

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

(повна найменування кафедри)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «МАГІСТР»
ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ
ТЕХНОЛОГІЇ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА
ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ З ВИСОКОЮ ПОРИСТІСТЮ
/ IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGICAL
PROCESS OF COATING TECHNOLOGY ON
TITANIUM ALLOYS WITH HIGH POROSITY

спеціальність 132 «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Матеріалознавство»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ПММЗ-21

**Приходько Олександр
Миколайович**

(підпис)

Керівник:

д.т.н., професор

Імбірович Наталія Юріївна

(підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«__» _____ 20__ р.

к.т.н., доцент

Гарант освітньої програми:

Мельничук Микола Дмитрович

(підпис)

Луцьк – 2025 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

ПІДПИС

Імбирович Н.Ю.

“ 6 ” листопада 2025 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Григорюк Олександр Михайлович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Підвищення технологічного процесу технології нанесення покриттів на титанових сплавах з високою пористістю
керівник роботи Імбирович Н.Ю., д.т.н., проф.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ ” 20 року №

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи « » 202 р.

3. Вихідні дані до роботи смаг та властивості сплаву ВТ6, розміри зразків, характеристики установки випалю-1

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Вступ. 2. Методика експериментальних досліджень. 3. Експериментальна частина. Рисунки. Список використаних джерел.

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

- Сл. 1 ф. А4 Титул роботи
- Сл. 2 ф. А4 Мета та завдання роботи
- Сл. 3 ф. А4 Актуальність, обґрунтування для виконання ОКП
- Сл. 4 ф. А4 Суть проекту ПЕО
- Сл. 5 ф. А4 Робочі режими синтезу покриттів
- Сл. 6 ф. А4 Мікроструктурний аналіз
- Сл. 8 ф. А4 Власності ПЕО покриттів
- Сл. 9 ф. А4 Пористість ПЕО покриттів
- Сл. 10 ф. А4 Рисунки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання
Н. контроль	Месковець Р. В., доц	05.11.25	06.12.25

ПІДПИС

7. Дата видачі завдання «06» листопада 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Огляд технічної літератури	20.10.2025	виконано
2.	Методика експериментальних досліджень	15.11.2025	виконано
3.	Експериментальна частина	06.12.2025	виконано

Здобувач вищої освіти

ПІДПИС

Виходько

Керівник кваліфікаційної роботи

ПІДПИС

Людська

АНОТАЦІЯ

Приходько О.М. Вдосконалення технологічного процесу технології нанесення покриттів на титанових сплавах з високою пористістю. Рукопис.

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

Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

У роботі досліджено структуру, товщину плазмоелектролітного оксидування на титановому сплаві та встановлено пористість отриманого покриття.

Магістерська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 44 сторінок, 18 рисунків, 2 таблиці та включає список з 21 літературні джерела. Графічна частина складається з 10 листів формату А4, представленого у додатку А.

Ключові слова: синтез, окислення, плазма, електроліт, титан, титановий сплав, оксидокераміка, властивості покриття, пористість.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		Приходько			Вдосконалення технологічного процесу технології нанесення покриттів на титанових сплавах з високою пористістю	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевірів</i>		Імбірович					3	44
<i>Н. контр.</i>		Мисковець				<i>ЛНТУ</i>		
<i>Затверд.</i>		Імбірович				<i>каф. матеріалознавства, гр. ПМмз - 21</i>		

ANNOTATION

Prykhodko O.M. Improvement of the technological process of coating technology on titanium alloys with high porosity. Manuscript.

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

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

The work investigates the structure, thickness of plasma electrolytic oxidation on a titanium alloy and establishes the porosity of the resulting coating.

The master's thesis consists of an explanatory note and appendices. The explanatory note contains 44 pages, 18 figures, 2 tables and includes a list of 21 literary sources. The graphic part consists of 10 A4 sheets, presented in addition A.

Keywords: synthesis, oxidation, plasma, electrolyte, titanium, titanium alloy, oxide ceramics, coating properties, porosity.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		4

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1. 1. Основні властивості титану.....	7
1. 2. Застосування титану і його сплавів.....	12
1. 3. Характеристика досліджуваних матеріалів.....	14
1. 4. Вплив електрофізичних параметрів та часу обробки на властивості синтезованих біоактивних покриттів на основі титану.....	15
1. 5. Характеристика процесу плазмоелектролітного оксидування.....	17
1. 6. Перспективність використання методу ПЕО.....	19
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	21
2. 1. Методика синтезу ПЕО.....	21
2. 2. Методика визначення електрофізичних параметрів синтезу.....	21
2. 3. Методика мікроструктурного аналізу.....	22
2. 4. Методика визначення мікротвердості та товщини ОКП.....	25
2. 5. Методика визначення пористості покриттів.....	25
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	28
3. 1. Дослідження мікротвердості.....	28
3. 2. Електрофізичні параметри синтезу.....	28
3. 3. Аналіз мікроструктури.....	30
3. 4. Дослідження товщини зразків.....	37
3.5. Визначення пористості покриттів.....	38
ВИСНОВОК.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	42
ДОДАТКИ	

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Останнім часом проблема імплантування набула широкого поширення. Основною вимогою до будь-якого імплантату є його надійність та здатність ефективно виконувати функції заміщення кісткової тканини. Для кращого приживлення імплантатів в організмі людини застосовують протези з високою пористістю. Саме підвищена пористість поверхні забезпечує міцніше зчеплення з кісткою, яка, як правило, проростає у пористі ділянки металу або, принаймні, добре до них прилягає та активно розвивається.

Обробка методом плазмоелектролітного оксидування (ПЕО) дає змогу формувати міцні, товсті, однорідні та високоадгезійні покриття на металевих основах. ПЕО належить до електрохімічних методів обробки поверхонь.

Більшість покриттів, отриманих методом ПЕО, є достатньо пористими та характеризуються високою зносо- і корозійною стійкістю, а також добрими фізико-механічними властивостями. Завдяки цьому вони широко застосовуються в машинобудуванні, авіабудуванні, імплантології, легкій та хімічній промисловості.

Під час виконання кваліфікаційної роботи магістра було використано інструменти штучного інтелекту для редагування та форматування тексту пояснювальної записки виключно як допоміжний засіб для пошуку ідей, уточнення формулювань та опрацювання літератури. Усі твердження, висновки та результати дослідження належать автору та ґрунтуються на власному аналізі, а отримані результати від генеративного ШІ були перевірені на достовірність та відповідність академічній доброчесності.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Основні властивості титану

Титан — хімічний елемент 4-ї групи періодичної системи Д. І. Менделєєва з атомним номером 22. Це метал сріблясто-білого кольору з температурою плавлення близько 1670 °С. Титан характеризується наявністю двох поліморфних модифікацій:

α -титан — низькотемпературна фаза з гексагональною щільноупакованою граткою, стабільна до 882 °С;

β -титан — високотемпературна фаза з об'ємноцентрованою кубічною граткою.

Щільність α -титану становить 4,5 г/см³, а β -титану — близько 4,3 г/см³ при температурі 900 °С.

До промислових марок технічного титану належать VT1-00 (99,53 % Ti) та VT1-0 (99,48 % Ti). Основними перевагами титану є мала щільність, висока питома міцність і корозійна стійкість. Водночас він має низький модуль пружності, майже вдвічі менший за модуль заліза, що обмежує його використання в жорстких конструкціях. До недоліків також належать погані антифрикційні властивості та складність механічної обробки різанням. Технічний титан широко застосовують у хімічній промисловості для виготовлення виробів, що працюють в агресивних середовищах.

Титанові сплави вирізняються низькою щільністю (~4,5 г/см³), високою корозійною стійкістю, відсутністю схильності до холодноламкості та здатністю зберігати механічні властивості за дуже низьких температур. Деякі сплави мають також підвищену жароміцність, хоча вона поступається жароміцним сталям.

За корозійною стійкістю в морській воді титанові сплави перевищують мідні сплави та добре працюють в агресивних середовищах. Разом з тим їм

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

властиві ті самі недоліки, що й чистому титану: високий коефіцієнт тертя, складність різання та порівняно низький модуль пружності.

За впливом на структуру легувальні елементи поділяють на α -стабілізатори (Al, Sn), які розширюють область існування α -фази та підвищують температуру поліморфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ і β -стабілізатори (Mo, V, Mn, Cr та ін.), що знижують температуру цього перетворення.

α -сплави (переважно леговані алюмінієм) мають відносно невисоку міцність при кімнатній температурі, але зберігають її за низьких і підвищених температур (400–500 °C). Термічному зміцненню вони не піддаються, відзначаються зниженою пластичністю та деформуються лише в гарячому стані. Такі сплави використовують у вигляді прокату, труб і дроту для роботи в діапазоні температур від криогенних до 450–500 °C (BT5, BT5-1) [1].

Псевдо- α -сплави складаються переважно з α -фази та містять 1–4 % β -фази, що підвищує їх технологічну пластичність. Сплави з невеликим вмістом алюмінію (OT4, OT4-1) допускають холодну деформацію, тоді як при підвищеному вмісті Al необхідна гаряча обробка. Легування Zr, Si, Mo, Nb і V (BT20) забезпечує цим сплавам найвищу жароміцність серед титанових сплавів.

Двофазні ($\alpha + \beta$) сплави, крім алюмінію, містять β -стабілізатори (Cr, Mo, Fe тощо), які знижують температуру поліморфного перетворення. Вони добре піддаються термічному зміцненню (гартування та старіння) і характеризуються високими механічними властивостями.

β -сплави мають структуру твердого розчину легувальних елементів у β -титані та містять значну кількість елементів, що стабілізують β -фазу (W, Cr, Fe, Mo та ін.). Через високу вартість і невисокі механічні характеристики такі сплави обмежено застосовуються в промисловості [2].

За технологією виготовлення титанові сплави поділяють на деформовані, ливарні та порошкові; у маркуванні ливарних сплавів використовується літера «Л».

Титан широко поширений у земній корі (близько 0,6 %), поступаючись за поширеністю лише алюмінію, залізу та магнію. Промислове виробництво

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

титану було освоєне лише у 40-х роках ХХ століття, а його стрімкий розвиток пов'язаний із прогресом авіа- та ракетобудування.

Механічні властивості титану істотно залежать від чистоти металу. Домішки впровадження (О, N, С, Н) значно знижують пластичність, особливо газу. Навіть незначний вміст водню, азоту чи кисню може призвести до крихкого руйнування матеріалу. Високочистий титан з мінімальним вмістом водню не схильний до холодноламкості й зберігає пластичність навіть за температур рідкого гелію [3].

Низький модуль пружності титану ($E \approx 112$ ГПа) ускладнює створення жорстких конструкцій і потребує збільшення товщини деталей. Висока корозійна стійкість титану зумовлена формуванням тонкої, міцної оксидної плівки товщиною 5–6 нм, яка захищає метал від дії навколишнього середовища.

Через високу хімічну активність розплавленого титану його виплавку, лиття та зварювання виконують у вакуумі або в атмосфері інертних газів. Робоча температура більшості титанових сплавів не перевищує 500–550 °С, оскільки при вищих температурах інтенсивно відбувається окиснення і газонасичення.

Титановий сплав ВТ5 (ВТ5Л) легований лише алюмінієм. Алюміній відноситься до найбільш поширених легуючих елементів в титанових сплавах. Це зумовлено наступними перевагами алюмінію перед рештою легуючих компонентів:

- а) алюміній широко поширений в природі, доступний та порівняно дешевий;
- б) густина алюмінію значно менша за густину титану, і тому введення алюмінію підвищує їх питому міцність;
- в) зі збільшенням вмісту алюмінію підвищується жароміцність та опір повзучості сплавів титану;
- г) алюміній підвищує модулі пружності;
- д) зі збільшенням вмісту алюмінію у сплавах зменшується їх схильність до водневої крихкості. Сплав ВТ5 відрізняється від технічного титану більшою

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

міцністю та жароміцністю. Водночас алюміній значно зменшує технологічну пластичність титану. Сплав ВТ5 можна деформувати в гарячому стані. Він непогано піддається куванню, прокатуванню, штампуванню. З нього виготовляють прутки, профілі, поковки. Однак, вважають за краще застосовувати такий сплав не в деформованому стані, а у вигляді фасонного лиття (у цьому випадку він маркується ВТ5Л). Сплав призначений для виготовлення деталей систем керування, внутрішнього набору фюзеляжу, зварних деталей та вузлів, які тривало працюють (більше 10 000 год.) при температурах до 400 °С» [2, 3].

Сплав ВТ5-1 належить до системи Ti-Al-Sn. Олово підвищує технологічні властивості сплавів титану з алюмінієм, сповільнює процес їхнього окислення, підвищує опір повзучості. Цей сплав, за характеристиками міцності відноситься до матеріалів середньої міцності, має задовільну межу витривалості, зберігає значну жароміцність до 450 °С. Порівняно зі сплавом ВТ5 сплав ВТ5-1 більш технологічний. З нього виготовляють всі види напівфабрикатів, які отримані обробкою тиском, у тому числі: листи, плити, поковки, штампування, профілі, труби та дріт. Сплав зварюється всіма видами зварювання, причому зварні з'єднання та основний метал майже рівномічні. Сплав термічно не зміцнюється. При застосуванні цього сплаву для роботи при криогенних температурах вміст домішок має бути мінімальним, так як вони ризводять до холоднокламкості. Сплав зі зниженим вмістом домішок позначають ВТ5-1кт. За кордоном сплав Ti-5Al-2,5Sn аналогічно застосовують у двох варіантах: для звичайного призначення та для роботи при криогенних температурах. У другому випадку також обмежують вміст домішок та позначають сплав як Ti-5Al-2,5Sn ELI.

Сплав ПТ-7М відноситься до малолегованих, маломіцних та високопластичних сплавів системи Ti-Al-Zr. Такий сплав достатньо легко піддається деформуванню не тільки за підвищених, але й кімнатної температури, що обумовлено невеликим вмістом у ньому алюмінію. Сплав виготовляють в основному у формі гарячепресованих, гарячекатаних та холоднодеформованих труб. Висока пластичність металу дозволяє отримувати

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

з нього особливо тонкостінні труби. Сплав ПТ-7М використовують в більшості з метою виготовлення різноманітного призначення трубопроводів, що працюють за кімнатної та підвищеної температурах в агресивних середовищах.

Сплав ОТ 4-0 характеризується невеликою міцністю та високою технологічністю. Марганець підвищує технологічність при гарячій обробці тиском. Цей сплав відноситься до псевдо- α -класу з невеликою кількістю β -фази. Термічно не зміцнюється. Основними напівфабрикатами є листи, стрічки, смуги, прутки, поковки, штампування. Добре деформується у гарячому та холодному станах, допускає штампування при кімнатній температурі; добре зварюється усіма видами зварювання. Та використовується в деталях, для виготовлення яких потрібна висока технологічність за холодного штампування.

Сплав ОТ4-1 належить до найбільш технологічних титанових сплавів. Він є маломіцним, малолегованим псевдо-сплавом системи Ti-Al-Mn, а також добре деформується в гарячому та холодному станах і призначений в основному для виготовлення листів, стрічок та смуг. З них отримують також плити, поковки, прутки, труби та профілі. Листове штампування деталей простої форми може проводитись у холодному стані; при штампуванні деталей складної форми потрібен підігрів до 500°C. Сплав добре зварюється всіма видами зварювання, причому міцність та пластичність зварного з'єднання практично однакові з основним металом. Сплав ОТ4-1 призначений для виготовлення деталей, що працюють до температури 350 ° С протягом не більше 2000 год і до 300 ° С - не більше 30000 год і що виготовляються із використанням зварювання, штампування та згинання. У відпаленому стані сплав ОТ4-1 застосовується для виготовлення деталей типу обшивок крила, закрилків, внутрішнього набору крила [4].

Основною метою легування титану є підвищення міцності, жароміцності та корозійної стійкості, що забезпечується введенням алюмінію, хрому, молібдену, ванадію, марганцю, олова та інших елементів [4].

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

1.2. Застосування титану і його сплавів

У наш час титан широко застосовується в ракетно-космічній техніці, суднобудуванні та транспортному машинобудуванні, де вирішальне значення мають його низька щільність у поєднанні з високою міцністю та корозійною стійкістю. З титанових сплавів виготовляють обшивку фюзеляжів і крил надзвукових літаків, панелі та шпангоути ракет, а також диски й лопатки турбін. Першою галуззю, що почала масово використовувати титан, стала авіаційна промисловість. Заміна алюмінієвих сплавів високоміцними титановими дала змогу створити літаки, здатні долати звуковий бар'єр, оскільки при надзвукових швидкостях температура поверхні планера перевищує допустимі межі жароміцності алюмінієвих і магнієвих сплавів.

Титанові сплави придатні для виготовлення планерів літальних апаратів зі швидкістю польоту до 4000 км/год. З титану виготовляють лонжерони, шпангоути та елементи шасі, що дозволяє зменшити їх масу приблизно на 40 % порівняно зі сталевими аналогами.

З початку розвитку ракетно-космічної техніки титанові сплави широко застосовуються в усіх провідних країнах світу. Сплав Ti-6Al-4V використовувався для виготовлення балонів високого тиску ракет «Титан», «Атлас», «Поларіс», космічного корабля «Аполлон», а також корпусів ракет-носіїв у США, Німеччині та Росії. Нині в авіаційній і ракетно-космічній галузях споживається до 75–80 % від загального обсягу виробництва титану.

Завдяки високій корозійній стійкості в морській воді, опору ерозії та кавітації титан і його сплави є практично ідеальними матеріалами для суднобудування та морських споруд. Передусім вони знайшли застосування в підводному флоті. Ще у 1980-х роках підводні човни США класу «Sea Wolf» оснащувалися вузлами з титанових сплавів. Після військових подій у Перській затоці було ухвалено рішення про широке використання титану під час будівництва надводних кораблів ВМС США. У Норвегії, США, Японії та Росії

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

проводяться роботи з використання титанових сплавів для морських платформ з видобутку нафти, газу та корисних копалин із дна Світового океану.

Висока стійкість титану до хлоровмісних окиснювальних середовищ зумовила його широке застосування в хімічній промисловості — у виробництві хрому, хлоратів, діоксиду хлору, лимонної кислоти, а також для виготовлення обладнання целюлозно-паперової промисловості. Титанове обладнання вирізняється тривалим строком служби та низькими витратами на обслуговування. Завдяки високій стійкості до хлоридного впливу титанові контейнери доцільно використовувати для захоронення радіоактивних відходів у спеціальних підземних сховищах.

Корозійна стійкість титанових сплавів у різних середовищах робить їх перспективними для харчової промисловості, оскільки на відміну від сталі вони не впливають на смак, запах і колір продуктів. Завдяки високій пластичності та в'язкості за низьких температур титанові сплави застосовують у холодильній і криогенній техніці.

У медицині титан широко використовується через повну біологічну сумісність з тканинами людського організму. Він не відторгається кістковою та м'язовою тканиною й легко з ними інтегрується. За біологічною інертністю титан перевершує більшість корозійностійких сталей. В ортопедичній хірургії його застосовують для виготовлення протезів суглобів, фіксаторів переломів, серцево-судинних клапанів, електронних стимуляторів, а також зубних імплантатів.

У США та інших країнах зведено монументальні споруди з титану. В Японії листовий титан широко використовують для зовнішньої обшивки дахів і елементів інтер'єру.

Анодним окисленням на поверхні титану можна формувати оксидні плівки різної товщини, що забезпечує різноманітне забарвлення — від синього до жовтого, рожевого, бірюзового та зеленого. Термічна обробка в атмосфері азоту або іонно-плазмове насичення дозволяють утворювати нітриди титану золотистих відтінків. Незважаючи на численні переваги, широке впровадження

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		13

титанових сплавів поки що стримується їх високою вартістю, зумовленою хімічною активністю титану та складністю його добування. Водночас удосконалення технологій виробництва й значні перспективи використання дозволяють стверджувати, що титанові сплави стануть одними з найважливіших конструкційних матеріалів найближчого майбутнього [5, 6].

1. 3. Характеристика досліджуваних матеріалів

Для дослідження матеріалу необхідно згати його склад, адже він задає властивості матеріалу.

В таблиці 1.1 представлено вплив термічної обробки на властивості сплаву ВТ 6.

Таблиця 1. 1 – Механічні властивості сплаву ВТ6 при T=20°C

σ_b (МПа)	δ (%)	Ψ (%)	КСУ (кДж/м ²)
900...1100	8...20	20...45	400
1100...1250	6	20	300
950...1100	10...13	35...60	400...800

На рисунку 1.1. представлено хімічний склад титанового сплаву ВТ 6.

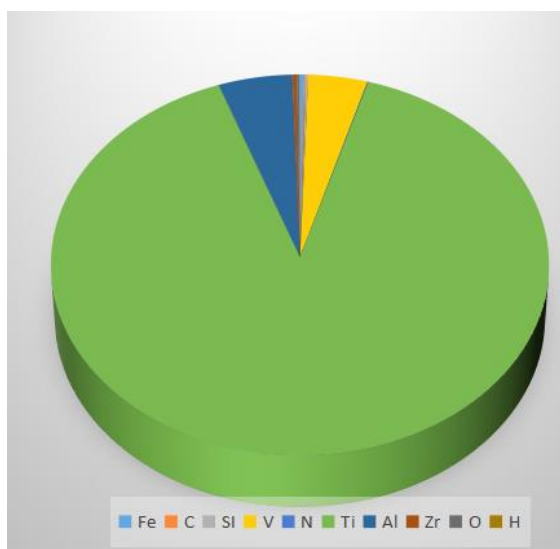


Рисунок 1. 1 – Хімічний склад сплаву ВТ6.

Вихідним матеріалом для подальших досліджень використано титановий сплав марки ВТ–6, який характеризується оптимальним поєднанням технологічних і механічних властивостей. Термічна обробка є основним засобом зміни структури титанових сплавів і досягнення комплексу механічних властивостей, необхідних

при експлуатації виробів. Забезпечуючи високу міцність при достатній пластичності і в'язкості, а також стабільність цих властивостей в процесі експлуатації, термічна обробка має не менше значення, ніж легування.

Основними видами термічної обробки титанових сплавів є відпал, гартування та старіння. Окрім цього, у практиці застосовуються термомеханічні методи обробки.

Залежно від температурного режиму відпал титанових сплавів може відбуватися з фазовими перетвореннями або без них. Наприклад, рекристалізаційний відпал, що проводиться нижче температури $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення, не супроводжується зміною фазового складу. Рекристалізаційний відпал титану та його сплавів сприяє зняттю або перерозподілу внутрішніх напружень, що може супроводжуватися зміною механічних властивостей матеріалу. Температура рекристалізації істотно залежить від легувальних елементів і газових домішок. Такі елементи, як хром, ванадій, залізо, марганець і олово, проявляють помітний вплив за вмісту не менше 3 %. Різниця в ефективності їх дії пояснюється особливостями хімічної взаємодії з титаном, відмінностями атомних радіусів і структурним станом сплавів.

Відпал є особливо ефективним для структурно нестабільних і деформованих титанових сплавів. Міцність двофазних $\alpha + \beta$ -сплавів у відпаленому стані не визначається простою сумою міцностей α - і β -фаз, а значною мірою залежить від гетерогенності структури. Найвищі показники міцності мають сплави з найбільш неоднорідною мікроструктурою, які містять приблизно рівні об'ємні частки α - та β -фаз, що зумовлено подрібненням зерен.

Застосування відпалу дозволяє підвищити пластичність, а також поліпшити технологічні властивості титанових сплавів [7].

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

1.4. Вплив електрофізичних параметрів та часу обробки на товщину та твердість синтезованих біоактивних оксидокерамічних покриттів на основі титанового сплаву

Процес здійснюється за схемою “анод–катод” в умовах поверхневих іскрових розрядів на оброблюваній поверхні (аноді) у результаті плазмохімічних реакцій, а управляти властивостями покриттів можна зміною складу електроліту і режимів синтезу (рисунок 1.2). Створені таким способом покриття мають близьку до кераміки полікристалічну структуру, відзначаються високими адгезією до основи, твердістю та корозійною стійкістю.

Процес формування покриття проходить в електричному полі, яке є джерелом енергії для плазмохімічних реакцій на робочому електроді. Збільшення анодного потенціалу поза фарадеївської ділянки призводить до пробію діелектричної або напівпровідникової плівки анода, яка формується при проходженні фарадеївської ділянки.



Рисунок 1. 2 – Загальний вигляд установки для ПЕО

Пробій здійснюється внаслідок інжекції електронів із валентної зони в зону провідності. У пробійному каналі сильно зростає температура, проходить дисоціація та іонізація електроліту і формується плазмовий згусток,

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

в якому реалізуються плазмохімічні реакції синтезу оксиду. Метою даної роботи було розробити технологічні середовища та режими синтезу біоактивних та біосумісних оксидокерамічних покриттів на основі сплаву ВТ6 та дослідити їх структуру та фізико-механічні властивості [4].

1. 5. Характеристика процесу плазмоелектролітного оксидування

Більшість покриттів, синтезованих методом ПЕО є достатньо пористими, характеризуються високою зносо-, корозієстійкістю і фізико-механічними властивостями, а отже, широко використовуються в таких галузях, як: машинобудування, авіабудування, імплантологія, легка та хімічна промисловість.

Останнім часом широкого розповсюдження набула проблема імплантування. Головна вимога до будь-якого імплантату – це надійність, здатність виконувати функції заміщення кісткової тканини. З метою кращого приживлення імплантатів з організмом людини використовують протези, які характеризуються високою пористістю. Саме підвищення пористості цієї поверхні дозволить міцніше зчепитись з кісткою яка як правило, проростає у пористі ділянки металу, або, принаймні, добре прилипає до них та ефективно розмножується.

Обробка методом ПЕО дозволяє створювати міцні, товсті, однорідні та високоадгезійні покриття на металевих основах. Плазмоелектролітне оксидування відноситься до електрохімічних методів обробки.

Об'єктом дослідження був титановий сплав ВТ-6, предметом дослідження – вимірювання товщини, мікротвердості та розрахунок оптимальних режимів синтезу для створення оксидокерамічних покриттів.

Термодинаміка процесу синтезу оксидокерамічного покриття. Пробій первинної плівки на вентильних металах (Al, Mg, Ti, Zr та інші) приводить до формування розрядних каналів, в яких відбуваються плазмоелектролітні

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

реакції формування оксидокерамічного покриття. В розрядному каналі температури речовин досягають 6000...8000 К. В такому випадку речовини можуть бути у вигляді атомів, молекул в газоподібному, а на периферії розрядного каналу, в рідкому та твердому станах. Всі процеси, які проходять у системі приводять її до рівноваги, яка характеризується зростанням ентропії та зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гібса).

Взаємодія титану з киснем в розрядному каналі може проходити через газоподібні та тверді (рідкі) фази Ti, TiO, TiO₂ [5]. Для відбору надлишку тепла в технологічному процесі використовували охолодження електроліту [6].

Корозійна стійкість титанового сплаву та його оксидокерамічного покриття.

Під час експлуатації анодованих титанових сплавів у корозійно-агресивних середовищах на окремих ділянках покриття можуть формуватися вузькі канали з підвищеною іонною провідністю [7]. Такі дефекти стають осередками локальної корозії сплаву [8, 9], оскільки активні аніони, зокрема іони хлору та молекули води, проникають через анодну плівку і взаємодіють з металеву основою.

Плазмоелектролітні покриття загалом є хімічно інертними, однак за наявності пор, що утворюються внаслідок іскрових розрядів, також можливе корозійне руйнування металу або сплаву. Це призводить до зниження функціональних характеристик покриття та скорочення терміну служби виробів.

У зв'язку з цим було досліджено корозійну тривкість плазмоелектрохімічних оксидокерамічних покриттів (ОКП) на цирконієвих і титанових сплавах у різних агресивних середовищах. За вимірними значеннями струмів корозії оцінювали швидкість корозійних процесів у сплавах.

Відомо, що висока корозійна стійкість титану зумовлена утворенням тонкої захисної плівки діоксиду титану (TiO₂). Проте в складних умовах

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

експлуатації та за дії особливо агресивних середовищ така плівка через малу товщину та недостатню твердість не забезпечує належного антикорозійного захисту.

Титановий сплав ВТ6 є корозійно нестійким у середовищі 10 % HCl, що проявляється від'ємним потенціалом корозії (-4,3 В). Натомість для зразків зі сформованим оксидокерамічним покриттям потенціал корозії набуває додатних значень. При цьому струм корозії сплаву з покриттям зменшується приблизно на порядок, що свідчить про значне зниження швидкості корозії. Найвищі захисні властивості продемонструвало оксидокерамічне покриття, отримане в електроліті складу 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла [10].

1.6. Перспективність використання методу плазмоелектролітного оксидування

Застосування плазмоелектролітного оксидування (PEO) для формування каталітично активних систем є перспективним напрямом сучасних досліджень. Водночас процеси формування покриттів, модифікованих каталітично активними компонентами, а також їх склад, структура та властивості залишаються недостатньо вивченими.

Останніми роками опубліковано значну кількість робіт, присвячених оксидуванню алюмінію та титану в цирконіє- і церієвмісних електролітах з метою отримання каталітично активних шарів. Проте такі матеріали часто характеризуються низьким вмістом активних компонентів і потребують високих температур для конверсії монооксиду карбону. Водночас важливою вимогою до носіїв каталізаторів є термічна стабільність, що зумовлює доцільність формування на поверхні титанових сплавів оксиду титану(IV) в модифікації анатаз, який може утворюватися в процесі оксидування.

Таким чином, дослідження, спрямовані на створення оксидних покриттів, стабільних у широкому температурному інтервалі та здатних проявляти каталітичні властивості, мають значний науковий і практичний потенціал.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

Склад електролітів для плазмоелектролітного оксидування може істотно змінюватися залежно від типу покриття. Вибір реагентів дозволяє регулювати швидкість росту оксидного шару та модифікувати його хімічний склад, надаючи покриттям додаткові функціональні властивості, зокрема самозмащення, біоцидну дію тощо.

Завдяки високій щільності сформованого покриття геометричні розміри анодованих деталей практично не змінюються, що дає змогу наносити покриття на повністю оброблені вироби без виконання додаткових фінішних операцій. У процесі РЕО формується м'який зовнішній шар товщиною близько 15 %, який може бути видалений поліруванням або шліфуванням. Після цього залишається надтвердий керамічний шар з мікротвердістю до 2000 HV [11].

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		20

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика синтезу ПЕО

Процес нанесення покриття на зразок включав у себе такі операції: знежирення зразка; дробоструменеву обробку; напилення зразків; контроль якості напилення; шліфування зразків. Разом з тим, для нанесення корозійностійкого захисного покриття на деталях конструкційного призначення широко використовують метод плазмоелектролітного оксидування (ПЕО), який є одним із найсучасніших і перспективних методів отримання на поверхні металів і сплавів захисних шарів, що володіють комплексом важливих характеристик: зокрема, властивості отриманих покриттів визначаються складом електроліту і режимами процесу ПЕО. Так, для здійснення спрямованого синтезу поверхневих шарів заданого складу на металах і сплавах у режимі плазмового електролітичного оксидування при виборі складу електроліту і режимів оксидування необхідно керуватися низкою тез, і в т.ч. враховувати можливість зміни форм перебування аніонних комплексів у розчині залежно від величини рН (як в об'ємі електроліту, так і в локальній області приелектродного простору) [12].

2.2. Методика визначення електрофізичних параметрів синтезу

Основними електрофізичними параметрами процесу є анодна напруга U_a , катодна напруга U_k , густини катодного і анодного струмів I_k та I_a , тривалість імпульсів і їх частота та тривалість процесу (τ , u хв) [13].

Для нанесення оксидокерамічного покриття (ОКП) задаються режими, до яких відносять густину струму на аноді та катоді й анодну і катодну напруги. Спочатку визначається площа поверхні, що підлягає

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

оксидуванню, і, залежно від необхідної товщини покриття, встановлюється час проходження відповідного процесу [14]. Під час синтезу потрібно уважно спостерігати за поведінкою зразка, адже перші 5...10 хвилин є одними з найважливіших етапів. Під час нього відбувається так званий «пробій» оксидної плівки металу. Після проведення синтезу зразок промивають дистильованою водою. Робити це потрібно обережно, щоб не пошкодити покриття.

2.3. Методика мікроструктурного аналізу

Наступним етапом дослідження є мікроскопічний аналіз. Мікроскопічний аналіз (мікроаналіз) металів і сплавів полягає в дослідженні будови (мікроструктури) металу за допомогою оптичного (при збільшенні від 50 до 1500 разів) або електронного (при збільшенні до 100000 разів) мікроскопа. Між мікроструктурою металів та їх властивостями існує чіткий зв'язок.

Мікроаналіз дозволяє визначити форму і розміри окремих зерен і фаз, а також їх вміст, відносне розташування, виявити наявність у металі включень, мікродфектів і судити про властивості металів і сплавів, про попередню обробку цих матеріалів (лиття, деформування, термічна обробка). Мікроаналізу піддають спеціально підготовлені зразки, які називають мікрошліфами (рисунок 2. 1).

Мікрошліфи готують у такий спосіб. Місце вирізання зразка вибирають залежно від задач дослідження (у ряді випадків порядок і місце вирізання строго регламентуються Держстандартами). У випадку з'ясування причин руйнації деталей під час експлуатації зразки вирізають поблизу місця руйнації ножівкою, фрезою, різцем, алмазними, вулканітовими кругами або електроіскровим методом. При вирізанні і наступному шліфуванні зразка неприпустиме значне нагрівання (вище 150 °С), тому що воно може викликати суттєві структурні зміни металу.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

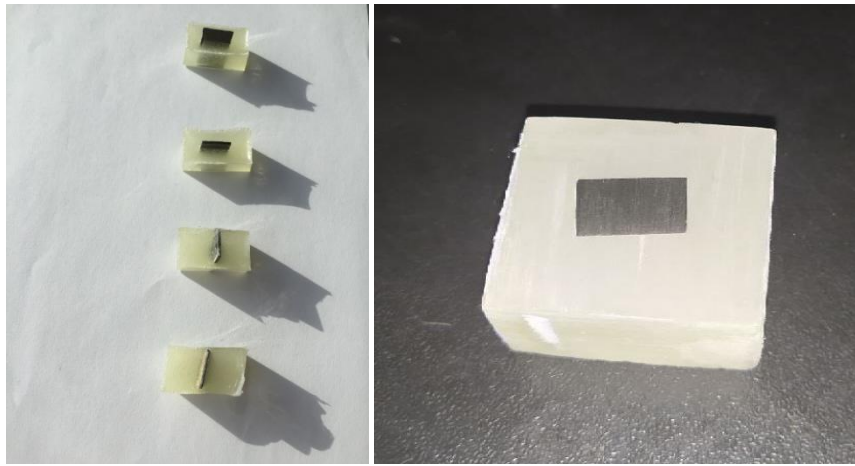


Рисунок 2. 1 – Зразки мікрошліфів залитих епоксидною смолою

Зазвичай зразки мають форму циліндра або чотиригранника з лінійними розмірами 10...20 мм. У випадку, коли розміри мікрошліфів малі (дріт, тонкий лист, дрібні деталі), останні закріплюють у спеціальних затискачах (струбцинах) або заливають в оправки такими матеріалами як сплав Вуда (50 % Ві, 25 % Рь, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd) з температурою плавлення 68 °С, епоксидні або акрилові смоли, пластмаси (рисунок 2.2).

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2. 2 – Загальний вигляд мікроскопа МИМ - 10

Поверхню зразка роблять плоскою і шліфують вручну або на верстатах наждачним папером різної зернистості (різних номерів): спочатку, для чорнового шліфування, беруть більш грубий папір (номери 12...6), а потім, для чистового, заключного шліфування – папір номерів 5...3 (номер визначає приблизний розмір абразивних зерен в сотих частках міліметра).

Якщо шліфування ведуть вручну, шліфувальний папір кладуть на рівну плоску поверхню (наприклад, на товсте скло) і зразок переміщують по ньому в одному напрямі, перпендикулярному до слідів (рисок), що залишилися після попередньої обробки до повного зникнення цих слідів. Після



Змн.	Арк.	№ докум.

0.00 ПЗ

Арк.

24

шліфування залишки абразиву змивають водою з поверхні шліфа. Потім для видалення дрібних рисок, що залишилися після шліфування найдрібнішою шкуркою, зразок полірують. Мікрошліф промивають водою, потім спиртом, просушують стиснутим повітрям або фільтрувальним папером.

Для огляду отриманої мікроструктури використовувався оптичний мікроскоп МИМ–10 (рисунок 2.3). Він складається з таких основних систем: оптичної, освітлювальної з фотографічною апаратурою і механічної. Оптична система мікроскопа включає об'єктив і окуляр, від яких залежить збільшення мікроскопа, і ряд допоміжних елементів (призми, дзеркала, лінзи й ін.). Об'єктив, що є складним сполученням лінз, дає дійсне збільшене

Рисунок 2. 3 – Мікротвердомір збільшене
NOVOTEST TC – МКВ 1
обернене

зображення мікроструктури мікрошліфа. Окуляр складається з декількох лінз і призначений для збільшення зображення, отриманого об'єктивом, і перетворення його з оберненого в пряме. Збільшення мікроскопа визначається добутком збільшення окуляра на збільшення об'єктива. В освітлювальну систему мікроскопа входять джерело світла, серія лінз, світлофільтрів і діафрагм. Джерелом світла є електрична лампа (17 В), що включається в мережу через понижувальний трансформатор [15].

2.4. Методика визначення мікротвердості та товщини ОКП

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

Після огляду мікроструктури можна приступати до її аналізу. В нашому експерименті ми вимірювали твердість і товщину ОКП. Дослідження проводили на твердомірі Мікро Віккерса NOVOTEST TC – МКВ 1 (рисунок 2.4).

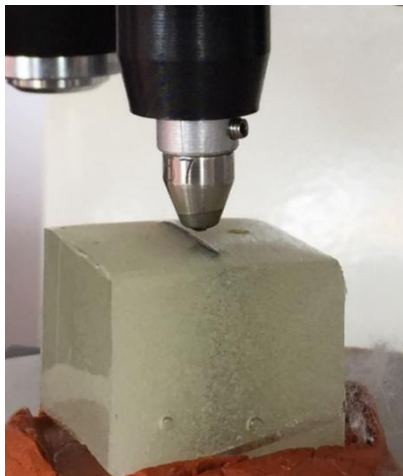


Рисунок 2. 4 – Голівка мікротвердоміра з алмазним наконечником на кінці

Принцип дії пристрою полягає у визначення твердості за величиною відбитка, залишеного алмазним наконечником (індентором) (рис.2.4) у формі чотирикутної піраміди, яка втискується у поверхню під дією навантаження, прикладеного протягом певного часу. Твердість обчислюється як відношення зусилля, прикладеного до наконечника, до площі похилої поверхні відбитка; одиницею твердості служить МПа.

Твердість, визначена за цим методом, позначається HV. На поверхні зразка залишається квадратний відбиток, діагоналі якого d_1 та d_2 використовуються для розрахунків середнього арифметичного значення.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

При цьому різниця діагоналей відбитка не повинна перевищувати 2% від меншої з них. Вимірювання діагоналей завдовжки до 0,2 мм повинно проводитись з похибкою не більшою за $\pm 0,001$ мм і для

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

діагоналей довших за 0,2 мм — з похибкою не більшою за $\pm 0,5\%$. Випробування проводять за кімнатної температури у межах від 10...35°C.

Товщина зразка повинна бути для сталевих виробів не меншою за 1,2 від середньої довжини діагоналі відбитка, для кольорових металів — не меншою за 1,5 від довжини діагоналі відбитка. Відстань від центра відбитка до пружка зразка має бути не меншою за 2,5 середньої довжини діагоналі відбитка для сталі, мідних сплавів і не меншою за 3 довжини діагоналі для легких металів та сплавів. Відстань між центрами сусідніх відбитків має бути не менше ніж втричі більшою за середні довжини діагоналей відбитків для сталей, мідних сплавів і не менше довжини шести діагоналей для легких сплавів [16].

2.5. Методика визначення пористості покриттів

Пористість покриттів визначається як відношення об'єму пустот до загального об'єму покриття. Для оцінювання об'єму цих пустот використовується метод, запропонований Смолдерсом і Франкеном [17], який ґрунтується на проведенні двох серій зважувань після взаємодії поверхні з двома розчинниками, що мають різні фізичні властивості гідрофільні та гідрофобні. Для забезпечення сталості загального об'єму системи «мембрана–розчинник» автори методу запропонували застосування пікнометра.

Метод спирається на два ключові припущення. По-перше, розчинник, який має вищу спорідненість до мембрани, повністю проникає та заповнює внутрішній об'єм пор (змочувальний розчинник), тоді як розчинник із меншою спорідненістю не проникає в пори (незмочувальний розчинник). По-друге, під час контакту розчинника з матеріалом не відбувається зміни об'єму, тобто відсутні явища набухання. За цих умов різниця мас, визначена в результаті зважувань після контакту з кожним із розчинників, відповідає масі розчинника, що заповнив пори, а отже їх об'єму. Знаючи загальний об'єм матеріалу, можна розрахувати пористість покриття.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Первинно цей підхід був розроблений для визначення пористості плоских поверхонь. У межах методу пористість розглядається як частка порожнин відносно загального об'єму покриття.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						28
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Дослідження мікротвердості

Захисні покриття синтезували на установці ІМПЕЛОМ–1 (рисунок 3.1). Зразки поміщали в ванну з лужним електролітом, виготовленим на основі дистильованої води, який містив кальціє- та нарієвмісні компоненти. Досліджуваний зразок слугував анодом, а електролітна ванна – катодом

Процес ПЕО проходив в електроліті такого складу: 5 г/л КОН + 5 г/л рідкого скла, а решта вода. Густину струму приймали як $i = 20 \text{ А/дм}^2$ для двох зразків та $i = 10 \text{ А/дм}^2$ ще для двох зразків.

Результатом дослідження стало, що титановий сплав ВТ–6, зразок №5 показав найвищі показники твердості при обох видах навантаження. Цей зразок синтезувався при такому режимі:

- склад електроліту – 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с. + 0,5 г/л Са (ОН)₂ + 0,5 г/л Na₆P₆O₁₈;
- час синтезу – 120 хв.;
- густина струмів – 10/10

3. 2. Електрофізичні параметри синтезу

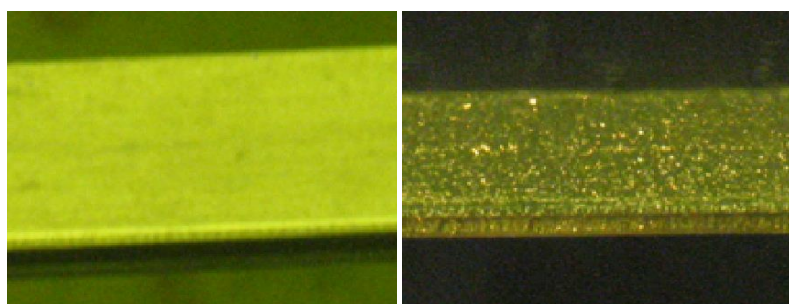
У експерименті, що був проведений використовувалося 4 різних режими синтезу. (таблиця 3.1) За результатами досліджень у яких співвідношення густини струмів дорівнює 10/10 видно, що збільшення часу синтезу сприяє збільшенню товщини покриття, але зменшенню його міцності.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

Таблиця 3. 1 – Дані про сплав, режими та результати досліджень

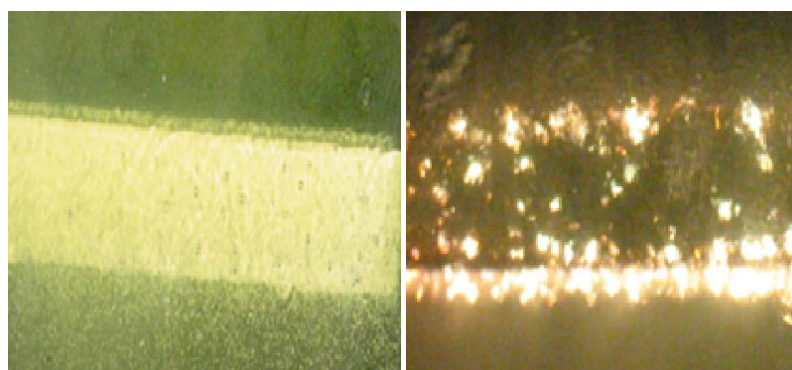
п/п	Марка сплаву	$\frac{I_a}{I_k}$, А/дм ²	τ , хв	t, мкм	HV, кгс/мм ²
1.	ВТ6	10/10	60	2	96
2.		10/10	120	3	83
3.		20/20	60	1,7	81
4.		20/20	120	4	66

При проведенні синтезу можна виділити 4 основних етапи. На першому (рисунок 3. 1 (а)) візуально зразок не проявляє себе ніяк, починається процес пробою, цей етап триває 5...10 хвилин. На другому етапі (рисунок 3. 1 (б)) закінчується «пробій» оксидної плівки та поява перших іскор.



а

б



в

г

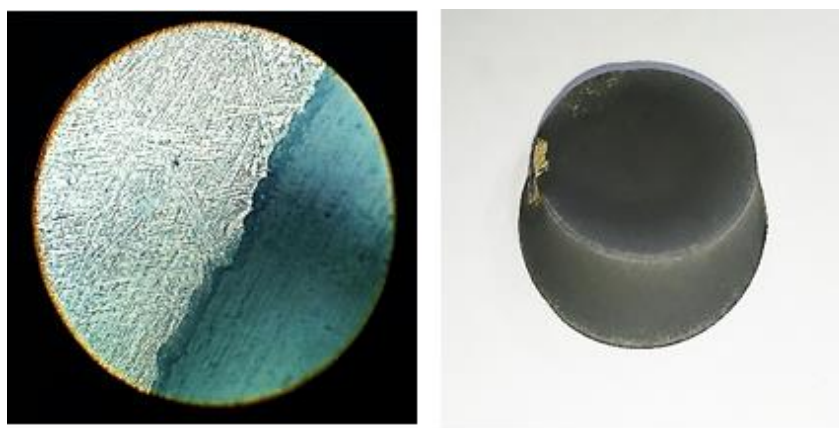
Рисунок 3. 1 – Вигляд зразка:

а – початок синтезу, б – перші іскри, в – середина синтезу, г – кінець синтезу

Третій етап (рисунок 3. 1 (в)) характеризується оплавленням поверхні металу та взаємодії її з електролітом – це основний етап утворення покриття. Він триває 80 % тривалості всього синтезу. На четвертому етапі (рисунок 3.1 (г)) іскри, що залишилися починають збільшуватися і процес оплавлення вже не проявляє себе так сильно.

3.3. Аналіз мікроструктури

На рисунку 3. 2 зображено зразок обробленого титану при вигляді зверху та під мікроскопом. На рисунку 3.2 (а) видно нерівномірність товщини покриття.



а

б

Рисунок 3. 2 – Оброблені зразки титану

а – під мікроскопом, x140;

б – ззовні

В такому випадку речовини можуть бути у вигляді атомів, молекул в газоподібному, а на периферії розрядного каналу, в рідкому та твердому станах. Це призводить до взаємодії меж титану з електролітом, так званого «оплавлення». Через це і утворюється «хвилястість» покриття.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

Для виявлення структури металу шліф після полірування слід піддати травленню спеціальним реактивом, ми використовували плавикову кислоту. На протравленому мікрошліфі під мікроскопом виявляються границі, величина і форма зерен, наявність, розташування і співвідношення ви сплавах структурних складових (рисунок 3. 3).

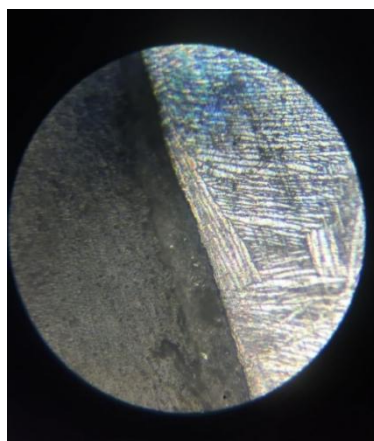


Рисунок 3. 3 – Мікроструктура зразка титану після травлення

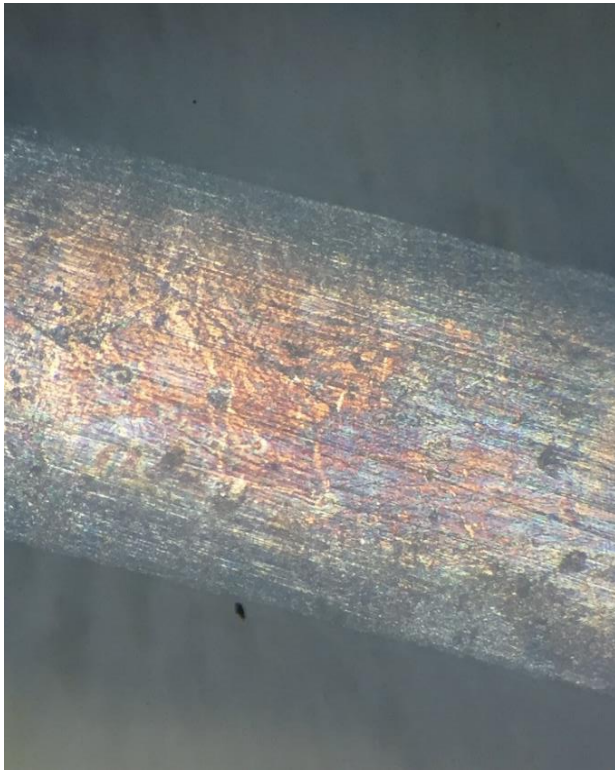
На рисунках 3.4 – 3.9 представлені мікроструктури сплаву ВТ 6 з оксидокерамічним покриттям за різних збільшень та синтезований за різних режимів.



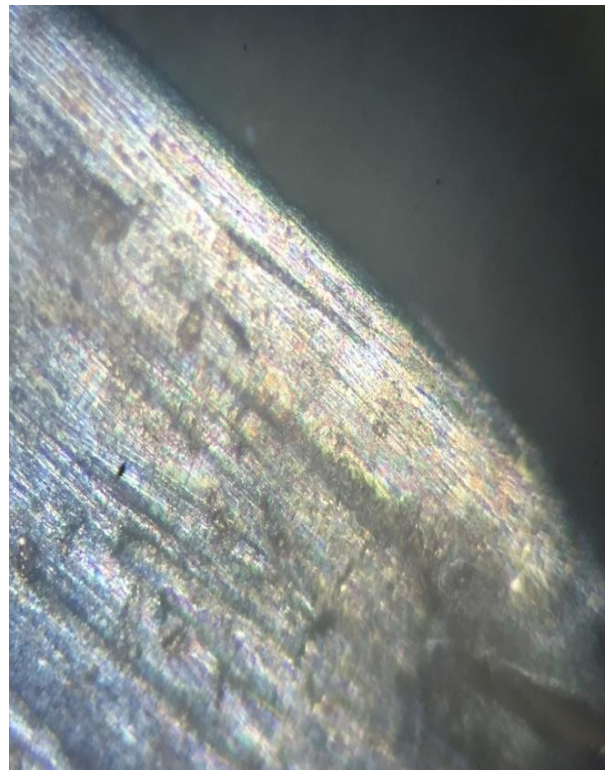
Рисунок 3. 4 Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №3:

а – $\times 50$; б – $\times 100$

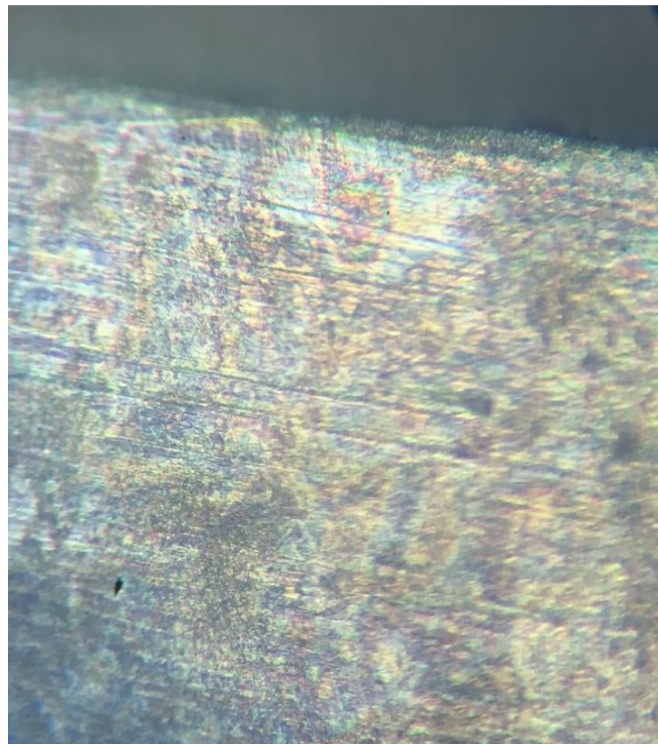
Змн.	Арк.	№



а



б



в

Рисунок 3.5 Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №4:

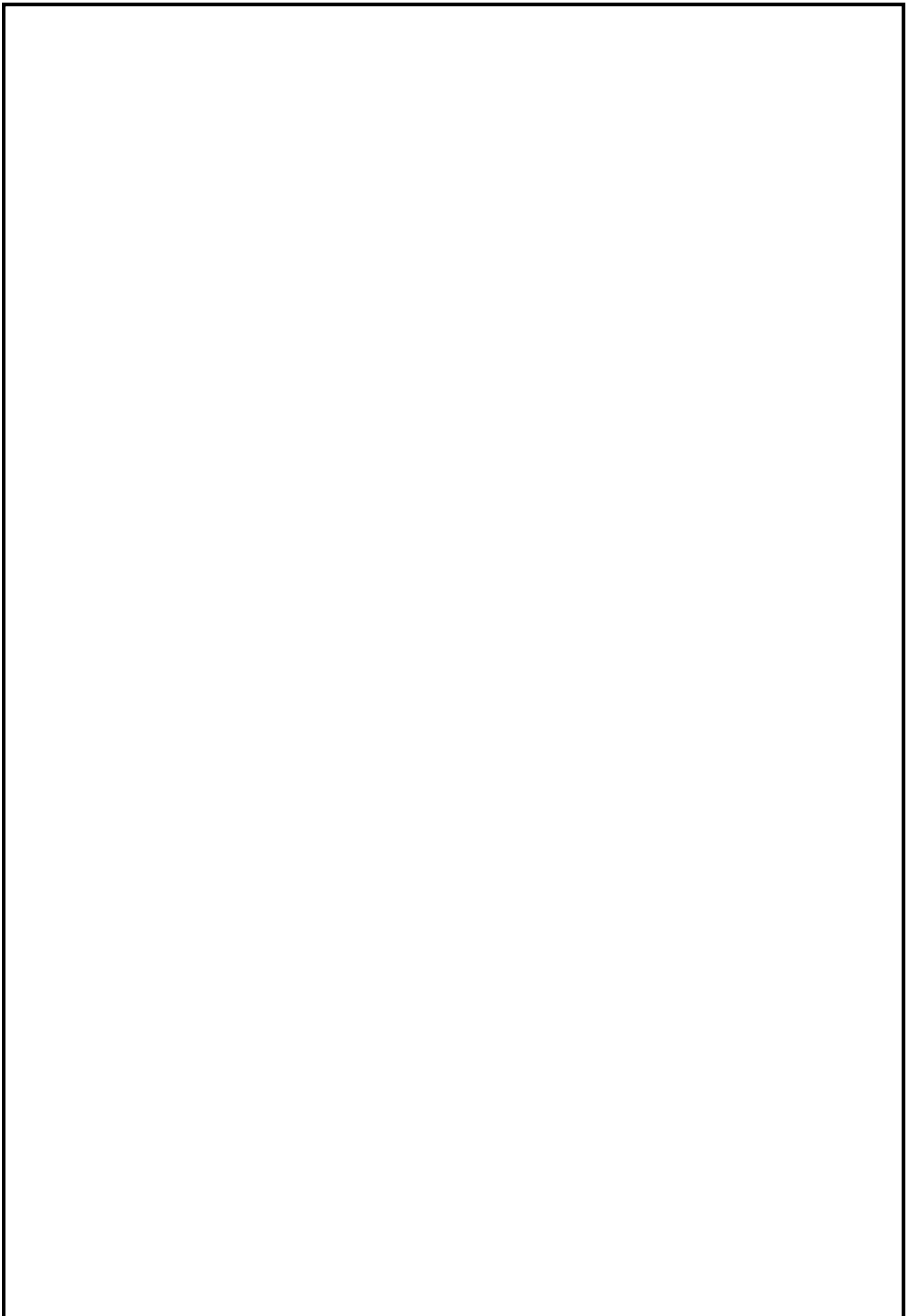
а – $\times 50$; б – $\times 100$; в – $\times 200$

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

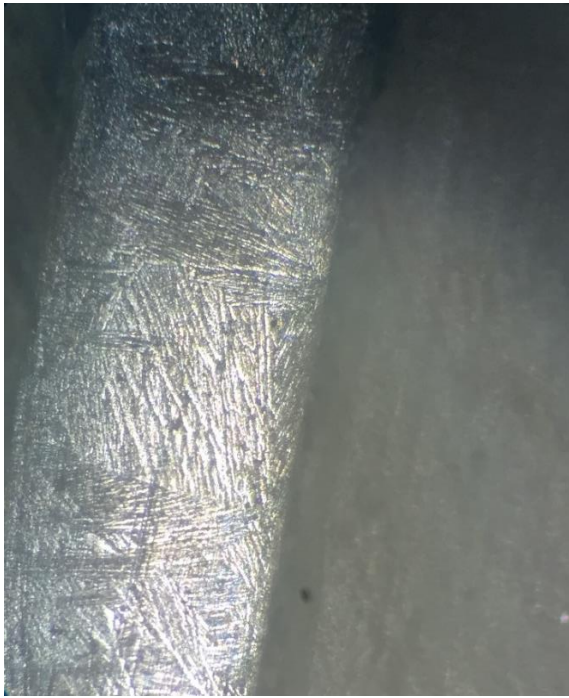
MP 2125.00.00 ПЗ

Арк.

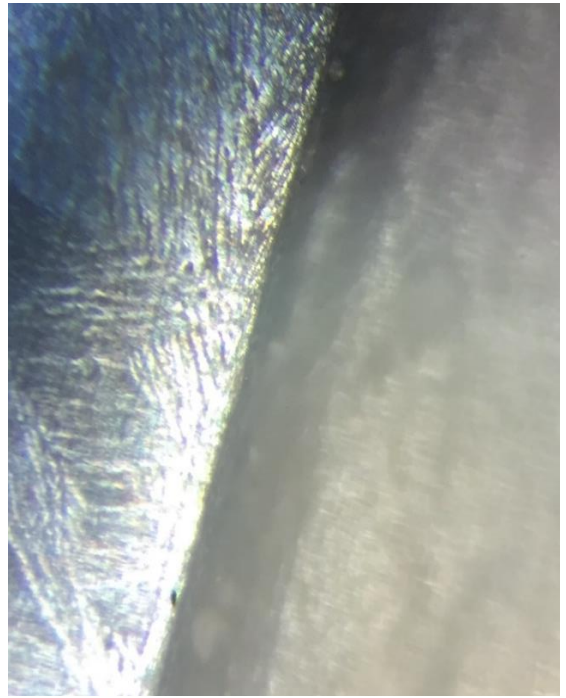
33



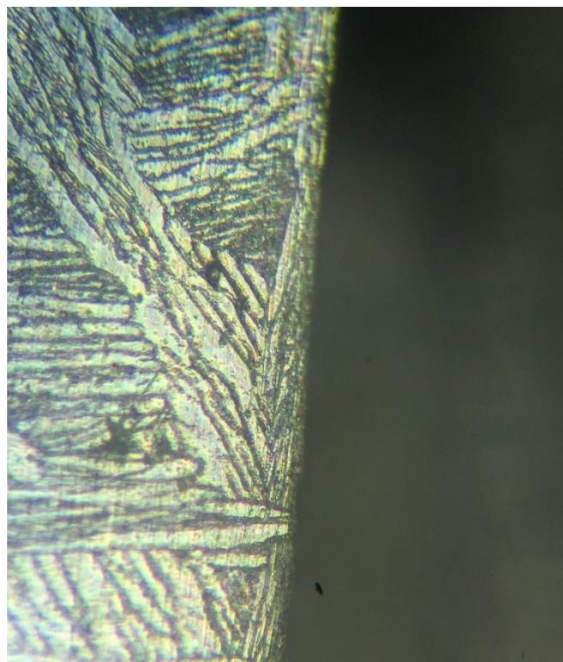
					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		34



а



б



в

Рисунок 3. 6 – Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №2:

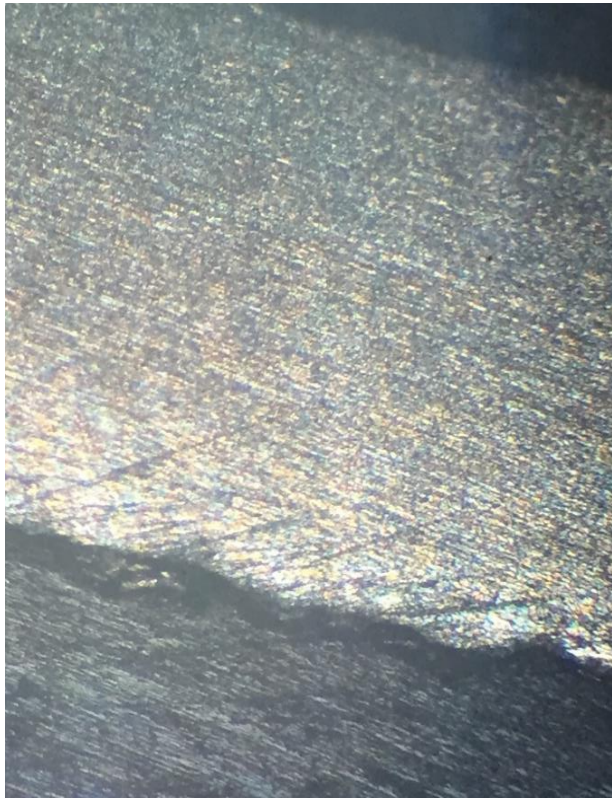
а – $\times 50$; б – $\times 100$; в – $\times 200$

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

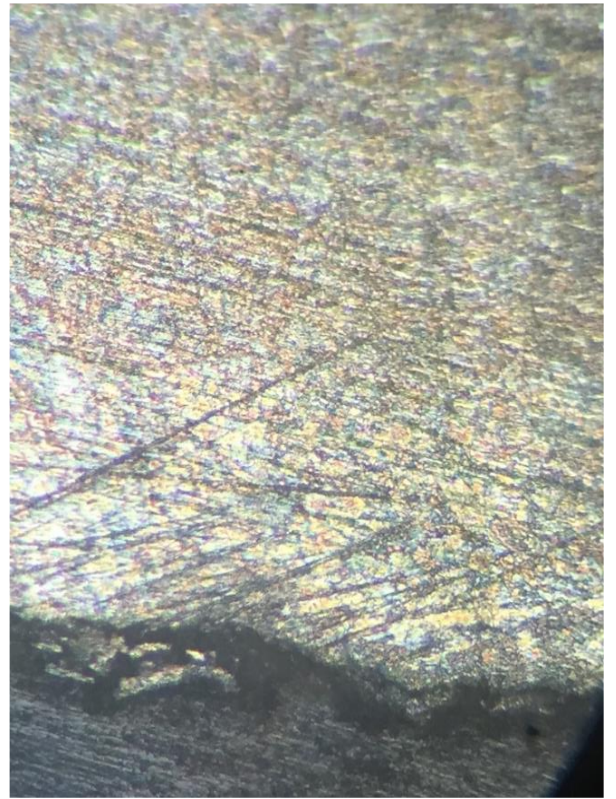
MP 2125.00.00 ПЗ

Арк.

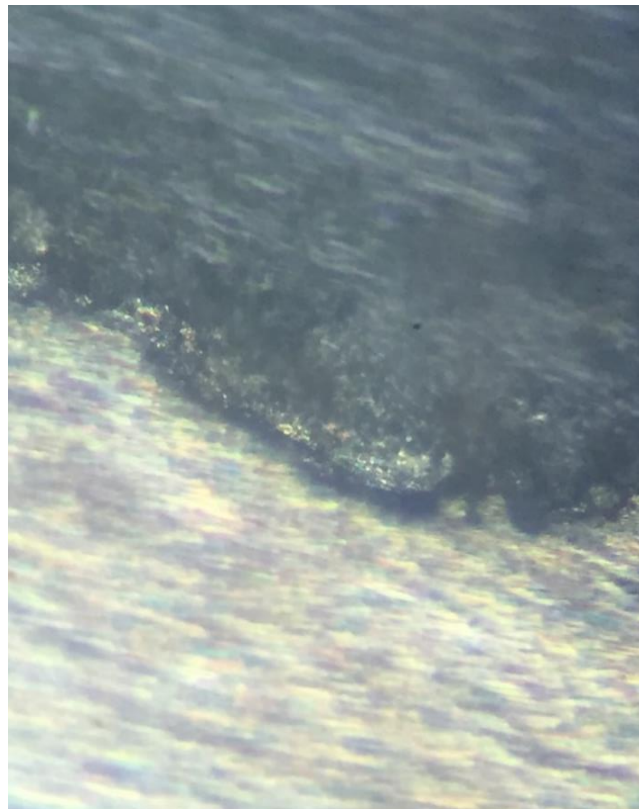
35



а



б



в

Рисунок 3. 7 – Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №5:

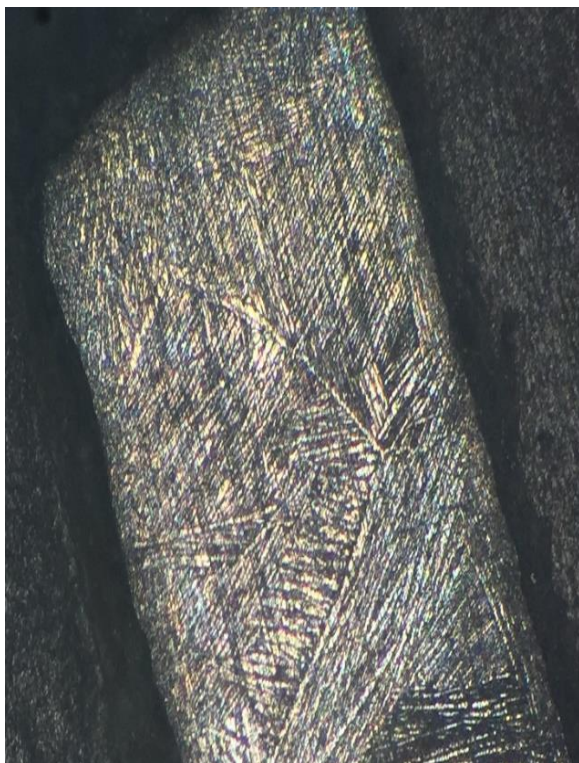
а – $\times 50$; б – $\times 100$; в – $\times 200$

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

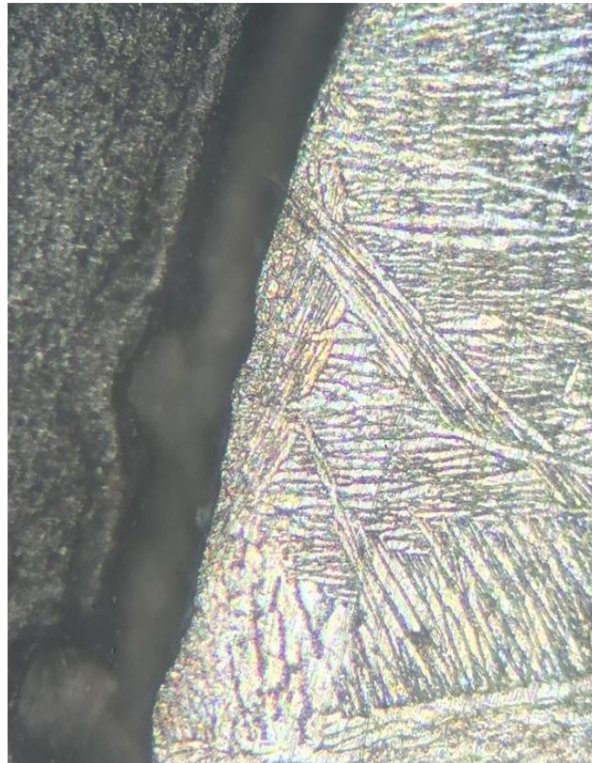
MP 2125.00.00 ПЗ

Арк.

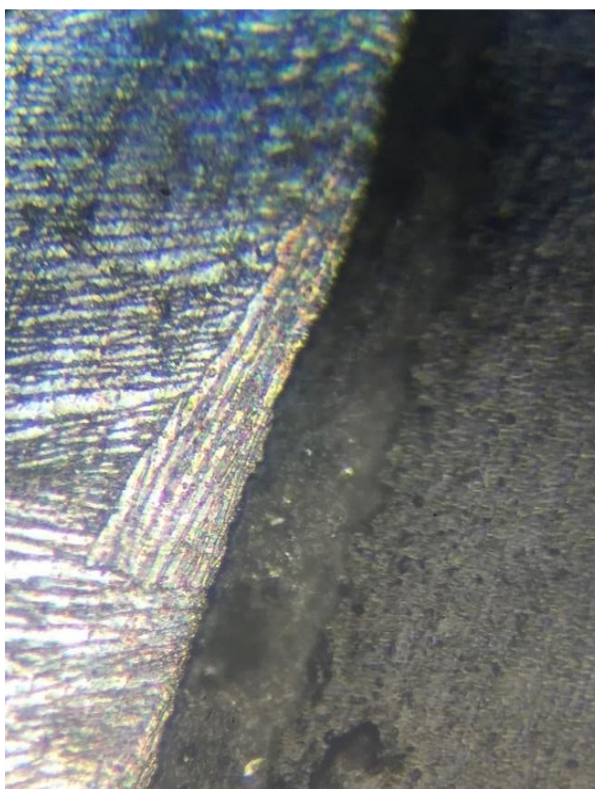
36



а



б



в

Рисунок 3. 8 – Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №6:

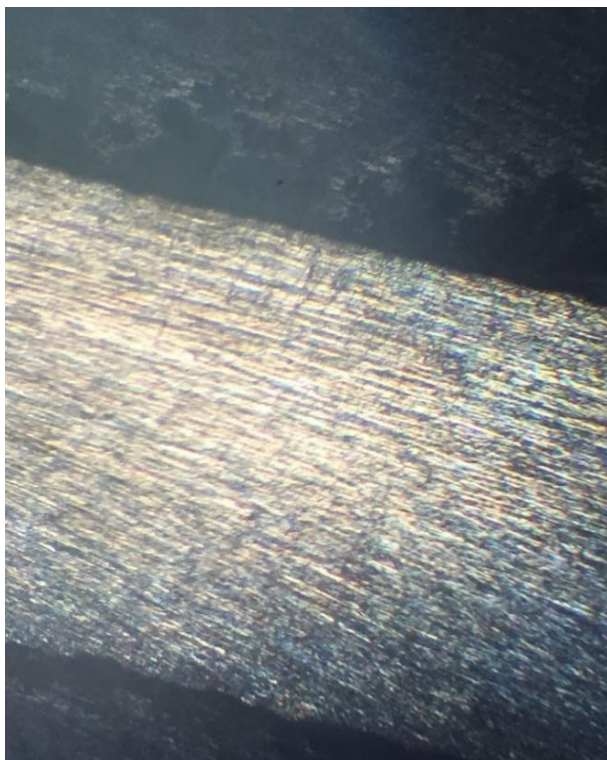
а – $\times 50$; б – $\times 100$; в – $\times 200$

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

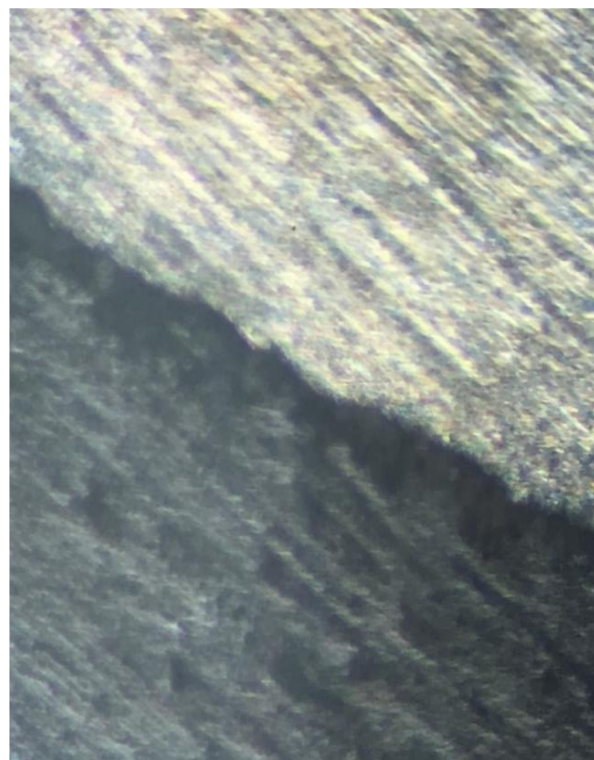
MP 2125.00.00 ПЗ

Арк.

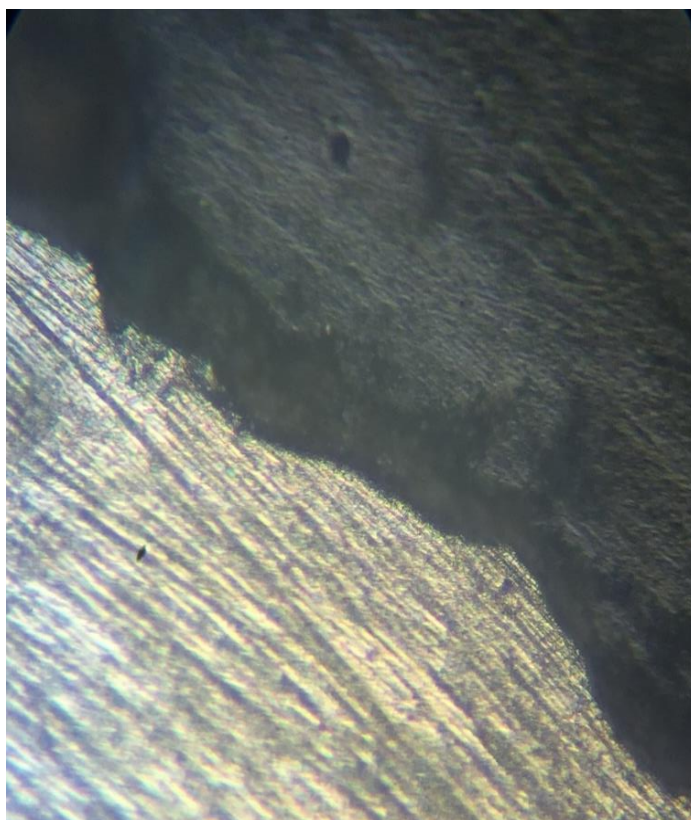
37



а



б



в

Рисунок 3. 9 – Мікроструктури ОКП сплаву ВТ - 6 зразок №1:

а – $\times 50$; б – $\times 100$; в – $\times 200$

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP 2125.00.00 ПЗ

Арк.

38

3. 4. Дослідження товщини зразків

При дослідженні товщини покриття титанових сплавів високий результат показав зразок №2 сплаву ВТ - 6 з наступним режимом синтезу:

- склад електроліту – 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с.
- час синтезу – 120 хв.;
- густина струмів – 20/20 А/дм² (рисунок 3.10).

При дослідженні товщини ділянка покриття обиралася в залежності від якості. Ідеальним вважається зразок в у якому покриття добре розглядається, не є занадто хвилястим, не має інших включень таких як повітряні раковини чи тріщини. На кожному зразку товщина вимірювалася декілька разів для більш достовірного результату.

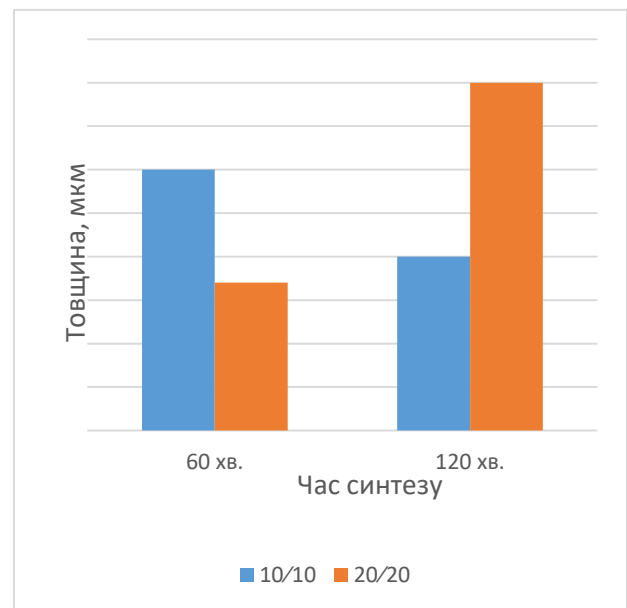
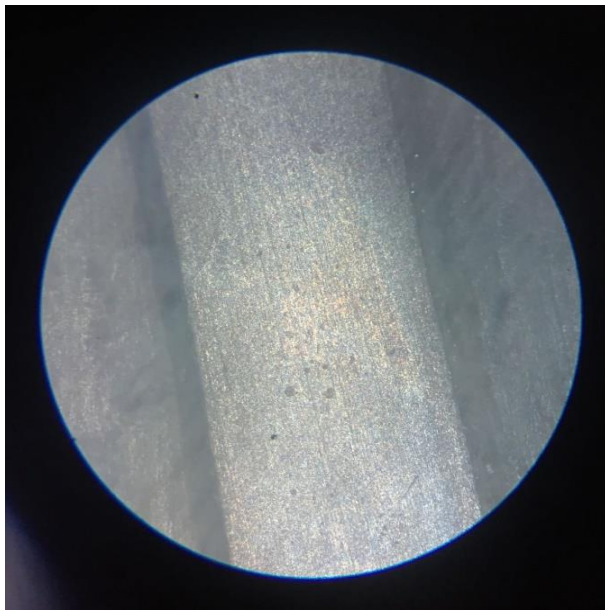


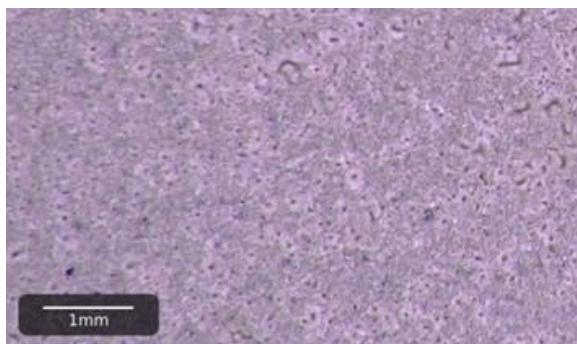
Рисунок 3. 11– Залежність товщини покриття зразка № 2 від режимів синтезу

На рисунку 3.11 представлені результати визначення товщини покриттів, синтезованих за двох різних режимів.

Встановлено, що за більшого співвідношення густин струмів та при довшому часі обробки синтезується покриття з товщиною 80 мкм.

3.5. Визначення пористості покриттів

Для забезпечення ефективного зрошення кісткової тканини з покриттям його поверхня має характеризуватися високою пористістю. Під час синтезу в електроліті без додавання гідроксиapatиту на поверхні формуються більші за розміром, проте менш численні кратери. Водночас введення гідроксиapatиту сприяє збільшенню кількості кратерів, хоча їхні розміри при цьому зменшуються (рисунок 3.12).



а



б

Рисунок 3.12 – Поверхня біопокриттів, синтезованих в електролітах:

а – 20 г/л КОН+20 г/л р.с.+20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ +20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$;

б – 20 г/л КОН+20 г/л р.с.+20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ +20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ +20 г/л діатоміт

Аналіз морфології поверхні та показників її шорсткості показав, що покриття, сформовані в електроліті з додаванням діатоміту (склад: 20 г/л КОН,

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

20 г/л р.с., 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 20 г/л діатоміту), відзначаються підвищеною шорсткістю поверхні, яка становить 40–239 мкм. Натомість покриття, отримані за тих самих умов, але без використання діатоміту, характеризуються значно нижчими значеннями шорсткості в межах 28–100 мкм.

Отримані експериментальні дані підтверджують, що введення діатоміту позитивно впливає на стабільність процесу формування покриттів. Окрім цього, збільшення концентрації компонентів електроліту супроводжується зростанням напруги, необхідної для проведення плазмоелектролітичного оксидування. Водночас подвоєння вмісту складових електроліту зумовлює зниження робочої напруги синтезу приблизно на 10 В.

Максимальне значення відкритої пористості, яке становило 0,75 %, було зафіксовано для покриттів, отриманих в електроліті такого складу: 0,5 г/л KOH , 0,5 г/л р.с., 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та 0,5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Водночас зразки, синтезовані в електролітах із введенням діатоміту, характеризувалися найвищими показниками водопоглинання.

Покриття, сформовані в електролітах різного складу, помітно відрізняються між собою вже за візуальними ознаками. Із збільшенням тривалості обробки відбувається істотне підвищення поверхневої пористості. Зокрема, покриття, отримані в електроліті без гідроксиapatиту, вирізняються меншою кількістю кратерів, проте їхні розміри є більшими. Водночас покриття, синтезовані з додаванням гідроксиapatиту, характеризуються більшою щільністю кратерів, але з меншим діаметром їх відкриття.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

ВИСНОВКИ

Процес ПЕО проходив в електроліті такого складу: 5 г/л КОН + 5 г/л рідкого скла, а решта вода. Густину струму приймали як $i = 20 \text{ А/дм}^2$ для двох зразків та $i = 10 \text{ А/дм}^2$ ще для двох зразків.

Результатом дослідження стало, що титановий сплав ВТ-6, зразок №5 показав найвищі показники твердості при обох видах навантаження. Цей зразок синтезувався при такому режимі:

- склад електроліту – 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с. + 0,5 г/л Са (ОН)₂ + 0,5 г/л Na₆P₆O₁₈;
- час синтезу – 120 хв.;
- густина струмів – 10/10 А/дм².

При дослідженні товщини покриття титанових сплавів високий результат показав зразок №2 сплаву ВТ 6 з наступним режимом синтезу;

- склад електроліту – 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с.
- час синтезу – 120 хв.;
- густина струму 20/20 А/дм².

На основі проведених досліджень визначено, що нанесення покриття методом плазмоелектролітного оксидування сприяє підвищенню біосумісності металу. Також за результатами проведених досліджень видно, що збільшення часу синтезу сприяє збільшенню товщини покриття, але зменшенню його міцності. При збільшенні цих співвідношень результати виявилися ідентичними, але швидкість цих процесів зростає.

Отже, в даній роботі згідно отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

1. Збільшення часу синтезу сприяє зростанню товщини покриття, але зменшенню його міцності.
2. Оксидокерамічне покриття має різну структуру і складається зі стехіометричних та нестехіометричних фаз.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

3. Покриття, отримані на титановому сплаві ВТ6, характеризуються товщиною, яка становить приблизно 3...13 мкм.

4. Виявлено, що покриття, сформовані в середовищі з діатомітом за вищої густини струмів характеризуються наявністю більшого розміру пор.

5. Розмір пор при синтезі покриття за співвідношення густини струмів $5/5 \text{ А/дм}^2$ зростає до значення 25 мкм порівняно зі співвідношенням $I_a/I_k=10/10 \text{ А/дм}^2$.

6. Встановлено, що покриття, синтезовані в середовищі без діатоміу характеризуються більшим розміром пор (25 мкм).

7. Рекомендований режим синтезу покриттів підвищеної біосумісності:

склад електроліту 20 г/л KOH+20 г/л $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ +20 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ +20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ +20 г/л діатоміт, співвідношення густини струмів $I_a/I_k=10/10 \text{ А/дм}^2$, час ПЕО 60 хв.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Barry Berman, 3-D printing: The new industrial revolution, Business Horizons, Volume 55, Issue 2, 2012, Pages 155-162, <https://doi.org/10.1016/j.bushor.2011.11.003>.
2. Jasgurpreet Singh Chohan, Rupinder Singh, Kamaljit Singh Boparai, Rosa Penna, Fernando Fraternali, Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications, Composites Part B: Engineering, Volume 117, 2017, Pages 138-149, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.045>.
3. Syrlybayev, D.; Zharylkassyn, B.; Seisekulova, A.; Akhmetov, M.; Perveen, A.; Talamona, D. Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts – A Critical Review. Polymers 2021, 13, 1587. <https://doi.org/10.3390/polym13101587>.
4. Praveena B.A, Lokesh N, Abdulrajak Buradi, Santhosh N, Praveena B L, Vignesh R, A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential, Materials Today: Proceedings, Volume 52, Part 3, 2022, Pages 1309-1313, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.059>.
5. Jayanthi Parthasarathy, Binil Starly, Shivakumar Raman, Andy Christensen, Mechanical evaluation of porous titanium (Ti6Al4V) structures with electron beam melting (EBM), Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 3, Issue 3, 2010, Pages 249-259, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2009.10.006>
6. Christian Mertens, Hubert Löwenheim, Jürgen Hoffmann, Image data based reconstruction of the midface using a patient-specific implant in combination with a vascularized osteomyocutaneous scapular flap, Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery, Volume 41, Issue 3, 2013, Pages 219-225, <https://doi.org/10.1016/j.jcms.2012.09.003>.

					MP 2125.00.00 ПЗ	Арк.
						44
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

7. Susmita Bose, Sahar Vahabzadeh, Amit Bandyopadhyay, Bone tissue engineering using 3D printing, *Materials Today*, Volume 16, Issue 12, 2013, Pages 496-504. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.017>.

8. Mohamed Abdel-Hady Gepreel, Mitsuo Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 20, 2013, Pages 407-415, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.014>.

9. Marc Long, H.J Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials*, Volume 19, Issue 18, 1998, Pages 1621-1639, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4).

10. Meisam Omid, Atena Fatehinya, Masomeh Farahani, Zahra Akbari, Saleheh Shahmoradi, Fatemeh Yazdian, Mohammadreza Tahriri, Keyvan Moharamzadeh, Lobat Tayebi, Daryoosh Vashae, Characterization of biomaterials, Editor(s): Lobat Tayebi, Keyvan Moharamzadeh, *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 97-115, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4>.

11. Mouriño, Viviana & Boccaccini, Aldo. (2009). Bone tissue engineering therapeutics: Controlled drug delivery in three-dimensional scaffolds. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* 7 (43). 209-27. 10.1098/rsif.2009.0379.

12. Seitz H, Rieder W, Irsen S, Leukers B, Tille C. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2005 Aug;74(2):782-8. doi: 10.1002/jbm.b.30291. PMID: 15981173.

13. Jones AC, Arns CH, Sheppard AP, Hutmacher DW, Milthorpe BK, Knackstedt MA. Assessment of bone ingrowth into porous biomaterials using MICRO-CT. *Biomaterials*. 2007 May;28(15):2491-504. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.01.046. Epub 2007 Feb 20. PMID: 17335896.

14. Rezwan K, Chen QZ, Blaker JJ, Boccaccini AR. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006 Jun;27(18):3413-31. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.039. Epub 2006 Feb 28. PMID: 16504284.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		45

15. Müller, Bert & Deyhle, Hans & Fierz, Fabienne & Irsen, Stephan & Yoon, J. & Mushkolaj, Shpend & Boss, O. & Vondran, E. & Gbureck, Uwe & Degistrici, Ö & Thie, M. & Leukers, B. & Beckmann, Felix & Witte, Frank. (2009). Bio-mimetic hollow scaffolds for long bone replacement. Proc SPIE. 7401. 74010D.

16. Salgado, A.J., Coutinho, O.P. and Reis, R.L. (2004), Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends. Macromol. Biosci., 4: 743-765. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400026>

17. Habibovic P, Gbureck U, Doillon CJ, Bassett DC, van Blitterswijk CA, Barralet JE. Osteoconduction and osteoinduction of low-temperature 3D printed bioceramic implants. Biomaterials. 2008 Mar;29(7):944-53. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.10.023. Epub 2007 Dec 4. PMID: 18055009.

18. Karageorgiou V, Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. Biomaterials. 2005 Sep;26(27):5474-91. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002. PMID: 15860204.

19. Shashwat S. Banerjee, Solaiman Tarafder, Neal M. Davies, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, Understanding the influence of MgO and SrO binary doping on the mechanical and biological properties of β -TCP ceramics, Acta Biomaterialia, Volume 6, Issue 10, 2010, Pages 4167-4174, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.05.012>.

20. Susmita Bose, Sahar Vahabzadeh, Amit Bandyopadhyay, Bone tissue engineering using 3D printing, Materials Today, Volume 16, Issue 12, 2013, Pages 496-504, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.017>.

21. Bandyopadhyay, Amit & Espana, Felix & Balla, Vamsi & Bose, Susmita & Ohgami, Yusuke & Davies, Neal. (2009). Influence of Porosity on Mechanical Properties and In vivo Response of Ti6Al4V Implants. Acta biomaterialia. 6. 1640-8. 10.1016/j.actbio.2009.11.011.

					<i>MP 2125.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46