*УДК 620.197.2:677.631.2*

*Імбірович Н.Ю.,*
*доктор технічних наук, Луцький національний технічний університет*
ORCID: 0000-0001-8276-6349
*Повстяной О.Ю.,*
*доктор технічних наук, Луцький національний технічний університет,*
ORCID: 0000-0002-1416-225X
*Куржидловський К.Я.*
*доктор технічних наук, Білостоцький технологічний університет,*
ORCID: 0000-0003-3875-4820
*аспірант Ткачук В.В.*
ORCID 0009-0007-1875-4774

# ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ В ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ, НАСИЧЕНИХ ФОСФАТАМИ ТА БІО-ДОБАВКАМИ

**Імбірович Н.Ю[1]., Повстяной О.Ю[1]., Куржидловський К.Я.[2], Ткачук В.В. [1]**

[1]*Луцький національний технічний університет (Україна),43018, м. Луцьк вул. Львівська, 75. E-mail: n.imbirovych@lntu.edu.ua*
[2]*Білостоцький технологічний університет (Польща)*

Анотація

Розроблено екологічно чисті електроліти, для забезпечення формування покриттів на основі титанових сплавів плазмоелектролітною обробкою, які містять фосфати у вигляді натрію пірофосфату ($Na_4P_2O_7$) та натрію гексаметофосфату ($Na_6P_6O_{18}$), кальцієвмісні компоненти у вигляді гідроксиду кальцію та гідроксилапатиту, а також біо-добавку у вигляді діатоміту в різних концентраціях. Дослідження стадійності формування ПЕО-покриттів представлено за допомогою часових залежностей зміни напруги на аноді в процесі обробки. Представлені залежності дали змогу встановити оптимальне співвідношення густини струмів Іа/Ік, за яких формуються рівномірні покриття.

Експериментальними дослідженнями встановлено наскрізну пористість синтезованих ПЕО-покриттів за різних режимів. Показано, що покриття, які утворюються в електроліті з фосфатами характеризуються максимальним показником такої пористості (0,75%), в той час, як високе водопоглинання характерне для покриттів, сформованих в електроліті з діатомітом, що становить 1,21% проти 0,6%. Такі значення задовільняють умови біосумісності матеріалів.

***Ключові слова:*** *плазмоелектролітне оксидування; синтез, біосумісність, покриття, пористість, товщина.*

## Вступ

Плазмоелектролітне окислення (ПЕО) також відоме під назвою мікродугове оксидування (МДО) або анодне іскрове осадження (ASD) є економічною, ефективною і екологічно чистою технологією, яка дозволяє створювати оксид на поверхні алюмінію, магнію, титану, цирконію, танталу, ніобію, гафнію та ін. легких металах та їх сплавах [1–5]. Крім того, сформовані таким чином оксидні покриття характеризуються контрольованою морфологією, високою мікротвердістю, зносостійкістю і корозійною стійкістю, відмінною адгезійн міцністю до основи, високими діелектричними та тепловими властивостями [6–14].

В процесі ПЕО на поверхні виникають дискретні іскрові розряди коли напруга, що подається, перевищує критичне значення (відоме як напруга пробою оксидної напівпровідникової плівки). Розряд відбувається внаслідок втрати діелектричної стійкості оксидної плівки в області низької електропровідності. Цей процес супроводжується іскрінням [15] і виділенням газу [16, 17]. Мікророзряд призводить до високої температури та тиску в локальній області, що дозволяє утворювати оксидні покриття, які складаються з не лише стехіометричного складу оксидів оброблюваного металу, але також і з більш складних оксидів, які містять сполуки, що утворюються внаслідок плазмохімічних реакцій металу з компонентами електроліту [18]. Хоча мікророзрядні явища та їх вплив на механізм утворення, склад, морфологію та ін. властивості оксидних ПЕО-покриттів на алюмінії і магнії достатньо досліджені, корельовані дослідження титану ще не вповній мірі проведено.

Титан широко використовуваний метал в техніці завдяки своїм властивостям, таким як висока міцність, низька густина, висока температура плавлення, хороша біосумісність [19–21]. Ефективність використання титанових сплавів в імплантології вивчалася протягом тривалого часу [22, 23]. Висока біосумісність зумовлюється здатністю титану за частки секунди утворювати на своїй поверхні захисний оксидний шар, завдяки чому він не піддається корозії та не виділяє вільних іонів металу, які можуть викликати патологічні процеси навколо імплантату. Завдяки цьому тканини, що оточують протез, залишаються вільними від іонів металів [24].

Титанові сплави використовують як протези плечових, тазостегнових і колінних суглобів, а також для виготовлення пластин, призначених для зрощення переломів. Легкість титану також визначає його широке застосування для медичних інструментів [25]. Однак, після операції по заміні кістки принаймні 17,5 % випадків потребують повторної операції [27]. Неповна остеоінтеграція та бактеріальна інфекція є загрозою для нормального приживлення імплантату. Зиман З.З. та інші [28] описують у своїх роботах ефективне використання покриттів із широким діапазоном пористості. Цей ефект призводить до вищої остеоінтеграції [29].

Відомо, що основними недоліками титанових сплавів є погана оброблюваність різанням, високий коефіцієнт тертя, відносно низький модуль пружності, а для імплантології також додається низька хімічна активність і низька адгезійна міцність до м’язових тканин та кістки. Ці факти можуть призвести до резорбції кісток навколо них [30, 31].

Ефективним методом запобігання цьому ефекту є попереднє нанесення на поверхню матеріалу бактерицидного шару. Arash Fattah-alhosseini та ін. вказують, що слід велику увагу приділяти нетоксичності покриттів, що може призвести до появи мультидистентних патогенів [32, 33]. Можливим вирішенням цієї проблеми є поверхневі модифікації поверхні, які покращують остеоінтеграцію імплантатів або зменшують бактеріальну інфекцію. Враховуючи вищезазначене, перспективним є використання в кістковій пластиці композицій з антимікробними властивостями [34, 35]. Саме таким вимогам і відповідає метод ПЕО, як перспективний метод з можливістю модифікування поверхні легких сплавів різноманітними

кальцієвміними компонентами, фосфатами та біодобавками [36–39].

*Метою даної* роботи є розвинути технологію насичення оксидних ПЕО-покриттів на основі титанового сплаву фосфатами та діатомовою землею (діатоміт) з метою підвищення їх пористості, антисептичних та антибактеріальних властивостей.

**Методика досліджень**

Об’єктом дослідження є покриття на титановому сплаві Ti-6Al-4V (клас 5), яке синтезували методом плазмоелектролітного оксидування. Випробовували круглі плоскі зразки з такими розмірами: діаметр 20 мм, товщина 5 мм. Електролітом слугував водний розчин на основі калію гідроксиду (KOH), кальцію гідроксиду ($Ca(OH)_2$), натрію силікату ($Na_2O(SiO_2)_n$), натрію пірофосфату ($Na_4P_2O_7$), натрію гексаметофосфату ($Na_6P_6O_{18}$) за їх різної концентрації (від 0,5 до 20 г/л). Для з’ясування впливу біоактивних природних мінералів на властивості покриття в електроліт додавали кальцію гідроксилапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) та діатоміт (основний компонент – $SiO_2$) у кількості 1 г/л та 20 г/л відповідно. Режими ПЕО характеризували відношенням анодного до катодного струмів, відповідно, $I_a$ та $I_c$, а також тривалістю обробки $t$.

У даній роботі розглянуто характеристики мікророзряду при плазмо-електролітному оксидуванні через визначення електрофізичних параметрів синтезу покриттів. Морфологію покриттів досліджували на мікроскопі Tagarno Prestige FHD controller Xplus та трьохмірному лазерному сканівному мікроскопі Keyence VHX 7000. Шорсткість покриттів аналізували відповідно до ДСТУ ISO 4287:2012 за наступними параметрами: Ra – середнє арифметичне відхилення профілю та Rz – висота нерівностей профілю по 10 точках. Густину покриттів визначали за допомогою пікнометричного методу (ГОСТ 9.302-88), наскрізну пористість та водопоглинання гідростатичним зважуванням (ГОСТ 18898-73).

**Результати експериментів та їх аналіз**

Виявлені залежності (рис. 1) дали можливість встановити, що на формування покриттів впливає співвідношення густини струмів.

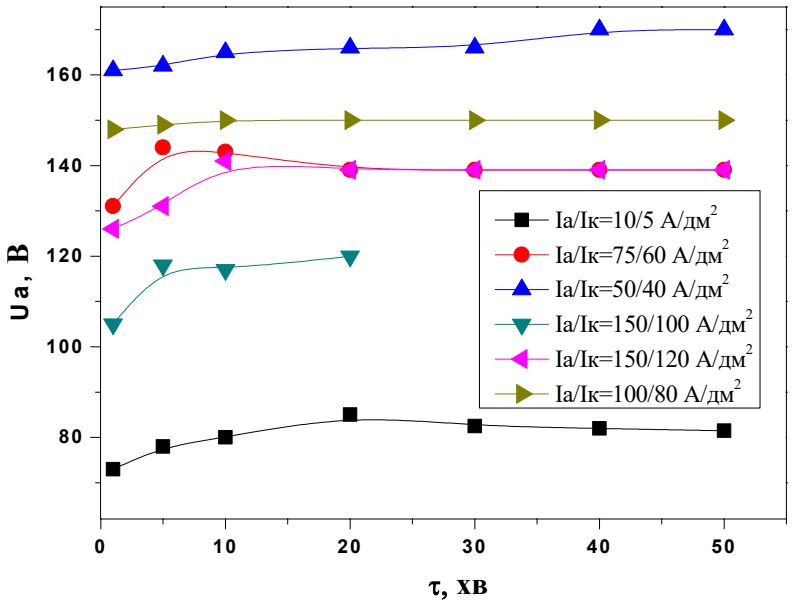



Рис. 1. Електрофізичні параметри ПЕО сплаву Ti-6Al-4V в електроліті 2 г/л КОН + 3 г/л $Na_2O(SiO_2)_n$ за співвідношення густини струмів 2, 1,5 і 1,25 та часу синтезу 20 та 50 хв (табл. 3.1).

Для встановлення впливу фосфатів та кальцієвмісних компонентів на стадійність процесу синтезу оксидо-керамічних покриттів було досліджено зміну напруги в часі в електролітах без фосфатів та з їх додаванням.

В електроліті 2 г/л КОН + 3 г/л ($Na_2O(SiO_2)_n$ початкові напруги, за яких формується покриття, становлять 73…160 В (рис. 1). Причому на етапі перших 10 хвилин напруги зростають більш стрімко, що пояснюється наявністю на поверхні титанових сплавів оксидної плівки, яка має уніполярну провідність. Саме тому для забезпечення умов можливості створення покриття на таких сплавах цю плівку необхідно усувати. За умов, наявності високих напруг на електроді відбувається інжекція електронів в оксидний шар. Це і пояснює початкове зростання напруги, яка наявна для всіх досліджуваних систем.

Згідно отриманих результатів можна зробити висновок, що на величину напруги на аноді впливає густина струму, яка задається сталою в процесі синтезу. Так, синтезуючи покриття за Іа/Ік=10/5 А/дм$^2$, середнє значення напруги, за якої формується покриття допрівнює 82,5 В. Якщо ж задати співвідношення густин струмів Іа/Ік=150/100 А/дм$^2$, то початкова напруга синтезу на аноді зростає на 32 В, а середнє значення напруги, за якої формується покриття зростає на 35,8 В. Підвищення густини струму на аноді в 15 разів, а на катоді в 24 рази (Іа/Ік=150/120 А/дм$^2$) призводить до зростання напруги на початку синтезу на 53 В, а середнє значення напруги, за якої формується покриття за даного режиму зростає ще на 3,9 В порівняно з напругою початку процесу ПЕО за цього ж режиму.

Слід зауважити, що після пробою оксидної плівки відбувається процес окислення металу в високотемпературному каналі з проходженням плазмохімічних реакцій на аноді. Такий процес відображається на кривій залежності напруги від часу синтезу прямолінійною ділянкою.

На рис.2. представлені залежності зміни напруги синтезу в безфосфатних електролітах за співвідношення Іа/Ік=10/10 А/дм$^2$ та 20/20 А/дм$^2$. З отриманх залежностей видно, що електроліти з більшою концентрацією забезпечують вищу провідність, що призводить до зменшення напруги досліджуваної системи.

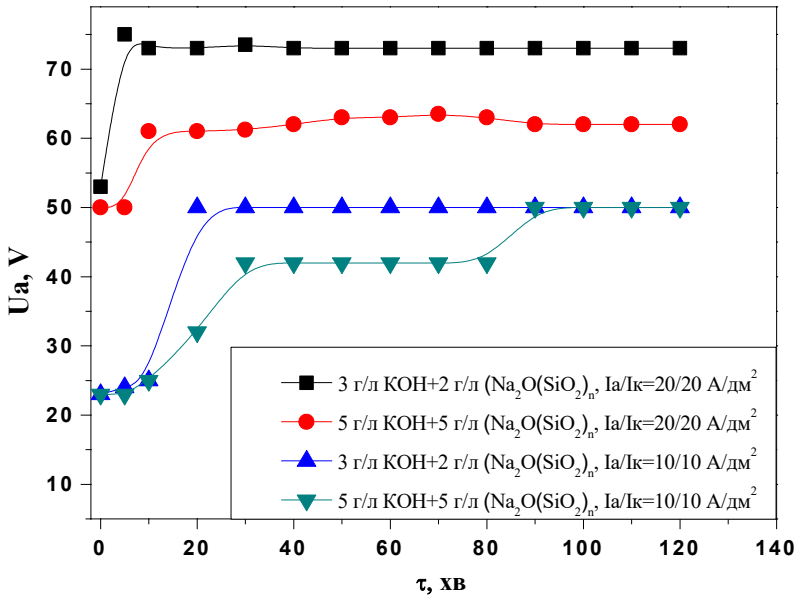



Рис.2. Електрофізичні параметри ПЕО сплаву Ti-6Al-4V в електролітах 2 г/л КОН + 3 г/л $(Na_2O(SiO_2)_n$ та 5 г/л КОН + 5 г/л $(Na_2O(SiO_2)_n$ за час синтезу 120 хв при Ia/Iк=10/10 А/дм$^2$ та 20/20 А/дм$^2$.

Підвищення густини струмів призводить до зростання напруги на аноді, причому, інжекція електронів в оксидний шар забезпечується з меншими енергетичними затратами на пробійний канал при забезпеченні співвідношення густини струмів Ia/Iк = 20/20 А/дм$^2$.

Для насичення покриттів фосфатами було розроблено електроліт з компонентами натрію пірофосфату ($Na_4P_2O_7$) та натрію гексаметафосфату ($Na_6P_6O_{18}$). При цьому отримали наступні залежності зміни напруги синтезу в часі (рис. 3).

Синтез оксидних ПЕО-покриттів в електрліті з фосфатами призводить до стрімкого зростання напруги на аноді. Серед наведених результатів слід виокремити режим співвідношення густини струмів Ia/Iк =1,5, за якого покриття формуються рівномірно.

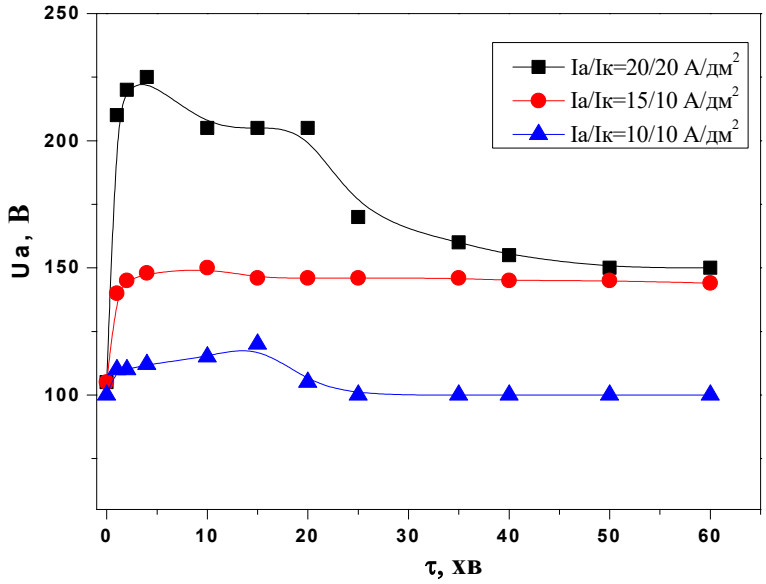



Рис. 3. Електрофізичні параметри ПЕО сплаву Ti-6Al-4V в електроліті складу 0,5 г/л КОН+0,5г/л $Ca(OH)_2$+$Na_2O(SiO_2)_n$+0,5 г/л $Ca(OH)_2$+0,5 г/л $Na_6P_6O_{18}$+0,5 г/л $Na_4P_2O_7$ при $I_a/I_c$=20/20 А/дм$^2$, 15/10 А/дм$^2$ та 10/10 А/дм$^2$

Отримавши результати залежностей за співвідношення густини струмів 15/10 А/дм$^2$ в електроліті з доданими солями встановили, що напруга на аноді співпадає з напругою, яка фіксується при синтезі титанового сплаву в електроліті без солей натрію зі вмістом гідроксиду кальцію [1] Отже, стає зрозуміло, що солі натрію підвищують провідність робочого середовища.

Насичення покриттів кальцієвмісним компонентами здійснювали через додавання до електроліту гідроксиапатиту (НРА) та діатоміту. Електрофізичні параметри формування покриттів в таких електролітах представлено на рис. 4. Виявлені залежності дали змогу встановити, що покриття формуються рівномірно з введенням гідроксилапатиту та діатоміту. Отже, розроблені електроліти забезпечують хорошу провідність. Як видно з представлених залежностей, для пробою оксидної плівки в електроліті з НРА вимагається високий запас енергії, що не можна сказати про формування покриттів в електроліті з діатомітом, де відсутнє стрімкоподібне зростання напруги на аноді. Надання системі вищого співвідношення густини струмів, а саме 10/10 А/дм$^2$ в порівнянні з 10/10 А/дм$^2$ призводить до зменшення напруги, за якої відбувається синтез покриття, приблизно на 25 В.

Така ж закономірність зберігається і для синтезу покритів в електроліті з діатомітом (рис. 4).

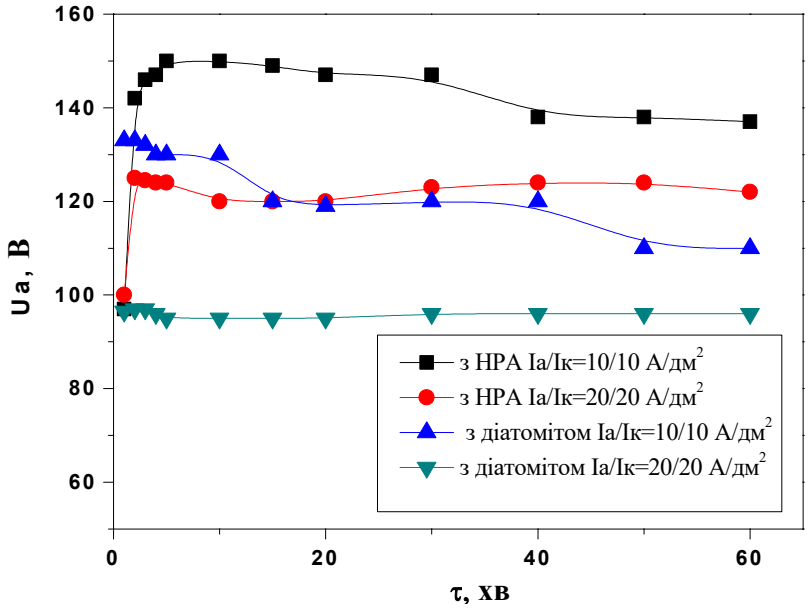
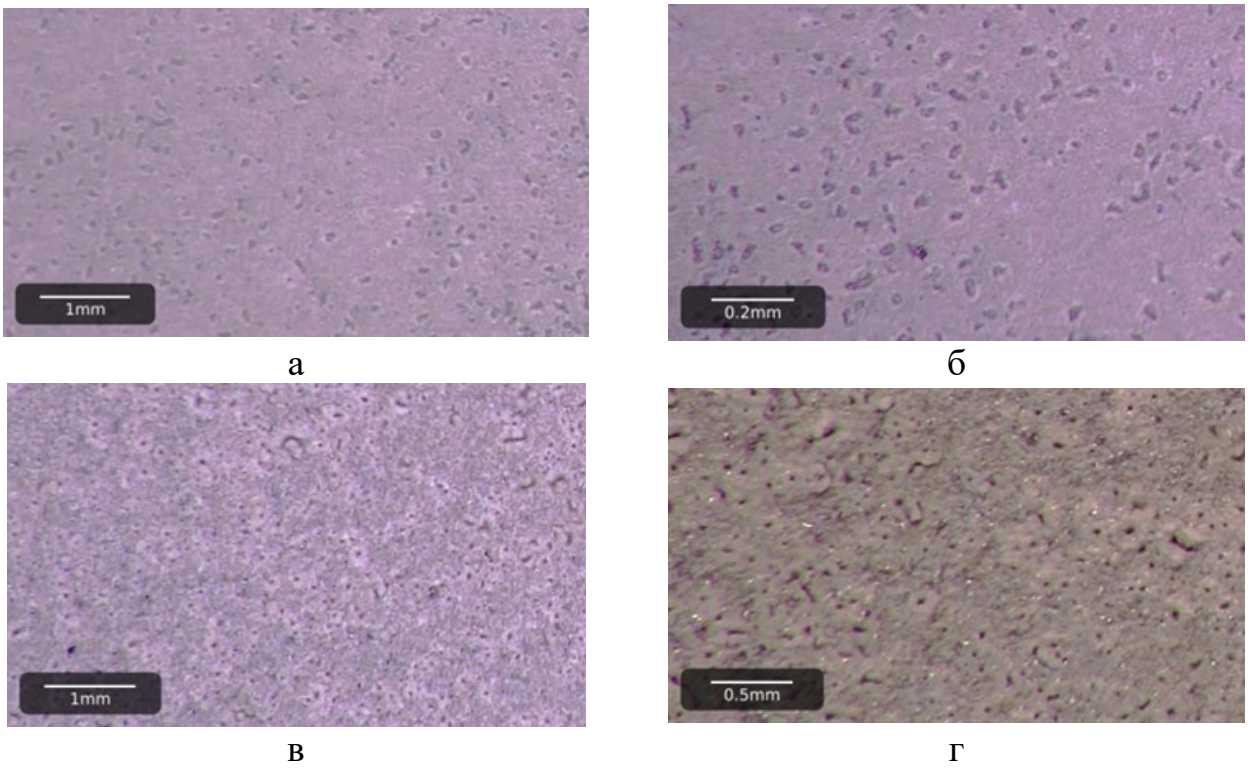



Рис. 4. Електрофізичні параметри синтезу ПЕО-покриття на титановому сплаві в електроліті 5 г/л KOH+5г/л $Ca(OH)_2$+5$Na_2O(SiO_2)_n$+5 г/л $Ca(OH)_2$+ 5 г/л $Na_6P_6O_{18}$+5 г/л $Na_4P_2O_7$+1г/л НРА та 20 г/л KOH+20г/л $Ca(OH)_2$+20$Na_2O(SiO_2)_n$+ 20 г/л $Na_6P_6O_{18}$+ 20 г/л $Na_4P_2O_7$+20г/л діатоміт

Також слід зазначити, що додавання до електроліту діатоміту призводить до зростання електропровідності робочого середовища, що відбивається на зменшенні напруги на аноді в процесі ПЕО.

Поверхня покриттів, отриманих внаслідок ПЕО вкрита кратерами та порами і характеризується досить високою шорсткістю (рис.5). Це пояснюється особливостями процесу синтезу, який характеризується постійним утворенням пробійних каналів та зниканням їх протягом всього часу ПЕО. Дослідження морфології поверхні та її шорсткості дали можливість встановити, покриття синтезовані в електроліті з діатомітом (електроліт 20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л Na6P6O18+20 г/л Na4P2O7 + 20 г/л діатоміту) мають більшу шорсткість поверхні (від 40 до 239 мкм), тоді покриття, які синтезувались в електроліті складу 20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л Na6P6O18+20 г/л Na4P2O7 мають шорсткість в межах 28…100 мкм. Тривалість обробки також впливає на шорсткість поверхні. Так, покриття, які

оброблялись довше в два рази (60 хв проти 30 хв) мають шорсткість поверхні в 5 разів більшу.




а б в г

Рис. 5. Поверхня ПЕО-покриттів, синтезованоих в електролітах:
а - 5 г/л KOH+5 г/л р.с.+5 г/л $Ca(OH)_2$+5 г/л $Na_6P_6O_{18}$+5 г/л $Na_4P_2O_7$;
б – 5 г/л KOH+5 г/л р.с.+5 г/л $Ca(OH)_2$+5 g/l $Na_6P_6O_{18}$+5 g/l $Na_4P_2O_7$+ 1 г/л НРА;
в – 20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л $Na_6P_6O_{18}$+20 г/л $Na_4P_2O_7$;
г – 20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л $Na_6P_6O_{18}$+20 г/л $Na_4P_2O_7$+20 г/л діатоміт.

Дослідження пористості покриттів дали можливість встановити, що покриття отримуються з наскізною пористістю максимально 0,75%, що характерно для покриттів, синтезованих в електролітах лише з фосфатами. Відкрита пористість зі значенням 0,67% властива для покриттів, які синтезовані в лужному електроліті 3 г/л KOH+2 г/л рідкого скла. Незначно спадає відсоток наскрізної пористості для покриттів, які сформувались в середовищі з діатомітом.

Дослідження на водопоглинання покриттів дали можливість виявити, що найбільш пористими серед зазначених формуються покриття в середовищі з діатомітом. Водопоглинання для такого виду покриттів складає 1,21% порівняно з покриттями,

синтезованими в електроліті з фосфатами 0,64% і в лужному електроліті який містить лише лише КОН та рідке скло 0,61%.

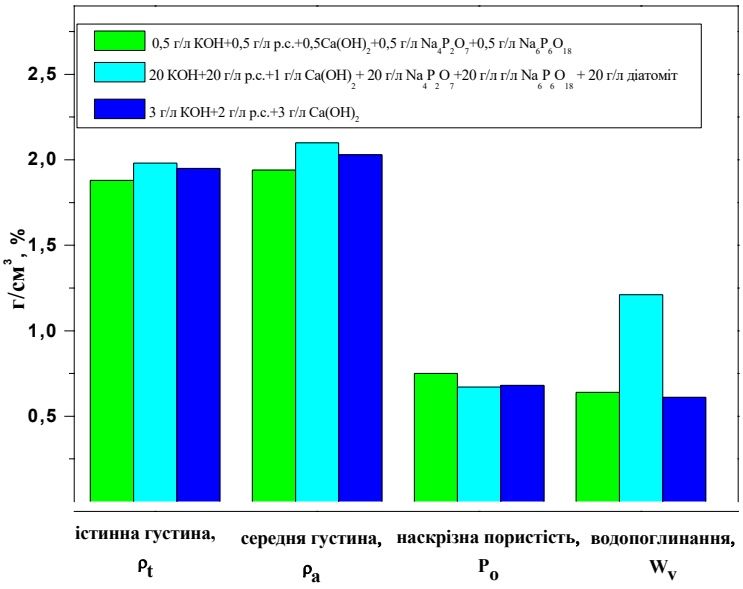



Рис. 6. Результати істинної густини, середньої густини, пористості та водопоглинання ПЕО-покриттів, синтезованих в різних електролітах

Такі результати дають можливість встановити, що покриття, синтезовані в електроліті з діатомітом характеризуються закритими порами, що підтверджується фрактограмами зламу, представленим на рис. 7.

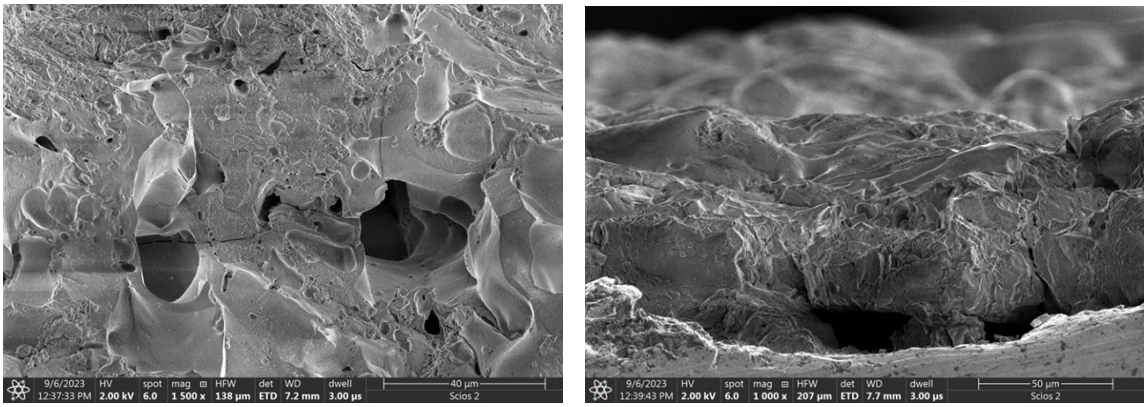


Рис. 7. Фрактограма покриття за різних збільшень , синтезованого на титановому сплаві в середовищі 20 г/л р.с.+20г/л КОН+20 г/л $Na_4P_2O_7$+ 20 г/л $Na_6P_6O_{18}$+20г/л діатоміт при Іа/Ік=10/10 А/дм$^2$, час обробки =30 хв

З представленої фрактограми на рис. 7 видно, що пори в покритті є різного розміру, оплавлюються і таким чином перекривають одна одну. Такий результат є позитивним, так як м'язові тканини мають змогу впроваджуватись в пори, що призводить до швидшого приживлення такого імпланту в живому організмі та скорочення реабілітаційного періоду.

**Висновки**

1. Виявлено, що за співвідношення густини струмів Іа/Ік=10/5 А/дм$^2$ в електроліті складу 2 г/л КОН + 3 г/л рідкого скла, напруга на аноді в процесі ПЕО є найменшою, а саме приблизно 83 В, в той час як серед підібраних експериментально співвідношень Іа/Ік найвище значення напруги на аноді забезпечується при Іа/Ік=50/40 А/дм$^2$.

2. Додавання до електроліту фосфатів призводить до стрімкого зростання напруги на аноді яка збільшується вдвічі порівняно з безфосфатними електролітами.

3. В фосфатних електролітах покриття синтезується рівномірно за співвідношення Іа/Ік=15/10 А/дм$^2$.

4. Введення в електроліт з пірофосфатом та гексаметофосфатом натрію кальцієвмісних компонентів зменшує енергетичні витрати системи та стабілізує процес формування покриття, що відбивається на його рівномірності по всій поверхні.

5. Присутність в електрліті діатоміту значно підвищує провідність робочого середовища, що призводить до зменшення напруги на аноді та усуває длянку стрімкого зростання напруги в перші хвилини синтезу покритя, що відповідає за пробій оксидної плівки на титановому сплаві в лужних електролітах, які містять лише компоненти гідроксиду калію та рідкого скла.

6. Встановлено, що ПЕО-покриття формуються з найвищою наскрізною пористістю в елекроліті складу 0,5 г/л КОН+0,5 г/л р.с.+0,5 г/л $Ca(OH)_2$+0,5 г/л $Na_6P_6O_{18}$+0,5 г/л $Na_4P_2O_7$ яка складає 0,75%.

7. Дослідженнями виявлено, що покриття, які синтезуються на титановому сплаві в електроліті складу 20 г/л р.с.+20г/л КОН+20 г/л $Na_4P_2O_7$+ 20 г/л $Na_6P_6O_{18}$+20г/л діатоміт характеризуються високим водопоглинанням, яке становить 1,21 %, що вдвічі перевищує такий показник для покриттів, які утворились в фосфатному електроліті та в електроліті без

додавання додаткових компонентів.

**Список літератури**

*1* Nataliia Imbirovych, Inna Boyarska, Oleksandr Povstyanoy, Krzysztof Kurzydłowski, Sviatoslav Homon, Leonid Kulakovskyi. Modification of oxide coatings synthesized on zirconium alloy by the method of plasma electrolytic oxidation // AIP Conference Proceedings 2949, 020011 (2023) https://doi.org/10.1063/5.0165655

*2* Povstyanoy, O., Imbirovich, N., Redko, R., Redko, O., Savaryn, P. (2024). Numerical Evaluation of the Properties of Highly Efficient Titanium Porous Materials. In: Tonkonogyi, V., Ivanov, V., Trojanowska, J., Oborskyi, G., Pavlenko, I. (eds) Advanced Manufacturing Processes V. InterPartner 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham. p. 307-317. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42778-7_28

*3* H. Duan, C. Yan, F. Wang, Electrochim. Acta 52 (2007) 5002.

*4* K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, G. Geandier, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2969.

*5* J.A. Curran, T.W. Clyne, Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 168

*6* A.A. Petrosyanis, V.N. Malyshev, V.A. Fedorov, G.A. Markov, Wear kinetics of coatings made by microarcing oxidation, Trenie & Iznos 5 (1984) 350–354.

*7* Influence of Plasma Electrolytic Oxidation of Cast Al-Si Alloys on Their Phase Composition and Abrasive Wear Resistance. Student, M., Pohrelyuk, I., Padgurskas, J., ...Kovalchuk, I., Kychma, A. CoatingsThis link is disabled., 2023, 13(3), 637. https://doi.org/10.3390/coatings13030637

*8* X. Yang, A. Ma, H. Liu, J. Jiang, Y. Li, J. Sun, Microstructure and corrosion resistance of yellow MAO coatings, Surface Engineering 35 (2019) 334–342.

*9* Mori, Y., Koshi, A., Jinsun Liao, J., Asoh, H., Sachiko, O., 2014. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes. Corrosion Science 88, 254–262.

*10* Nykyforchyn, H.M., Agarwala, V.S., Klapkiv, M.D., Posuvailo, V.M., 2008. Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment. Advanced Materials Research 38, 27–35.

*11* Pauporté, T., Finne, J., Kahn-Harari, A., Lincot, D., 2005. Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range. Surface and Coatings Technology 199, Iss. 2–3, 213–219.

*12* J.A. Curran, T.W. Clyne, Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 168.

*13* P. Huang, F. Wang, K.W. Xu, Y. Han, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5168.

*14* M. Shokouhfar, C. Dehghanian, A. Baradaran, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2617.

*15* S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, Lj. Zekovic, Electrochim. Acta 55 (2010) 3857

*16* L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, Electrochim. Acta 49 (2004) 2085.

*17* L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, N.L. Gurevina, V.A. Patalakha, A. Matthews, Thin Solid Films 516 (2007) 4604.

*18* G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 269.

*19* W.D. Brewer, R.K. Bird, T.A. Wallace, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 299.

*20* C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

*21* Z.Q. Yao, Yu. Ivanisenko, T. Diemant, A. Caron, A. Chuvilin, J.Z. Jiang, R.Z. Valiev, M. Qi, H.J. Fecht, Acta Biomater. 6 (2010) 2816.

*22* Hench L. L. Biomaterials : A Forecast for the Future / L. L. Hench // Biomaterials. – 1998. – V. 19. – P. 1419–1423.

*23* Rho, J. Y. – Kuhn-Spearing, L. – Zioupos, P. (1998): Mechanical Properties and the Hierarchical Structure of Bone. Chem Commun. Vol. 20, Num. 2, March 1998, pp. 92-102, http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1

*24* A. P. V. Colombo and A. C. R. Tanner, The Role of Bacterial Biofilms in Dental Caries and Periodontal and Peri-implant Diseases: A Historical Perspective," J Dent Res, vol. 98, no. 4, pp. 373–385, Apr. 2019

*25* H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, Morphology, composition and electrochemical properties of bioactive-TiO2/HA on CP-Ti and Ti6Al4V substrates fabricated by alkali treatment of hybrid plasma electrolytic oxidation process (estimation of porosity from EIS results), Surface and Coatings Technology, Volume 375, 2019, Pages 266-291, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.032.

*26* Azmat, A., Asrar, S., Channa, I.A., Ashfaq, J., Chandio, I.A., Chandio, A.D., Shar, M.A., AlSalhi, M.S., & Devanesan, S. (2023). Comparative study of biocompatible titanium alloys containing non-toxic elements for orthopedic implants. *Crystals*, 13(3), article number 467. doi: 10.3390/cryst13030467.

*27* 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 54 (2009) 397–425

*28* Zyman Z.Z. Calcium-phosphate biomaterials: study guide / Z.M. Z. Ziman. – Kharkiv: Karazin KhNU, 2018. – 288 p.

*29* Monika Furko, Katalin Balázsi, Csaba Balázsi. Calcium Phosphate Loaded Biopolymer Composites—A Comprehensive Review on the Most Recent Progress and Promising Trends // 2023, Coatings, № 2, p. 360 https://doi.org/10.3390/coatings13020360

*30* A. P. V. Colombo and A. C. R. Tanner, The Role of Bacterial Biofilms in Dental Caries and Periodontal and Peri-implant Diseases: A Historical Perspective," J Dent Res, vol. 98, no. 4, pp. 373–385, Apr. 2019

*31* Graphene oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance / A. Mazinani, M.J. Nine, R. Chiesa, G. Candiani, P. Tarsini, T.T. Tung, D. Losic // Materials & Design. – 2021. – 200, 109443. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109443

*32* Arash Fattah-alhosseini, Maryam Molaei, Navid Attarzadeh, Kazem Babaei, Faridreza Attarzadeh. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review, Ceramics International, Vol. 46 (13), 2020, pp. 20587-20607 https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206.

*33* O.V.Totosko, P.D.Stukhlyak, A.H.Mykytyshyn, V.V.Levytskyi. Investigation of electrospark hydraulic shock influence on adhesive-cohesion characteristics of epoxy coatings. Funct. Mater. 2020; 27 4: 760-766.doi:https://doi.org/10.15407/fm27.04.760

*34* Shu-Chuan Liao, Chia-Ti Chang, Chih-Ying Chen, Cheng-Hung Lee, Win-Li Lin. Functionalization of pure titanium MAO coatings by surface modifications for biomedical applications, Surface and Coatings Technology, Vol. 394, 2020, 125812. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125812.

*35* Numerical and experimental study of the mechanical response of diatom frustules / Topal Emre, Rajendran Hariskaran, Zgłobicka Izabela, Gluch Jürgen, Liao Zhongquan, Clausner André, Kurzydłowski Krzysztof Jan, Zschech Ehrenfried // Nanomaterials. Vol. 10 (5), 2020, 959. DOI 10.3390/nano10050959

*36* Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Tecnol. 2009. Vol. 203. P. 3410-3419.

*37* H.Y. Wang, R.F. Zhu, Y.P. Lu, G.Y. Xiao, X.C. Zhao, K. He, Y.F. Yuan, Y. Li, X. N. Ma, Preparation and properties of plasma electrolytic oxidation coating on sandblasted pure titanium by a combination treatment, Materials Science and Engineering C 42 (2014) 657–664

*38* B.S. Kang, Y.T. Sul, C.B. Johansson, S.J. Oh, H.J. Lee, T. Albrektsson, The effect of calcium ion concentration on the bone response to oxidized titanium implants, Clinical Oral Implants Research 23 (2012) 690–697.

*39* M.S. Wang, F.P. Lee, Y.D. Shen, C.H. Chen, K.L. Ou, S.F. Ou, Surface, biocompatible and hemocompatible properties of meta-amorphous titanium oxide film, International Journal of Applied Ceramic Technology 12 (2015) 341–350.

*Імбірович Н.Ю.,*
*доктор технічних наук, Луцький національний технічний університет*
ORCID: 0000-0001-8276-6349
*Повстяной О.Ю.,*
*доктор технічних наук, Луцький національний технічний університет,*
ORCID: 0000-0003-4440-7665
*Куржидловський К.Я.*
*доктор технічних наук, Білостоцький технічний університет,*
ORCID: 0000-0003-4440-7665
*Ткачук В.В.,*
*аспірант*
ORCID 0000-0002-6098-0413

# FORMATION OF POROUS COATINGS ON TITANIUM ALLOYS IN ALKALINE ELECTROLYTES SATURATED WITH PHOSPHATES AND BIO ADDITIVES

Environmentally friendly electrolytes have been developed to ensure the formation of coatings based on titanium alloys by plasma electrolytic processing, which contain phosphates in the form of sodium pyrophosphate (Na4P2O7) and sodium hexamethophosphate (Na6P6O18), calcium-containing components in the form of calcium hydroxide and hydroxylapatite, as well as a bio-additive in the form of diatomite in different concentrations. The study of the stage formation of PEO coatings is presented with the help of time dependences of the voltage change on the anode during the processing. The presented dependencies made it possible to establish the optimal ratio of Ia/Ik current density, under which uniform coatings are formed.

Through experimental studies, the end-to-end porosity of the synthesized PEO-coatings under different regimes was determined. It is shown that coatings formed in an electrolyte with phosphates are characterized by the maximum rate of such porosity (0.75%), while high water absorption is characteristic of coatings formed in an electrolyte with diatomite, which is 1.21% against 0.6 %. Such values satisfy the conditions of biocompatibility of materials.

***Keywords:*** *plasma-electrolyte oxidation; synthesis, biocompatibility, coating, porosity, thickness.*