran, C.S. Effects of electrolyte concentration on the microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloy. Surf. Coat. Technol. 2019, 375, 864–876.

60.Antonio, R.F.; Rangel, E.C.; Mas, B.A.; Duek, E.A.; Cruz, N.C. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step. Surf. Coat. Technol. 2019, 357, 698–705.

61.Malayoğlu, U.; Tekin, K.C.; Malayoğlu, U.; Belevi, M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. Surf. Eng. 2020, 36, 800–808.

62.Ge, Y.; Wang, Y.; Cui, Y.; Zou, Y.; Guo, L.; Ouyang, J.; Jia, D.; Zhou, Y. Growth of plasma electrolytic oxidation coatings on Nb and corresponding corrosion resistance. Appl. Surf. Sci. 2019, 491, 526–534.

63.Yuan, W.; Li, B.; Chen, D.; Zhu, D.; Han, Y.; Zheng, Y. Formation mechanism, corrosion behavior, and cytocompatibility of microarc oxidation coating on absorbable high-purity zinc. ACS Biomater. Sci. Eng. 2018, 5, 487–497.

64.Stojadinović, S.; Tadić, N.; Vasilić, R. Plasma electrolytic oxidation of hafnium. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017, 69, 153–157.

65.He, S.; Ma, Y.; Ye, H.; Liu, X.; Dou, Z.; Xu, Q.; Wang, H.; Zhang, P. Ceramic oxide coating formed on beryllium by micro-arc oxidation. Corros. Sci. 2017, 122, 108–117.

66.Cheng, Y.; Zhu, Z.; Zhang, Q.; Zhuang, X.; Cheng, Y. Plasma electrolytic oxidation of brass. Surf. Coat. Technol. 2020, 385, 125366.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
						47
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

67. Dehnavi, V. Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation. Ph.D. Thesis, The Western University, London, ON, Canada, 2014.

					MP 0624.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48