

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 «БАКАЛАВР»
МОДИФІКУВАННЯ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ
ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ
БІОДОБАВКАМИ / MODIFICATION OF OXIDE-
CERAMIC COATINGS ON TITANIUM ALLOYS WITH
BIOADDITIVES

спеціальність 132 «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Індустріальний інжиніринг та менеджмент»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ПМ(ПМ)-41

Хамайсах Карім Айманович

(підпис)

Керівник:

д.т.н., доцент

Імбірович Наталя Юріївна

(підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«12» червня 2025р.

Гарант освітньої програми:

к.т.н., доцент

Гусачук Дмитро Анатолійович

(підпис)

Луцьк – 2025 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

« 11 » / лютого 2025 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Халмаїсєк Карім Аймакович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах біодобавками

керівник роботи Губіровіч Н.Ю., р.т.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від « 02 » 02 2025 року № 78/01-02

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи « 5 » червня 2025 р.

3. Вихідні дані до роботи смаг та властивості сплаву ВТ6, розміри зразків титанових сплавів.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. Розділ 1. Огляд технічної літератури.

Розділ 2. Матеріали та методи дослідження. Розділ 3. Результати експериментальних досліджень. Висновки. Список використаних джерел. Додатки.

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

1. Актуальність та мета дослідження. (смаг 1)
2. Титанові сплави та їх застосування (смаг 2)
3. Методи модифікації поверхні титанових сплавів (смаг 3)
4. Принцип методу ПЕО. (смаг 4)
5. Проактивні добавки модифікації покриттів (смаг 5)
6. Матеріали та методи дослідження (смаг 6)
7. Структура та морфологія покриттів (смаг 7)
8. Різкий та елеметний смаг покриттів (смаг 8)
9. Механічні та корозійні властивості покриттів (смаг 9)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. контроль	Мисюк В. С. В., доцент	11.07.25	05.06.25

7. Дата видачі завдання « 11 » 02 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Огляд технічної літератури	6.05.2025р.	виконано
2.	Методика експериментальних досліджень	20.05.2025р.	виконано
3.	Експериментальна частина	3.06.2025р.	виконано

Здобувач вищої освіти

Камініска К. А.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

Людська Н. П.
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Хамайсах К. Модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах біодобавками. Рукопис.

Кваліфікаційна робота бакалавра ОП «Індустріальний інжиніринг і менеджмент» спеціальності 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2025.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з вступу, трьох розділів, висновків і пропозицій, списку використаних джерел, додатків (згідно структури кваліфікаційної роботи, затвердженої кафедрою).

У дипломній роботі досліджено процеси модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах біодобавками. Проведено аналіз матеріалознавчих характеристик титанових сплавів та умов нанесення біосумісних покриттів. Досліджено властивості та характеристики діатоміту та гідроксиапатиту як біоактивних добавок. Розглянуто термодинамічні умови формування покриттів на легких сплавах методом плазмоелектролітної обробки.

Експериментально досліджено вплив електрофізичних параметрів на процес синтезу біоактивних покриттів з біодобавками. Проаналізовано особливості структурного стану покриттів на титанових сплавах, синтезованих з діатомітом та гідроксиапатитом. Встановлено вплив біодобавок на фізико-механічні властивості та параметри шорсткості синтезованих покриттів.

Ключові слова: оксидокерамічні покриття, титанові сплави, біодобавки, гідроксиапатит, діатоміт, плазмоелектролітна обробка, біосумісність, мікротвердість, шорсткість поверхні.

Загальний обсяг роботи становить 94 сторінок, включаючи 19-и рисунків, 7-и таблиць та 2-х додатка. Список використаних джерел містить 24-х найменувань.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах біодобавками	Літ.	Арк.	Акрушів
Розробив		Хамайсах К.		05.06.25				
Перевірів		Імбірович Н.		05.06.25			3	94
Н. контр.		Мисковець С.		05.06.25		ЛНТУ каф. матеріалознавства, гр. ПМ(ІІМ) - 41		
Затверд.		Мельничук		19.06				

ANNOTATION

Khamaisekh K. Modification of oxido-ceramic coatings on titanium alloys with bioadditives. Manuscript.

Bachelor's thesis in Industrial Engineering and Management, specialisation 132 Materials Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2025.

The bachelor's thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions and recommendations, a list of references, and appendices (in accordance with the structure of the thesis approved by the department).

The thesis investigates the processes of modifying oxide-ceramic coatings on titanium alloys with bio-additives. The material science characteristics of titanium alloys and conditions for applying biocompatible coatings were analysed. The properties and characteristics of diatomite and hydroxyapatite as bioactive additives were studied. Thermodynamic conditions for coating formation on light alloys by plasma electrolytic treatment were considered.

The influence of electrophysical parameters on the synthesis process of bioactive coatings with bio-additives was experimentally investigated. The structural state features of coatings on titanium alloys synthesized with diatomite and hydroxyapatite were analysed. The influence of bio-additives on the physical-mechanical properties and roughness parameters of synthesized coatings was established.

Keywords: oxide-ceramic coatings, titanium alloys, bio-additives, hydroxyapatite, diatomite, plasma electrolytic treatment, biocompatibility,

The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusions, a list of references and appendices. The total volume of the work is 94 pages, including 19 figures, 7 tables and 2 appendices. The list of references includes 24 items.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

Зміст

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1. Матеріалознавча характеристика титанових сплавів	9
1.2. Аналіз умов нанесення біосумісних покриттів на титанових сплавах	15
1.3. Властивості та характеристика діатоміту та гідроксиапатиту	21
1.4. Термодинамічні умови формування покриттів на легких сплавах плазмоелектролітною обробкою	27
1.5. Формування мети та завдання роботи	33
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	38
2.1. Матеріали дослідження	38
2.2. Методи дослідження	42
2.3. Методика проведення експериментів	49
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	
3.1. Дослідження процесу формування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах	54
3.2. Дослідження структури та фазового складу покриттів	56
3.3. Дослідження фізико-механічних властивостей покриттів	66
3.4. Дослідження шорсткості поверхні покриттів	74
3.5. Рекомендації щодо оптимальних режимів формування біоактивних покриттів	83
ВИСНОВКИ	89
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	92
ДОДАТКИ	95

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Розвиток сучасної медицини, зокрема імплантології та ортопедії, потребує створення нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Титанові сплави завдяки своїм унікальним властивостям – високій питомій міцності, корозійній стійкості та біосумісності широко застосовуються для виготовлення імплантатів. Однак, незважаючи на ці переваги, титанові сплави мають обмежену біоактивність, що може призводити до недостатньої остеоінтеграції імплантатів та їх відторгнення організмом.

Одним із ефективних методів підвищення біоактивності титанових імплантатів є формування на їх поверхні оксидокерамічних покриттів, модифікованих біологічно активними добавками. Серед таких добавок особливу увагу привертають гідроксиапатит та діатоміт, які сприяють покращенню остеоінтеграції та біосумісності імплантатів. Плазмоелектролітна обробка є перспективним методом формування таких покриттів, оскільки дозволяє отримувати покриття з контрольованою структурою, складом та властивостями.

Незважаючи на значний прогрес у розробці біоактивних покриттів, залишається багато невирішених питань щодо впливу параметрів плазмоелектролітної обробки на структуру та властивості покриттів, модифікованих біодобавками. Також недостатньо вивчено вплив різних типів біодобавок на фізико-механічні та біологічні властивості покриттів. Тому дослідження процесів модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах біодобавками є актуальним науковим завданням, що має важливе практичне значення для розвитку сучасної імплантології.

Теоретичним підґрунтям дослідження особливостей модифікації оксидно-керамічних покриттів на титанових сплавах з біодобавками складають роботи зарубіжних та вітчизняних дослідників: Yerokhin A.L., Matthews A., Curran J.A., Clyne T.W., Dorozhkin S.V., Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Parfenov E.V., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Штефан В.В., Руденький С.О., Богомол Ю.І., Лобода П.І., Клапків М.Д.,

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

Никифорчин Г.М., Луговський Ю.Ф., Шлапак Л.С., Приймак П.В., Матвеев Н.В., Стеценко Г.В., Смирнова О.Ю. та ін.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є дослідження процесів формування та властивостей оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих біодобавками (гідроксиапатитом та діатомітом), отриманих методом плазмоелектролітної обробки.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- а) Провести аналіз сучасного стану досліджень у галузі модифікування поверхні титанових сплавів біоактивними покриттями.
- б) Дослідити вплив електрофізичних параметрів плазмоелектролітної обробки на процес формування оксидокерамічних покриттів з біодобавками.
- в) Вивчити особливості структурного стану покриттів на титанових сплавах, синтезованих з додаванням діатоміту та гідроксиапатиту.
- г) Встановити вплив діатоміту та гідроксиапатиту на фізико механічні властивості біопокриттів.
- д) Дослідити параметри шорсткості синтезованої поверхні на титанових сплавах з біокомпонентами.
- е) Розробити рекомендації щодо оптимальних режимів формування біоактивних покриттів на титанових сплавах.

Об'єкт дослідження – процеси формування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих біодобавками.

Предмет дослідження – структура, фізико-механічні властивості та параметри шорсткості оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих гідроксиапатитом та діатомітом.

Методи дослідження. У роботі використано комплекс сучасних методів дослідження: плазмоелектролітна обробка для формування покриттів, оптична та електронна мікроскопія для дослідження мікроструктури, рентгеноструктурний аналіз для визначення фазового складу, методи вимірювання мікротвердості та

					<i>БР 0725.00.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

адгезійної міцності для оцінки механічних властивостей, профілометрія для визначення параметрів шорсткості поверхні.

Інформаційну базу дослідження склали роботи вітчизняних та закордонних вчених, нормативно-правові акти, матеріали періодичних видань, у тому числі статистичні матеріали та аналітичні звіти Міністерства охорони здоров'я України, Національної академії медичних наук України, Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), Європейської асоціації біоматеріалів, Американського товариства випробування матеріалів (ASTM), Міжнародної організації зі стандартизації (ISO), аналітичні звіти Materials Today, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Acta Biomaterialia, Surface and Coatings Technology, матеріали мережі Інтернет.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

- а) Вперше встановлено закономірності впливу електрофізичних параметрів плазмоелектролітної обробки на формування оксидокерамічних покриттів з біодобавками на титанових сплавах.
- б) Розширено уявлення про механізми впливу діатоміту та гідроксиапатиту на структуру та властивості оксидокерамічних покриттів.
- в) Встановлено кореляційні залежності між параметрами синтезу, структурним станом та фізико-механічними властивостями модифікованих покриттів.
- г) Визначено оптимальні режими формування біоактивних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Матеріалознавча характеристика титанових сплавів

Титан та його сплави посідають особливе місце серед конструкційних матеріалів завдяки унікальному поєднанню фізико-механічних властивостей. Висока питома міцність, корозійна стійкість, біосумісність та відносно низька густина роблять титанові сплави незамінними в багатьох галузях промисловості, особливо в медицині, авіакосмічній та хімічній промисловості.

1.1.1. Класифікація титанових сплавів

Титанові сплави класифікують за структурою, яка формується після охолодження з високотемпературної β -області. Відповідно до цієї класифікації, виділяють такі основні групи титанових сплавів:

- а) α -сплави – містять стабілізатори α -фази (Al, O, N, C) і мають однофазну α структуру. Ці сплави характеризуються високою термічною стабільністю, хорошою зварюваністю та високою жароміцністю. Типовими представниками є VT5, VT5-1.
- б) Псевдо- α -сплави – містять невелику кількість β -стабілізаторів (від 2 до 3%), що забезпечує наявність незначної кількості β -фази в структурі. Ці сплави поєднують переваги α -сплавів з підвищеною міцністю. До цієї групи належать сплави VT20, OT4-1.
- в) ($\alpha+\beta$)-сплави – містять як α -, так і β -стабілізатори в такій кількості, що забезпечує двофазну структуру. Ці сплави характеризуються високою міцністю, хорошою технологічністю та можливістю зміцнення термічною обробкою. Найбільш поширеними представниками є VT6, VT14, VT16.
- г) Псевдо- β -сплави – містять значну кількість β -стабілізаторів, що забезпечує переважання β -фази в структурі. Ці сплави мають високу

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

міцність, хорошу технологічність, але нижчу термічну стабільність. До цієї групи належать сплави VT15, VT19.

- д) β -сплави – містять велику кількість β -стабілізаторів, що забезпечує стабільну β -структуру. Ці сплави характеризуються високою міцністю, хорошою технологічністю, але низькою термічною стабільністю. Типовими представниками є VT32, VT35.

У медичній галузі найбільшого поширення набули ($\alpha+\beta$)-сплави, зокрема Ti-6Al-4V (VT6), Ti-6Al-7Nb та Ti-5Al-2.5Fe, завдяки оптимальному поєднанню міцності, пластичності, корозійної стійкості та біосумісності.

1.1.2. Фізико-механічні властивості титанових сплавів

Титанові сплави характеризуються комплексом унікальних фізико-механічних властивостей, які визначають їх широке застосування в різних галузях:

- а) Густина – титанові сплави мають густину 4,4...4,7 г/см³, що приблизно в 1,7 рази менше, ніж у сталей, і в 1,3 рази більше, ніж у алюмінієвих сплавів. Це забезпечує високу питому міцність матеріалу.
- б) Міцність – межа міцності титанових сплавів варіюється від 400 МПа для технічно чистого титану до 1200...1300 МПа для високоміцних ($\alpha+\beta$)- та β сплавів. При цьому питома міцність (відношення міцності до густини) титанових сплавів перевищує аналогічний показник для більшості конструкційних матеріалів.
- в) Пластичність – відносне подовження титанових сплавів становить від 6-8% для високоміцних сплавів до 20...25% для пластичних α -сплавів.
- г) Модуль пружності – модуль Юнга титанових сплавів становить від 100 до 120 ГПа, що приблизно в два рази менше, ніж у сталей. Це забезпечує кращу сумісність з кістковою тканиною, модуль пружності якої становить від 10 до 30 ГПа.
- д) Корозійна стійкість – титанові сплави мають високу корозійну стійкість у багатьох агресивних середовищах завдяки утворенню на поверхні

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

щільної оксидної плівки TiO_2 . Ця властивість особливо важлива для медичних імплантатів, які повинні функціонувати в біологічному середовищі протягом тривалого часу.

- е) Біосумісність – титанові сплави характеризуються високою біосумісністю, тобто здатністю функціонувати в організмі без викликання негативних реакцій. Це пов'язано з утворенням на поверхні стабільної оксидної плівки, яка запобігає виходу іонів металу в навколишні тканини.
- ж) Теплопровідність – титанові сплави мають низьку теплопровідність ($15 \dots 22 \text{ Вт/ (м}\cdot\text{К)}$), що від 4 до 5 разів менше, ніж у сталей. Це може бути як перевагою, так і недоліком залежно від конкретного застосування.
- з) Температурний коефіцієнт лінійного розширення – ТКЛР титанових сплавів становить $(8 \dots 10) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, що близько до значення для сталей.

Важливо зазначити, що властивості титанових сплавів сильно залежать від їх хімічного складу, структури та термомеханічної обробки. Це дозволяє шляхом підбору складу та режимів обробки отримувати матеріали з оптимальним комплексом властивостей для конкретних застосувань.

1.1.3. Застосування титанових сплавів у медицині та інших галузях

Унікальні властивості титанових сплавів зумовлюють їх широке застосування в різних галузях промисловості, але особливо важливу роль вони відіграють у медицині.

Застосування в медицині:

- а) Ортопедичні імплантати – титанові сплави широко використовуються для виготовлення ендопротезів кульшових і колінних суглобів, пластин для остеосинтезу, гвинтів, стрижнів та інших фіксуючих елементів. Найбільш поширеним сплавом для цих цілей є $Ti-6Al-4V$ (BT6), який забезпечує оптимальне поєднання міцності, пластичності та біосумісності.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- б) Дентальні імпланти – титан та його сплави є основним матеріалом для виготовлення дентальних імплантів завдяки високій біосумісності, корозійній стійкості та здатності до остеоінтеграції. Для цих цілей часто використовують технічно чистий титан (Grade 4) або сплав Ti-6Al-4V.
- в) Кардіоваскулярні імпланти – титанові сплави застосовуються для виготовлення штучних клапанів серця, стентів, кардіостимуляторів та інших пристроїв. Висока корозійна стійкість та біосумісність забезпечують тривалий термін служби цих виробів.
- г) Нейрохірургічні імпланти – титанові сплави використовуються для виготовлення пластин, сіток та інших елементів для краніопластики, а також для виготовлення інструментів для нейрохірургії.
- д) Хірургічні інструменти – з титанових сплавів виготовляють різноманітні хірургічні інструменти, які характеризуються низькою вагою, високою міцністю та корозійною стійкістю.
- е) Застосування в інших галузях:
- ж) Авіакосмічна промисловість – титанові сплави широко використовуються для виготовлення деталей літаків (лонжеронів, шпангоутів, обшивки) та космічних апаратів завдяки високій питомій міцності та жароміцності.
- з) Хімічна промисловість – титанові сплави застосовуються для виготовлення реакторів, теплообмінників, насосів та іншого обладнання, що працює в агресивних середовищах.
- и) Енергетика – титанові сплави використовуються для виготовлення теплообмінників, конденсаторів, лопаток турбін та інших елементів енергетичного обладнання.
- к) Суднобудування – титанові сплави застосовуються для виготовлення гвинтів, валів, корпусів підводних човнів та інших елементів, що працюють в умовах морської води.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- л) Спортивне обладнання – з титанових сплавів виготовляють рами велосипедів, тенісні ракетки, ключки для гольфу та інше спортивне обладнання, де важлива низька вага та висока міцність.

1.1.4. Переваги та недоліки титанових сплавів як біоматеріалів

Титанові сплави мають ряд переваг, які роблять їх одними з найкращих матеріалів для медичних імплантатів, але також мають певні недоліки, які обмежують їх застосування в деяких випадках.

Переваги:

- а) Висока біосумісність – титанові сплави не викликають алергічних реакцій, не токсичні та не відторгаються організмом. Це пов'язано з утворенням на поверхні стабільної оксидної плівки TiO_2 , яка запобігає виходу іонів металу в навколишні тканини.
- б) Корозійна стійкість – титанові сплави мають високу корозійну стійкість у біологічному середовищі, що забезпечує тривалий термін служби імплантатів.
- в) Механічні властивості – титанові сплави мають високу питому міцність, що дозволяє виготовляти легкі та міцні імплантати.
- г) Модуль пружності – модуль Юнга титанових сплавів (100...120 ГПа) нижчий, ніж у сталей (210 ГПа) та кобальт-хромових сплавів (220...230 ГПа), що забезпечує кращу сумісність з кістковою тканиною та зменшує ефект "стрес екранування".
- д) Остеоінтеграція – титанові імплантати здатні до остеоінтеграції, тобто прямого структурного та функціонального з'єднання з кістковою тканиною.
- е) Немагнітність – титанові сплави не мають магнітних властивостей, що дозволяє пацієнтам з титановими імплантатами проходити діагностику методом магнітно-резонансної томографії.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ж) Рентгенопрозорість – титанові сплави мають меншу рентгенопрозорість порівняно зі сталями, що полегшує рентгенологічний контроль імплантатів.

Недоліки:

- а) Обмежена біоактивність – титанові сплави є біоінертними, а не біоактивними матеріалами, тобто вони не стимулюють активний ріст кісткової тканини. Це може призводити до повільної остеоінтеграції та формування фіброзної капсули навколо імплантату.
- б) Низька зносостійкість – титанові сплави мають низьку зносостійкість та схильність до фретинг-корозії, що обмежує їх застосування для виготовлення пар тертя в ендопротезах суглобів.
- в) Висока вартість – титанові сплави та вироби з них мають високу вартість через складність технології виробництва та обробки.
- г) Технологічні труднощі – титанові сплави мають низьку теплопровідність, високу хімічну активність при підвищених температурах та схильність до наводнювання, що ускладнює їх обробку.
- д) Алергенність деяких легуючих елементів – деякі легуючі елементи, зокрема ванадій та алюміній, які входять до складу найбільш поширеного сплаву Ti-6Al-4V, можуть викликати алергічні реакції та мати токсичний вплив на організм при тривалому контакті.
- е) Невідповідність модуля пружності – незважаючи на те, що модуль пружності титанових сплавів нижчий, ніж у інших металевих біоматеріалів, він все ще значно перевищує модуль пружності кісткової тканини (від 10 до 30 ГПа), що може призводити до ефекту "стрес-екранування" та резорбції кісткової тканини навколо імплантату.

Для подолання цих недоліків розробляються нові титанові сплави з покращеними властивостями (наприклад, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo-5Zr-3Al), а також різні методи модифікування поверхні титанових імплантатів,

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зокрема нанесення біоактивних покриттів, які підвищують біоактивність, зносостійкість та корозійну стійкість.

1.2. Аналіз умов нанесення біосумісних покриттів натитанових сплавах

Модифікування поверхні титанових імплантатів шляхом нанесення біосумісних покриттів є ефективним методом подолання обмеженої біоактивності титанових сплавів та покращення їх остеоінтеграції. Розглянемо основні вимоги до біосумісних покриттів, методи їх нанесення та фактори, що впливають на якість покриттів.

1.2.1. Вимоги до біосумісних покриттів

Біосумісні покриття на титанових імплантатах повинні відповідати ряду вимог, які забезпечують їх ефективне функціонування в організмі:

- а) Біосумісність – покриття не повинно викликати негативних реакцій організму, таких як запалення, алергія, токсичність або канцерогенність.
- б) Біоактивність – покриття повинно сприяти адгезії, проліферації та диференціації клітин, а також стимулювати ріст кісткової тканини та її інтеграцію з імплантатом.
- в) Механічна міцність – покриття повинно мати достатню міцність, щоб витримувати механічні навантаження, які виникають під час імплантації та експлуатації.
- г) Адгезійна міцність – покриття повинно мати високу адгезію до поверхні імплантату, щоб запобігти його відшаруванню під час експлуатації.
- д) Корозійна стійкість – покриття повинно забезпечувати захист імплантату від корозії в біологічному середовищі.
- е) Зносостійкість – покриття повинно мати високу зносостійкість, особливо для імплантатів, що працюють в умовах тертя.
- ж) Оптимальна шорсткість – поверхня покриття повинна мати оптимальну шорсткість, яка сприяє адгезії клітин та їх проліферації.

					<i>БР 0725.00.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

- з) Контрольована швидкість резорбції – для деяких типів покриттів важлива контрольована швидкість резорбції, яка повинна відповідати швидкості формування нової кісткової тканини.
- и) Стерилізаційна стійкість – покриття повинно зберігати свої властивості після стерилізації різними методами.
- к) Тривалий термін служби – покриття повинно зберігати свої властивості протягом усього терміну експлуатації імплантату.

1.2.2. Методи нанесення біосумісних покриттів

Існує багато методів нанесення біосумісних покриттів на титанові імплантати, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Розглянемо найбільш поширені методи:

- а) Плазмове напилення – метод, при якому матеріал покриття у вигляді порошку подається в плазмовий струмінь, де він плавиться і з високою швидкістю наноситься на поверхню імплантату. Цей метод широко використовується для нанесення гідроксиапатитових покриттів. Переваги: висока продуктивність, можливість нанесення товстих покриттів (50...200 мкм). Недоліки: висока температура процесу, що може призводити до фазових перетворень у матеріалі покриття, низька адгезія, неоднорідність структури.
- б) Магнетронне розпилення – метод, при якому матеріал покриття розпилюється іонами аргону в магнітному полі і осаджується на поверхню імплантату. Переваги: можливість отримання щільних, однорідних покриттів з високою адгезією, низька температура процесу. Недоліки: низька продуктивність, обмежена товщина покриття (до 10 мкм).
- в) Електрофоретичне осадження – метод, при якому заряджені частинки матеріалу покриття переміщуються в електричному полі і осаджуються на поверхню імплантату. Переваги: можливість нанесення покриттів на вироби складної форми, низька температура процесу, висока

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

продуктивність. Недоліки: необхідність подальшої термічної обробки для підвищення адгезії, обмежена товщина покриття.

г) Золь-гель метод – метод, при якому матеріал покриття у вигляді золю наноситься на поверхню імплантату, після чого відбувається гелеутворення і термічна обробка. Переваги: можливість отримання покриттів з контрольованою структурою та складом, низька температура процесу. Недоліки: багатостадійність процесу, обмежена товщина покриття (до 10 мкм).

д) Біоміметичне осадження – метод, при якому покриття формується в умовах, що імітують фізіологічне середовище. Переваги: можливість отримання покриттів, близьких за складом та структурою до природної кісткової тканини, низька температура процесу. Недоліки: тривалість процесу, низька адгезія покриття.

е) Плазмоелектролітна обробка (мікродугове оксидування) – метод, при якому покриття формується в результаті електрохімічних та плазмохімічних реакцій на поверхні імплантату в електроліті під дією високої напруги. Переваги: можливість отримання покриттів з високою адгезією, контрольованою пористістю та складом, можливість введення біоактивних добавок безпосередньо в процесі формування покриття. Недоліки: складність контролю процесу, обмежена товщина покриття (до 100 мкм).

ж) Лазерна абляція – метод, при якому матеріал покриття випаровується під дією лазерного випромінювання і осаджується на поверхню імплантату. Переваги: можливість отримання щільних, однорідних покриттів з високою адгезією, локальність процесу. Недоліки: низька продуктивність, висока вартість обладнання.

з) Іонно-променеве осадження – метод, при якому матеріал покриття розпилюється іонним пучком і осаджується на поверхню імплантату. Переваги: можливість отримання щільних, однорідних покриттів з

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

високою адгезією, низька температура процесу. Недоліки: низька продуктивність, висока вартість обладнання.

1.2.3. Порівняльний аналіз різних методів нанесення

Для вибору оптимального методу нанесення біосумісних покриттів на титанові імплантати необхідно провести порівняльний аналіз різних методів за ключовими параметрами:

- а) Адгезійна міцність покриття – один з найважливіших параметрів, який визначає надійність покриття в умовах експлуатації. Найвищу адгезійну міцність забезпечують методи плазмоелектролітної обробки, магнетронного розпилення та іонно-променевого осадження.
- б) Товщина покриття – залежно від призначення імплантату може вимагатися різна товщина покриття. Найбільшу товщину (50...200 мкм) забезпечує плазмове напилення, середню (10...100 мкм) – плазмоелектролітна обробка, найменшу (до 10 мкм) – магнетронне розпилення, золь-гель метод, електрофоретичне осадження.
- в) Однорідність покриття – рівномірність розподілу покриття по поверхні імплантату. Найкращу однорідність забезпечують методи магнетронного розпилення, іонно-променевого осадження та золь-гель метод.
- г) Пористість покриття – важливий параметр, який впливає на біоактивність покриття. Контрольовану пористість забезпечують методи плазмоелектролітної обробки та біоміметичного осадження.
- д) Фазовий склад покриття – визначає біологічні та механічні властивості покриття. Найкращий контроль фазового складу забезпечують методи магнетронного розпилення, золь-гель метод та біоміметичне осадження.
- е) Температура процесу – висока температура може призводити до фазових перетворень у матеріалі покриття та основи. Найнижчу температуру забезпечують методи електрофоретичного осадження, золь-гель метод та біоміметичне осадження.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

ж) Продуктивність процесу – визначає економічну ефективність методу. Найвищу продуктивність мають методи плазмового напилення та електрофоретичного осадження.

з) Можливість нанесення покриттів на вироби складної форми – важливий параметр для імплантатів складної геометрії. Найкращі можливості забезпечують методи електрофоретичного осадження, плазмоелектролітної обробки та золь-гель метод.

и) Вартість обладнання та процесу – визначає економічну доцільність застосування методу. Найнижчу вартість мають методи електрофоретичного осадження та золь-гель метод.

Порівняльний аналіз показує, що плазмоелектролітна обробка є одним з найбільш перспективних методів нанесення біосумісних покриттів на титанові імплантати, оскільки забезпечує високу адгезійну міцність, контрольовану пористість, можливість введення біоактивних добавок безпосередньо в процесі формування покриття та можливість нанесення покриттів на вироби складної форми.

1.2.4. Фактори, що впливають на якість біосумісних покриттів

Якість біосумісних покриттів на титанових імплантатах залежить від багатьох факторів, які можна розділити на кілька груп:

а) Фактори, пов'язані з підготовкою поверхні імплантату:

- 1) Чистота поверхні (наявність забруднень, оксидних плівок)
- 2) Шорсткість поверхні
- 3) Хімічна активація поверхні
- 4) Наявність дефектів поверхні

б) Фактори, пов'язані з методом нанесення покриття:

- 1) Параметри процесу (температура, тиск, напруга, струм, час)
- 2) Склад робочого середовища (електроліту, плазмо-утворюючого газу)
- 3) Конструкція обладнання

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						19
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- 4) Стабільність процесу
- в) Фактори, пов'язані з матеріалом покриття:
 - 1) Хімічний склад
 - 2) Розмір частинок (для порошкових матеріалів)
 - 3) Фазовий склад
 - 4) Чистота матеріалу

г) Фактори, пов'язані з постобробкою покриття:

- 1) Термічна обробка
- 2) Хімічна обробка
- 3) Механічна обробка
- 4) Стерилізація

Для отримання якісних біосумісних покриттів необхідно оптимізувати всі ці фактори з урахуванням конкретного методу нанесення та вимог до покриття.

У випадку плазмоелектролітної обробки ключовими факторами, що впливають на якість покриттів, є:

- а) Склад електроліту – визначає хімічний та фазовий склад покриття, його структуру та властивості. Введення в електроліт біоактивних добавок (гідроксиапатиту, діатоміту) дозволяє отримувати біоактивні покриття.
- б) Електричні параметри процесу – напруга, густина струму, форма імпульсів, частота, шпаруватість. Ці параметри визначають інтенсивність мікророзрядів, температуру в зоні розряду, швидкість росту покриття та його структуру.
- в) Тривалість процесу – визначає товщину покриття та ступінь його модифікування.
- г) Температура електроліту – впливає на швидкість електрохімічних реакцій, структуру та фазовий склад покриття.
- д) Гідродинамічні умови – перемішування електроліту, циркуляція, відведення газів. Ці фактори впливають на рівномірність формування покриття та відведення тепла.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Оптимізація цих факторів дозволяє отримувати біосумісні покриття з заданими властивостями, які забезпечують ефективну остеointegraцію імплантатів та їх тривалу експлуатацію в організмі.

1.3. Властивості та характеристика діатоміту та гідроксиапатиту

Діатоміт та гідроксиапатит є перспективними біоактивними добавками для модифікування оксидокерамічних покриттів на титанових імплантатах. Розглянемо їх структуру, хімічний склад, фізико-хімічні та біологічні властивості, а також застосування в біомедицині.

1.3.1. Структура та хімічний склад діатоміту

Діатоміт (кізельгур, інфузорна земля) – це осадова гірська порода, що складається переважно з кремнеземистих панцирів діатомових водоростей. Діатомові водорості – це одноклітинні мікроскопічні організми, які мають кремнеземистий панцир (фрустулу), що зберігається після відмирання організму.

Хімічний склад діатоміту: - SiO_2 – 70...90% - Al_2O_3 – 2...10% - Fe_2O_3 – 1...10% - CaO 0,5...5% - MgO – 0,5...2% - $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,5...3% - Органічні речовини – 1...5% - Вода 2...10%. Хімічний склад діатоміту може значно варіюватися залежно від родовища та умов формування.

Структура діатоміту: Діатоміт має унікальну мікроструктуру, яка визначається формою та розмірами панцирів діатомових водоростей. Панцирі мають різноманітну форму (циліндричну, дископодібну, голчасту) та розміри (від 5 до 500 мкм). Вони характеризуються високою пористістю (від 80 до 90%) з розміром пор від нанометрів до мікрометрів. Така структура забезпечує високу питому поверхню діатоміту (20...200 $\text{m}^2/\text{г}$), що є важливим фактором для його застосування як біоактивної добавки.

Кремнезем у діатоміті представлений переважно аморфною формою (опал), але може містити також кристалічні форми (кристобаліт, тридиміт). Аморфна форма кремнезему є більш реакційноздатною та біологічно активною.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

1.3.2. Фізико-хімічні властивості діатоміту

Діатоміт характеризується комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей, які визначають його широке застосування в різних галузях, включаючи біомедицину:

- а) Висока пористість – діатоміт має пористість 80...90%, що забезпечує його високу адсорбційну здатність та можливість використання як носія для біологічно активних речовин.
- б) Висока питома поверхня – питома поверхня діатоміту становить 20...200 м²/г, що забезпечує високу реакційну здатність та взаємодію з біологічним середовищем.
- в) Низька насипна густина – насипна густина діатоміту становить 0,2...0,4 г/см³, що дозволяє отримувати легкі композиційні матеріали.
- г) Хімічна інертність – діатоміт є хімічно інертним матеріалом, що забезпечує його стабільність у біологічному середовищі.
- д) Термостійкість – діатоміт зберігає свої властивості при температурах від 900 до 1000°С, що дозволяє використовувати його в процесах, які потребують високих температур.
- е) Механічна міцність – незважаючи на високу пористість, діатоміт має достатню механічну міцність для використання в композиційних матеріалах.
- ж) Біосумісність – діатоміт є біосумісним матеріалом, який не викликає негативних реакцій організму.
- з) Біоактивність – кремнезем, який є основним компонентом діатоміту, відіграє важливу роль у процесах мінералізації кісткової тканини та стимулює остеогенез.
- и) Адсорбційні властивості – діатоміт має високу адсорбційну здатність щодо різних речовин, включаючи білки, ферменти, антибіотики, що дозволяє використовувати його як носій для біологічно активних речовин.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

к) Іонообмінні властивості – діатоміт має іонообмінні властивості, які можуть бути використані для модифікування його поверхні та надання йому додаткових функціональних властивостей.

1.3.3. Структура та хімічний склад гідроксиapatиту

Гідроксиapatит (ГА) – це мінерал з групи апатитів, який є основним неорганічним компонентом кісткової тканини та зубної емалі. Хімічна формула гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Хімічний склад гідроксиapatиту: - CaO – 55,82% - P_2O_5 – 42,39% - H_2O – 1,79%

Стехіометричний гідроксиapatит має молярне співвідношення $\text{Ca/P} = 1,67$. Однак у природному гідроксиapatиті та синтетичних аналогах це співвідношення може варіюватися від 1,5 до 1,7 залежно від умов синтезу та наявності домішок.

Структура гідроксиapatиту: Гідроксиapatит має гексагональну кристалічну структуру з просторовою групою $\text{P6}_3/\text{m}$. Елементарна комірка містить 10 іонів кальцію, 6 фосфатних груп та 2 гідроксильні групи. Іони кальцію розташовані у двох нееквівалентних позиціях: Ca(I) та Ca(II). Фосфатні групи утворюють тетраедри PO_4^{3-} , а гідроксильні групи розташовані вздовж осі c.

Природний гідроксиapatит кісткової тканини відрізняється від стехіометричного наявністю різних іонних заміщень: CO_3^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , F^- та інших. Ці заміщення впливають на кристалічність, розчинність, термічну стабільність та біологічні властивості гідроксиapatиту.

Синтетичний гідроксиapatит може бути отриманий різними методами: осадженням з розчинів, гідротермальним синтезом, золь-гель методом, механохімічним синтезом та іншими. Залежно від методу синтезу та умов отримують гідроксиapatит з різною кристалічністю, розміром частинок, морфологією та ступенем дефектності.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.3.4. Біологічні властивості гідроксиапатиту

Гідроксиапатит має ряд біологічних властивостей, які роблять його одним з найкращих матеріалів для кісткової імплантації та модифікування поверхні металевих імплантатів:

- 1) Біосумісність – гідроксиапатит є біосумісним матеріалом, який не викликає негативних реакцій організму, таких як запалення, алергія, токсичність або канцерогенність.
- 2) Біоактивність – гідроксиапатит активно взаємодіє з біологічним середовищем, сприяє адгезії, проліферації та диференціації остеобластів, стимулює ріст кісткової тканини та її інтеграцію з імплантатом.
- 3) Остеокондуктивність – гідроксиапатит створює сприятливе середовище для росту кісткової тканини, служить матрицею для формування нової кістки.
- 4) Остеоіндуктивність – деякі форми гідроксиапатиту (особливо з іонними заміщеннями) можуть проявляти остеоіндуктивні властивості, тобто стимулювати диференціацію стовбурових клітин у остеобласти.
- 5) Резорбційні властивості – гідроксиапатит може резорбуватися в організмі з різною швидкістю залежно від його кристалічності, розміру частинок та наявності іонних заміщень. Це дозволяє створювати матеріали з контрольованою швидкістю резорбції, яка відповідає швидкості формування нової кісткової тканини.
- 6) Адсорбційні властивості – гідроксиапатит має високу адсорбційну здатність щодо різних біологічно активних речовин (білків, факторів росту, антибіотиків), що дозволяє використовувати його як носій для цих речовин.
- 7) Гемостатичні властивості – гідроксиапатит може сприяти згортанню крові, що є важливим при хірургічних втручаннях.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

8) Антибактеріальні властивості – деякі форми гідроксиапатиту (особливо з іонними заміщеннями, наприклад, сріблом або цинком) можуть проявляти антибактеріальні властивості.

Біологічні властивості гідроксиапатиту можуть бути модифіковані шляхом зміни його хімічного складу, кристалічності, розміру та форми частинок, пористості та інших параметрів.

1.3.5. Застосування діатоміту та гідроксиапатиту в біомедицині

Діатоміт та гідроксиапатит знаходять широке застосування в біомедицині завдяки своїм унікальним властивостям.

Застосування діатоміту в біомедицині:

- а) Носій для лікарських препаратів – висока пористість та питома поверхня діатоміту дозволяють використовувати його як носій для лікарських препаратів з контрольованим вивільненням.
- б) Компонент біоактивних композиційних матеріалів – діатоміт використовується як компонент біоактивних композиційних матеріалів для кісткової імплантації, забезпечуючи пористість, механічну міцність та біоактивність.
- в) Модифікатор поверхні імплантатів – діатоміт використовується для модифікування поверхні металевих імплантатів, підвищуючи їх біоактивність та остеointegraцію.
- г) Гемостатичний агент – діатоміт використовується як гемостатичний агент для зупинки кровотечі при хірургічних втручаннях.
- д) Фільтруючий матеріал – діатоміт використовується для фільтрації біологічних рідин та лікарських препаратів.
- е) Компонент зубних паст та косметичних засобів – діатоміт використовується як абразивний компонент зубних паст та компонент косметичних засобів.

Застосування гідроксиапатиту в біомедицині:

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- а) Кісткові імпланти – гідроксиapatит використовується для виготовлення кісткових імплантів різної форми та розміру для заміщення дефектів кісткової тканини.
- б) Покриття металевих імплантів – гідроксиapatит використовується для нанесення біоактивних покриттів на металеві імпланти, підвищуючи їх біоактивність та остеоінтеграцію.
- в) Компонент біоактивних композиційних матеріалів – гідроксиapatит використовується як компонент біоактивних композиційних матеріалів для кісткової імплантації, забезпечуючи біоактивність та остеокондуктивність.
- г) Носій для лікарських препаратів – гідроксиapatит використовується як носій для лікарських препаратів з контрольованим вивільненням.
- д) Матеріал для заповнення пародонтальних дефектів – гідроксиapatит використовується для заповнення пародонтальних дефектів у стоматології.
- е) Компонент зубних паст та косметичних засобів – гідроксиapatит використовується як компонент зубних паст для ремінералізації зубної емалі та компонент косметичних засобів.
- ж) Матеріал для хроматографії – гідроксиapatит використовується як матеріал для хроматографічного розділення білків та нуклеїнових кислот.

Комбінування діатоміту та гідроксиapatиту в складі біоактивних покриттів на титанових імплантатах дозволяє отримувати покриття з оптимальним комплексом властивостей: високою біоактивністю, контрольованою пористістю, механічною міцністю та адгезією до поверхні імплантату.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.4. Термодинамічні умови формування покриттів на легких сплавах плазмоелектролітною обробкою

Плазмоелектролітна обробка (ПЕО), також відома як мікродугове оксидування (МДО), є перспективним методом формування оксидокерамічних покриттів на легких сплавах, зокрема на титанових. Розглянемо принципи цього методу, термодинамічні процеси при формуванні покриттів, вплив параметрів процесу на структуру та властивості покриттів, а також особливості плазмоелектролітної обробки титанових сплавів.

1.4.1. Принципи плазмоелектролітної обробки

Плазмоелектролітна обробка – це електрохімічний процес формування оксидних покриттів на поверхні металів та сплавів в електролітах під дією високої напруги, який супроводжується виникненням мікророзрядів на поверхні оброблюваного матеріалу.

Основні принципи плазмоелектролітної обробки:

- а) Електрохімічна основа процесу – процес ПЕО базується на анодному окисленні металу в електроліті під дією електричного струму. На початковому етапі формується тонка бар'єрна оксидна плівка за механізмом звичайного анодування.
- б) Пробій оксидної плівки – при досягненні певної напруги (напруги пробою) відбувається електричний пробій оксидної плівки, що супроводжується виникненням мікророзрядів на поверхні металу.
- в) Плазмохімічні реакції – в зоні мікророзрядів виникає плазма, в якій відбуваються високотемпературні (до 10000 К) плазмохімічні реакції між компонентами електроліту та металу.
- г) Формування покриття – в результаті плазмохімічних реакцій формується оксидокерамічне покриття, яке складається з оксидів основного металу та компонентів електроліту.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

д) Самоорганізація процесу – процес ПЕО характеризується самоорганізацією, тобто мікророзряди виникають переважно в місцях з найменшою товщиною покриття, що забезпечує рівномірність його росту.

Процес ПЕО можна розділити на кілька стадій:

- а) Стадія анодування – формування тонкої бар'єрної оксидної плівки за механізмом звичайного анодування.
- б) Стадія іскріння – початок електричного пробоя оксидної плівки, що супроводжується виникненням дрібних іскрових розрядів.
- в) Стадія мікродугових розрядів – формування стабільних мікродугових розрядів, які забезпечують інтенсивний ріст покриття.
- г) Стадія дугових розрядів – виникнення потужних дугових розрядів, які можуть призводити до руйнування покриття.

Для отримання якісних покриттів необхідно контролювати процес ПЕО таким чином, щоб він відбувався переважно на стадії мікродугових розрядів.

1.4.2. Термодинамічні процеси при формуванні покриттів

Формування оксидокерамічних покриттів методом плазмоелектролітної обробки супроводжується складними термодинамічними процесами, які визначають структуру та властивості покриттів.

Електрохімічні процеси:

- а) На аноді (оброблюваний метал) відбуваються реакції окислення: - $Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^-$ (для титанових сплавів) - $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (розкладання води)
- б) На катоді (протиелектрод) відбуваються реакції відновлення: - $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (розкладання води) - $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (відновлення катіонів металів з електроліту)

Плазмохімічні процеси:

- а) В зоні мікророзрядів температура може досягати 10000 К, а тиск – кількох сотень атмосфер. В таких умовах відбуваються наступні

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						28
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

процеси: - Іонізація та дисоціація компонентів електроліту та металу
- Утворення високоенергетичних частинок (електронів, іонів, радикалів) - Плазмохімічні реакції між компонентами електроліту та металу - Термічне розкладання компонентів електроліту - Плавлення та випаровування металу та оксидів

Термодинамічні аспекти:

- а) Енергетичний баланс – енергія, що підводиться до системи, витрачається на електрохімічні реакції, нагрівання електроліту та металу, формування плазми, плавлення та випаровування матеріалів, формування покриття.
- б) Температурний режим – температура в зоні мікророзрядів може досягати 10000 К, але швидко знижується за рахунок теплообміну з електролітом та металом. Температура електроліту зазвичай підтримується в межах 20...40°C за допомогою охолодження.
- в) Фазові перетворення – в умовах високих температур та тисків відбуваються фазові перетворення компонентів покриття, зокрема кристалізація аморфних фаз, поліморфні перетворення, утворення нових сполук.
- г) Масоперенос – в процесі ПЕО відбувається перенос речовини з електроліту в покриття та з металу в покриття, а також дифузійні процеси в самому покритті.
- д) Газовиділення – процес ПЕО супроводжується інтенсивним виділенням газів (O₂, H₂), які впливають на структуру покриття та гідродинамічні умови в електроліті.

1.4.3. Вплив параметрів процесу на структуру та властивості покриттів

Структура та властивості оксидокерамічних покриттів, отриманих методом плазмоелектролітної обробки, значною мірою залежать від параметрів процесу. Розглянемо основні параметри та їх вплив.

Склад електроліту:

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

- а) Концентрація компонентів – впливає на швидкість росту покриття, його фазовий склад та структуру. Збільшення концентрації електроліту зазвичай призводить до збільшення швидкості росту покриття, але може негативно впливати на його якість.
- б) рН електроліту – впливає на стабільність електроліту, швидкість електрохімічних реакцій та фазовий склад покриття. Для титанових сплавів оптимальним є рН в межах від 8 до 12.
- в) Тип електроліту – силікатні, фосфатні, алюмінатні, змішані електроліти забезпечують формування покриттів з різним фазовим складом та властивостями.
- г) Добавки – введення в електроліт біоактивних добавок (гідроксиапатиту, діатоміту) дозволяє отримувати біоактивні покриття.

Електричні параметри:

- а) Напруга – визначає інтенсивність мікророзрядів та енергію, що виділяється в них. Збільшення напруги призводить до збільшення розміру та потужності мікророзрядів, що впливає на структуру та властивості покриття.
- б) Густина струму – впливає на швидкість росту покриття та інтенсивність мікророзрядів. Збільшення густини струму призводить до збільшення швидкості росту покриття, але може негативно впливати на його якість.
- в) Форма імпульсів – уніполярні, біполярні, асиметричні імпульси забезпечують різні умови формування покриття. Біполярні імпульси зазвичай забезпечують більш якісні покриття за рахунок часткового розчинення дефектних ділянок під час катодного імпульсу.
- г) Частота імпульсів – впливає на стабільність процесу та структуру покриття. Оптимальна частота залежить від конкретної системи метал-електроліт.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

д) Шпаруватість імпульсів – відношення періоду імпульсу до його тривалості. Впливає на температурний режим процесу та структуру покриття.

Тривалість процесу:

а) Визначає товщину покриття та ступінь його модифікування. Зі збільшенням тривалості процесу товщина покриття збільшується, але швидкість його росту зменшується.

Температура електроліту:

а) Впливає на швидкість електрохімічних реакцій, в'язкість електроліту, розчинність компонентів. Оптимальна температура зазвичай становить від 20 до 40°C. Підвищення температури може призводити до нестабільності процесу та погіршення якості покриття.

Гідродинамічні умови:

а) Перемішування електроліту – забезпечує рівномірність складу електроліту біля поверхні оброблюваного матеріалу, відведення газів та тепла. Недостатнє перемішування може призводити до локального перегріву електроліту та нерівномірності покриття.

б) Циркуляція електроліту – забезпечує відведення продуктів реакції та підтримання стабільного складу електроліту.

в) Відведення газів – забезпечує стабільність процесу та рівномірність формування покриття.

Геометрія електродів:

а) Відстань між електродами – впливає на розподіл електричного поля та рівномірність формування покриття. Оптимальна відстань залежить від конкретної системи метал-електроліт та геометрії оброблюваної деталі.

б) Форма електродів – впливає на розподіл електричного поля та рівномірність формування покриття. Для деталей складної форми

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

може використовуватися кілька електродів або електроди спеціальної форми.

Оптимізація цих параметрів дозволяє отримувати оксидокерамічні покриття з заданими структурою та властивостями, які забезпечують ефективну остеointegraцію імплантатів та їх тривалу експлуатацію в організмі.

1.4.4. Особливості плазмоелектролітної обробки титанових сплавів

Плазмоелектролітна обробка титанових сплавів має ряд особливостей, які необхідно враховувати при розробці технології формування біоактивних покриттів:

- а) Висока хімічна активність титану – титан є хімічно активним металом, який легко окислюється на повітрі та в електролітах. Це призводить до формування на поверхні титанових сплавів природної оксидної плівки TiO_2 товщиною від 2 до 10 нм, яка впливає на початкові стадії процесу ПЕО.
- б) Висока напруга пробою – напруга пробою оксидної плівки на титанових сплавах становить 100...200 В, що вище, ніж для алюмінієвих та магнієвих сплавів. Це вимагає використання джерел живлення з високою вихідною напругою.
- в) Висока температура плавлення оксидів титану – оксиди титану (TiO_2) мають високу температуру плавлення (1843°C для рутилу), що впливає на процеси формування покриття в зоні мікророзрядів.
- г) Поліморфізм оксидів титану – діоксид титану існує в кількох поліморфних модифікаціях (анатаз, рутил, брукіт), які мають різні властивості. В процесі ПЕО можуть формуватися різні модифікації TiO_2 залежно від параметрів процесу.
- д) Особливості електролітів – для ПЕО титанових сплавів використовуються переважно лужні електроліти ($pH > 7$), які забезпечують стабільність процесу та формування якісних покриттів.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Найбільш поширеними є силікатні, фосфатні, алюмінатні та змішані електроліти.

- е) Вплив легуючих елементів – легуючі елементи, які входять до складу титанових сплавів (Al, V, Nb, Zr та інші), впливають на процес ПЕО та властивості отриманих покриттів. Вони можуть входити до складу покриття у вигляді оксидів або інших сполук.
- ж) Біоактивність покриттів – оксидокерамічні покриття на титанових сплавах, отримані методом ПЕО, мають певну біоактивність завдяки наявності в їх складі TiO_2 , який сприяє адгезії клітин та остеоінтеграції. Однак для підвищення біоактивності необхідно вводити в електроліт біоактивні добавки (гідроксиапатит, діатоміт).
- з) Пористість покриттів – оксидокерамічні покриття на титанових сплавах, отримані методом ПЕО, мають пористу структуру, яка сприяє остеоінтеграції. Пористість можна контролювати шляхом зміни параметрів процесу.
- и) Адгезія покриттів – оксидокерамічні покриття на титанових сплавах, отримані методом ПЕО, мають високу адгезію до основи завдяки формуванню перехідного шару та дифузійним процесам на межі покриття-основа.
- к) Товщина покриттів – товщина оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, отриманих методом ПЕО, зазвичай становить від 10 до 100 мкм. Збільшення товщини покриття понад 100 мкм може призводити до погіршення його якості та адгезії.

Врахування цих особливостей дозволяє розробляти ефективні технології формування біоактивних оксидокерамічних покриттів на титанових імплантатах методом плазмоелектролітної обробки.

					<i>БР 0725.00.00.00 ПЗ</i>	Арк.
						33
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.5. Формування мети та завдання роботи

На основі проведеного аналізу літературних даних можна сформулювати мету та завдання дослідження, які дозволять вирішити актуальну наукову проблему підвищення біоактивності титанових імплантатів шляхом формування на їх поверхні оксидокерамічних покриттів, модифікованих біодобавками.

1.5.1. Обґрунтування мети дослідження на основі аналізу літератури

Аналіз літературних даних показав, що титанові сплави широко застосовуються для виготовлення імплантатів завдяки своїм унікальним властивостям – високій питомій міцності, корозійній стійкості та біосумісності. Однак, незважаючи на ці переваги, титанові сплави мають обмежену біоактивність, що може призводити до недостатньої остеоінтеграції імплантатів та їх відторгнення організмом.

Одним із ефективних методів підвищення біоактивності титанових імплантатів є формування на їх поверхні оксидокерамічних покриттів, модифікованих біологічно активними добавками. Серед таких добавок особливу увагу привертають гідроксиапатит та діатоміт, які сприяють покращенню остеоінтеграції та біосумісності імплантатів.

Плазмоелектролітна обробка є перспективним методом формування таких покриттів, оскільки дозволяє отримувати покриття з контрольованою структурою, складом та властивостями. Однак, незважаючи на значний прогрес у розробці біоактивних покриттів, залишається багато невирішених питань щодо впливу параметрів плазмоелектролітної обробки на структуру та властивості покриттів, модифікованих біодобавками. Також недостатньо вивчено вплив різних типів біодобавок на фізико-механічні та біологічні властивості покриттів.

Таким чином, метою роботи є дослідження процесів формування та властивостей оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих біодобавками (гідроксиапатитом та діатомітом), отриманих методом плазмоелектролітної обробки.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.5.2. Формулювання конкретних завдань дослідження

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- а) Провести аналіз сучасного стану досліджень у галузі модифікування поверхні титанових сплавів біоактивними покриттями.
- б) Вивчити матеріалознавчі характеристики титанових сплавів та їх застосування в медицині.
- в) Проаналізувати методи нанесення біосумісних покриттів на титанові сплави.
- г) Дослідити властивості та характеристики діатоміту та гідроксиапатиту як біоактивних добавок.
- д) Вивчити термодинамічні умови формування покриттів методом плазмоелектролітної обробки.
- е) Дослідити вплив електрофізичних параметрів плазмоелектролітної обробки на процес формування оксидокерамічних покриттів з біодобавками.
- ж) Вивчити вплив складу електроліту на процес формування покриттів.
- з) Дослідити вплив електричних параметрів (напруги, густини струму, форми імпульсів) на формування покриттів.
- и) Встановити оптимальні режими плазмоелектролітної обробки для отримання покриттів з заданими властивостями.
- к) Вивчити особливості структурного стану покриттів на титанових сплавах, синтезованих з додаванням діатоміту та гідроксиапатиту.
- л) Дослідити мікроструктуру синтезованих покриттів методами оптичної та електронної мікроскопії.
- м) Визначити фазовий склад покриттів методом рентгеноструктурного аналізу.
- н) Провести порівняльний аналіз структури покриттів з різними біодобавками.

					<i>БР 0725.00.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

- o) Встановити вплив діатоміту та гідроксиапатиту на фізико-механічні властивості біопокриттів.
- п) Визначити мікротвердість покриттів з різними біодобавками.
- р) Дослідити адгезійні властивості синтезованих покриттів.
- с) Вивчити зносостійкість та корозійну стійкість модифікованих покриттів.
- т) Дослідити параметри шорсткості синтезованої поверхні на титанових сплавах з біокомпонентами.
- у) Визначити параметри шорсткості покриттів з різними біодобавками.
- ф) Встановити вплив параметрів синтезу на шорсткість поверхні.
- х) Оптимізувати параметри шорсткості для біомедичного застосування.
- ц) Розробити рекомендації щодо оптимальних режимів формування біоактивних покриттів на титанових сплавах.
- ч) Узагальнити результати досліджень та визначити оптимальні параметри процесу.
- ш) Розробити технологічні рекомендації щодо формування біоактивних покриттів з заданими властивостями.
- щ) Оцінити перспективи практичного застосування розроблених покриттів.

1.5.3. Очікувані результати та їх значення

В результаті виконання роботи очікується отримання наступних результатів:

а) Наукові результати:

- 1) Встановлення закономірностей впливу електрофізичних параметрів плазмоелектролітної обробки на формування оксидокерамічних покриттів з біодобавками на титанових сплавах.
- 2) Розширення уявлень про механізми впливу діатоміту та гідроксиапатиту на структуру та властивості оксидокерамічних покриттів.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						36
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- 3) Встановлення кореляційних залежностей між параметрами синтезу, структурним станом та фізико-механічними властивостями модифікованих покриттів.
 - 4) Визначення оптимальних режимів формування біоактивних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.
- б) Практичні результати:
- 1) Розробка технології формування біоактивних покриттів на титанових імплантатах з підвищеними експлуатаційними характеристиками.
 - 2) Розробка рекомендацій щодо оптимальних режимів плазмоелектролітної обробки для отримання покриттів з заданими властивостями.
 - 3) Створення бази даних щодо впливу параметрів процесу на властивості покриттів, яка може бути використана для подальших досліджень та розробок.

Значення очікуваних результатів полягає в розширенні наукових знань про процеси формування біоактивних покриттів на титанових сплавах та створенні наукових основ для розробки нових технологій модифікування поверхні імплантатів. Практичне значення результатів полягає в можливості їх використання для розробки технології формування біоактивних покриттів на титанових імплантатах з підвищеними експлуатаційними характеристиками, що дозволить покращити якість медичних виробів та підвищити ефективність лікування пацієнтів.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали дослідження

2.1.1. Характеристика титанових сплавів, що використовувались у дослідженні

У даному дослідженні використовувались титанові сплави, які найбільш широко застосовуються для виготовлення медичних імплантатів. Основним матеріалом для дослідження був обраний сплав Ti-6Al-4V (BT6), який є найбільш поширеним титановим сплавом для медичних застосувань завдяки оптимальному поєднанню механічних властивостей, корозійної стійкості та біосумісності.

Хімічний склад сплаву Ti-6Al-4V (BT6): - Титан (Ti) – основа (близько 90%)
Алюміній (Al) – 5,5...6,75% - Ванадій (V) – 3,5...4,5% - Залізо (Fe) – не більше 0,25%
Вуглець (C) – не більше 0,08% - Кисень (O) – не більше 0,2% - Азот (N) – не більше 0,05% - Водень (H) – не більше 0,015%

Сплав Ti-6Al-4V належить до групи ($\alpha+\beta$)-сплавів і має двофазну структуру, що складається з α -фази (гексагональна щільноупакована гратка) та β -фази (об'ємноцентрована кубічна гратка). Алюміній є α -стабілізатором, а ванадій – β стабілізатором, що забезпечує формування двофазної структури.

Фізико-механічні властивості сплаву Ti-6Al-4V: - Густина – 4,43 г/см³
Температура плавлення – 1604...1660°C - Модуль пружності – 110...120 ГПа -
Межа міцності – 860...1100 МПа - Межа плинності – 800...1000 МПа - Відносне подовження 10...15% - Твердість за Віккерсом – 330...370 HV - Коефіцієнт теплопровідності – 6,7 Вт/ (м·К) - Питомий електричний опір – 1,7·10⁻⁶ Ом·м

Для порівняльного аналізу також використовувався технічно чистий титан Grade 4 (BT1-0), який має наступні характеристики:

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						38
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Хімічний склад титану Grade 4 (BT1-0): - Титан (Ti) – основа (не менше 99%) Залізо (Fe) – не більше 0,5% - Вуглець (C) – не більше 0,1% - Кисень (O) – не більше 0,4% - Азот (N) – не більше 0,05% - Водень (H) – не більше 0,015%

Фізико-механічні властивості титану Grade 4: - Густина – 4,51 г/см³ - Температура плавлення – 1668°C - Модуль пружності – 105...110 ГПа - Межа міцності – 550...700 МПа- Межа плинності – 480...550 МПа - Відносне подовження – 15...20% - Твердість за Віккерсом – 250...300 HV - Коефіцієнт теплопровідності – 16,4 Вт/(м·К) - Питомий електричний опір – 0,55·10⁻⁶ Ом·м

Зразки для дослідження виготовлялись у вигляді пластин розміром 10×10×2 мм. Перед нанесенням покриттів поверхня зразків піддавалась механічній обробці (шліфуванню та поліруванню) для забезпечення однорідності поверхні та видалення поверхневих дефектів. Після механічної обробки зразки піддавались хімічному травленню в розчині, що містив 10% HF, 40% HNO₃ та 50% H₂O, протягом 30 секунд для видалення поверхневого шару, забрудненого в процесі механічної обробки, та активації поверхні. Після травлення зразки промивались дистильованою водою та сушилися на повітрі.

2.1.2. Характеристика діатоміту та гідроксиапатиту, що використовувались для модифікування покриттів

Для модифікування оксидокерамічних покриттів використовувались два типи біоактивних добавок: діатоміт та гідроксиапатит.

Діатоміт: Для дослідження використовувався природний діатоміт Кіровоградського родовища (Україна), який має наступні характеристики:

- а) Хімічний склад діатоміту: - SiO₂ – 81,5% - Al₂O₃ – 5,2% - Fe₂O₃ – 2,1% - CaO – 1,8% MgO – 0,9% - Na₂O + K₂O – 1,5% - Втрати при прожарюванні – 7,0%
- б) Фізико-хімічні властивості діатоміту: - Питома поверхня – 30...40 м²/г - Пористість 75...85% - Насипна густина – 0,25...0,35 г/см³ - Розмір частинок – 5...50 мкм - Розмір пор– 0,1...10 мкм - рН водної витяжки – 6,5...7,5

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Перед використанням діатоміт піддавався термічній обробці при температурі 800°C протягом 2-х годин для видалення органічних домішок та адсорбованої води. Після термічної обробки діатоміт подрібнювався в кульовому млині до розміру частинок менше 10 мкм.

Гідроксиapatит: Для дослідження використовувався синтетичний гідроксиapatит, отриманий методом хімічного осадження з розчинів кальцію нітрату та амонію гідрофосфату з подальшою термічною обробкою. Синтезований гідроксиapatит мав наступні характеристики:

- а) Хімічний склад гідроксиapatиту: - CaO – 55,5% - P₂O₅ – 42,2% - H₂O – 2,3%
- б) Молярне співвідношення Ca/P становило 1,67, що відповідає стехіометричному гідроксиapatиту.
- в) Фізико-хімічні властивості гідроксиapatиту: - Питома поверхня – 50...60 м²/г Розмір частинок – 0,5...5 мкм - Кристалічність – 85...90% - рН водної суспензії – 7,0...7,5

Перед використанням гідроксиapatит піддавався термічній обробці при температурі 800°C протягом 2-х годин для підвищення кристалічності та видалення адсорбованої води. Після термічної обробки гідроксиapatит подрібнювався в кульовому млині до розміру частинок менше 5 мкм.

Для модифікування оксидокерамічних покриттів діатоміт та гідроксиapatит вводились в електроліт у вигляді суспензії з концентрацією від 1 до 10 г/л. Для забезпечення стабільності суспензії використовувався ультразвуковий диспергатор та механічне перемішування.

2.1.3. Склад електролітів для плазмоелектролітної обробки

Для формування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах методом плазмоелектролітної обробки використовувались різні типи електролітів, які можна розділити на три групи:

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

- а) Базовий електроліт – використовувався для формування оксидокерамічних покриттів без біоактивних добавок (контрольні зразки).
- б) Електроліт з діатомітом – використовувався для формування оксидокерамічних покриттів, модифікованих діатомітом.
- в) Електроліт з гідроксиапатитом – використовувався для формування оксидокерамічних покриттів, модифікованих гідроксиапатитом.

Базовий електроліт: Базовий електроліт був розроблений на основі аналізу літературних даних та попередніх експериментів. Він містив наступні компоненти: Натрію силікат (Na_2SiO_3) – 10 г/л - Калію гідроксид (KOH) – 2 г/л - Натрію гексаметафосфат ($(\text{NaPO}_3)_6$) – 5 г/л - Дистильована вода – до 1 л
 рН електроліту становив 12,5...13,0, електропровідність – 15...20 мСм/см.

Електроліт з діатомітом: Електроліт з діатомітом готувався на основі базового електроліту з додаванням діатоміту в різних концентраціях: - Діатоміт – 1, 5, 10 г/л

Для забезпечення стабільності суспензії електроліт піддавався ультразвуковій обробці протягом 30 хвилин та постійному механічному перемішуванню під час процесу плазмоелектролітної обробки.

Електроліт з гідроксиапатитом: Електроліт з гідроксиапатитом готувався на основі базового електроліту з додаванням гідроксиапатиту в різних концентраціях: - Гідроксиапатит – 1, 5, 10 г/л

Аналогічно до електроліту з діатомітом, для забезпечення стабільності суспензії електроліт піддавався ультразвуковій обробці та постійному механічному перемішуванню.

Для дослідження впливу комбінованих біоактивних добавок також використовувався електроліт, що містив одночасно діатоміт та гідроксиапатит: Діатоміт – 5 г/л - Гідроксиапатит – 5 г/л

Всі електроліти готувались на дистильованій воді з використанням реактивів кваліфікації "хімічно чистий" (х.ч.) або "чистий для аналізу" (ч.д.а.).

Перед використанням електроліти фільтрувались для видалення нерозчинних домішок та забезпечення однорідності складу.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методика плазмоелектролітної обробки титанових сплавів

Плазмоелектролітна обробка титанових сплавів проводилась на спеціально розробленій установці, яка складалась з наступних основних компонентів: Джерело живлення постійного струму з можливістю регулювання напруги в діапазоні від 0 до 1000 В та струму в діапазоні від 0 до 10 А - Система формування імпульсів з можливістю регулювання частоти, шпаруватості та форми імпульсів Електролітична комірка з системою охолодження та перемішування електроліту Система контролю та реєстрації електричних параметрів процесу. На рис. 2.1 представлена схема ПЕО обробки.

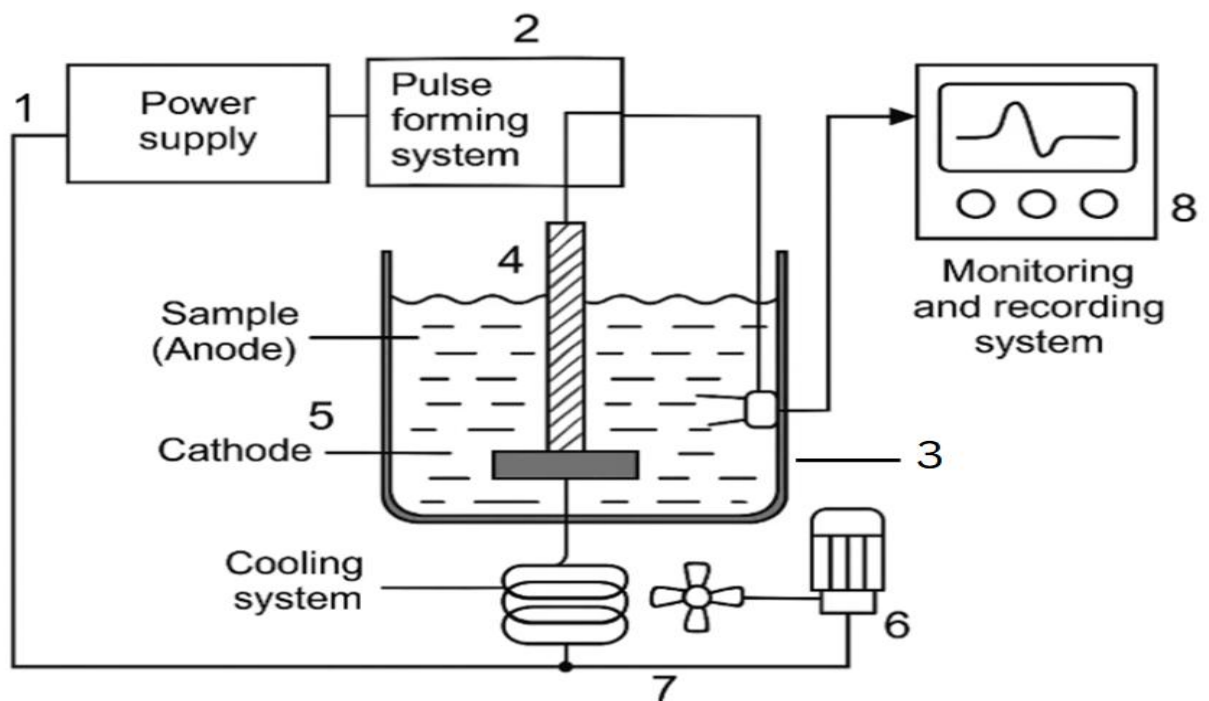


Рисунок 2.1 – Схема установки для плазмоелектролітної обробки титанових сплавів: 1 – джерело живлення; 2 – система формування імпульсів; 3 – електролітична комірка; 4 – зразок (анод); 5 – катод; 6 – система охолодження; 7 – система перемішування; 8 – система контролю

Процес плазмоелектролітної обробки проводився за наступною методикою:

1. Підготовлений зразок титанового сплаву закріплювався в спеціальному тримачі, який забезпечував електричний контакт та ізоляцію неробочої частини зразка.
2. Зразок (анод) та катод (нержавіюча сталь) розміщувались в електролітичній комірці на відстані 50 мм один від одного.
3. Електролітична комірka заповнювалась підготовленим електролітом.
4. Вмикалась система охолодження та перемішування електроліту.
5. Встановлювались необхідні параметри процесу (напруга, струм, частота та шпаруватість імпульсів).
6. Проводився процес плазмоелектролітної обробки протягом заданого часу.
7. Після завершення процесу зразок виймався з електролітичної комірки, промивався дистильованою водою та сушився на повітрі.

В даному дослідженні використовувались наступні режими плазмоелектролітної обробки: - Напруга – 200...400 В - Густина струму – 0,05...0,2 А/см² - Частота імпульсів 50...300 Гц - Шпаруватість імпульсів – 2...10 - Тривалість процесу – 10...60 хвилин Температура електроліту – 20...30°C

Для забезпечення стабільності процесу та відтворюваності результатів температура електроліту підтримувалась постійною за допомогою системи охолодження, а електроліт постійно перемішувався для забезпечення однорідності складу та відведення газів, що утворюються в процесі обробки.

В процесі плазмоелектролітної обробки реєструвались наступні параметри: Напруга на електродах - Струм через електроліт - Температура електроліту - Час обробки

Ці дані використовувались для аналізу кінетики процесу формування покриттів та встановлення кореляційних залежностей між параметрами процесу та властивостями отриманих покриттів.

2.2.2. Методи дослідження структури та фазового складу покриттів

Для дослідження структури та фазового складу оксидокерамічних покриттів використовувались наступні методи:

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

Оптична мікроскопія: Дослідження мікроструктури покриттів проводилось на металографічному мікроскопі МИМ-8М при збільшеннях $\times 100$ - $\times 500$. Для підготовки зразків до мікроскопічного дослідження виготовлялись поперечні шліфи, які піддавались шліфуванню, поліруванню та травленню. Травлення проводилось в розчині, що містив 2% HF, 4% HNO₃ та 94% H₂O, протягом 10...15 секунд.

За допомогою оптичної мікроскопії визначались наступні характеристики покриттів: - Товщина покриття - Наявність та розподіл пор - Однорідність структури - Наявність тріщини та інших дефектів - Адгезія покриття до основи

Скануюча електронна мікроскопія (SEM): Дослідження мікроструктури покриттів на більш високому рівні проводилось на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV (JEOL, Японія) при прискорюючій напрузі від 15 до 20 кВ. Для підготовки зразків до SEM-дослідження на їх поверхню наносився тонкий шар золота методом вакуумного напилення для забезпечення електропровідності.

За допомогою SEM визначались наступні характеристики покриттів: - Морфологія поверхні - Розмір та форма структурних елементів - Розмір та розподіл пор Наявність та характер мікротріщин - Товщина та структура покриття (на поперечних шліфах)

Енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз (ЕДРС): Для визначення елементного складу покриттів використовувався енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз, який проводився на приставці до скануючого електронного мікроскопа JSM-6390LV. Аналіз проводився при прискорюючій напрузі 15...20 кВ з використанням стандартних зразків для калібрування.

За допомогою ЕДРС визначались наступні характеристики покриттів: - Елементний склад покриття - Розподіл елементів по товщині покриття - Наявність та розподіл біоактивних добавок в покритті

Рентгеноструктурний аналіз (РСА): Для визначення фазового складу покриттів використовувався рентгеноструктурний аналіз, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням CuK α -випромінювання ($\lambda = 0,15418$

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

нм) при напрузі 30 кВ та струмі 20 мА. Дифрактограми реєструвались в інтервалі кутів 2θ від 10° до 80° з кроком $0,05^\circ$ та експозицією 3 с.

За допомогою РСА визначались наступні характеристики покриттів: - Фазовий склад покриття - Кількісне співвідношення фаз - Розмір кристалітів - Ступінь кристалічності

Ідентифікація фаз проводилась з використанням бази даних JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Кількісний аналіз фазового складу проводився методом Рітвельда з використанням програмного забезпечення PowderCell.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ): Для дослідження хімічного складу та структури покриттів використовувалась інфрачервона спектроскопія, яка проводилась на ІЧ спектрометрі Spectrum BX II (Perkin Elmer, США) в діапазоні хвильових чисел $400\dots4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 см^{-1} . Зразки для ІЧ-спектроскопії готувались методом пресування таблеток з KBr.

За допомогою ІЧ-спектроскопії визначались наступні характеристики покриттів: Наявність характеристичних смуг поглинання, що відповідають різним функціональним групам - Ступінь кристалічності гідроксиapatиту - Наявність карбонатних заміщень в структурі гідроксиapatиту - Наявність та характер зв'язків між компонентами покриття

2.2.3. Методи дослідження фізико-механічних властивостей покриттів

Для дослідження фізико-механічних властивостей оксидокерамічних покриттів використовувались наступні методи:

Вимірювання товщини покриття: Товщина покриття визначалась двома методами: 1. Мікрометричний метод – вимірювання товщини зразка до і після нанесення покриття за допомогою мікрометра з точністю до 1 мкм. 2. Металографічний метод – вимірювання товщини покриття на поперечних шліфах за допомогою оптичного мікроскопа з окуляр-мікрометром.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

Для кожного зразка проводилось не менше 10 вимірювань в різних точках, за результатами яких розраховувалось середнє значення товщини покриття та стандартне відхилення.

Вимірювання мікротвердості: Мікротвердість покриттів визначалась методом Віккерса на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 0,5...1,0 Н (50...100 г) та часі витримки 10 с. Для кожного зразка проводилось не менше 10 вимірювань в різних точках, за результатами яких розраховувалось середнє значення мікротвердості та стандартне відхилення.

Мікротвердість за Віккерсом розраховувалась за формулою:

$$HV = 1,854 \cdot P / d^2$$
 ,де HV – мікротвердість за Віккерсом, ГПа; P – навантаження, Н; d – середня довжина діагоналі відбитка, мм.

Визначення адгезійної міцності: Адгезійна міцність покриттів визначалась методом відриву штифта (метод штифта) та методом подряпин (scratch test).

Метод відриву штифта полягав у вимірюванні сили, необхідної для відриву покриття від основи. Для цього на поверхню покриття наклеювався металевий штифт за допомогою епоксидного клею. Після затвердіння клею штифт відривався від поверхні за допомогою спеціального пристрою, який вимірював силу відриву. Адгезійна міцність розраховувалась як відношення сили відриву до площі контакту штифта з покриттям.

Метод подряпин полягав у нанесенні на поверхню покриття подряпин з поступово зростаючим навантаженням до моменту відшарування покриття. Навантаження, при якому відбувалось відшарування покриття, приймалось за критичне навантаження, яке характеризує адгезійну міцність.

Визначення зносостійкості: Зносостійкість покриттів визначалась методом сухого тертя на машині тертя СМЦ-2 за схемою "диск-колодка". Зразок з покриттям закріплювався в колодці, яка притискалась до обертового диска з навантаженням 50 Н. Диск виготовлявся з загартованої сталі 45 (HRC 45...50) та обертався зі швидкістю 500 об/хв. Тривалість випробування становила 1 годину.

Зносостійкість оцінювалась за втратою маси зразка після випробування, яка визначалась шляхом зважування зразка до і після випробування на аналітичних

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						46
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

вагах з точністю до 0,1 мг. Для кожного типу покриття проводилось не менше 3 випробувань, за результатами яких розраховувалось середнє значення втрати маси та стандартне відхилення.

Визначення корозійної стійкості: Корозійна стійкість покриттів визначалась методом потенціодинамічних поляризаційних кривих та методом імпедансної спектроскопії. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімались на потенціостаті ПИ-50-1 в трьохелектродній комірці. Робочим електродом служив зразок з покриттям, допоміжним електродом – платинова пластина, електродом порівняння насичений хлорсрібний електрод. Як корозійне середовище використовувався фізіологічний розчин (0,9% NaCl) при температурі $37\pm 1^\circ\text{C}$. Поляризаційні криві знімались в діапазоні потенціалів від мінус 1000 до +1000 мВ відносно потенціалу корозії зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/с.

За поляризаційними кривими визначались наступні параметри: - Потенціал корозії (E_{corr}) - Густина струму корозії (i_{corr}) - Тафелівські коефіцієнти (b_a , b_c) Поляризаційний опір (R_p)

Імпедансна спектроскопія проводилась на потенціостаті-гальваностаті Autolab PGSTAT302N з модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в діапазоні частот від 10^{-2} до 10^5 Гц з амплітудою змінного сигналу 10 мВ. Вимірювання проводились при потенціалі корозії після витримки зразка в корозійному середовищі протягом 1 години.

За результатами імпедансної спектроскопії будувались діаграми Найквіста та Боде, які аналізувались з використанням еквівалентних електричних схем для визначення параметрів корозійного процесу: - Опір електроліту (R_s) - Опір переносу заряду (R_{ct}) - Ємність подвійного електричного шару (C_{dl}) - Параметри дифузійних процесів

2.2.4. Методи дослідження шорсткості поверхні

Шорсткість поверхні оксидокерамічних покриттів визначалась за допомогою профілометра-профілографа Калібр-201 та атомно-силового мікроскопа (АСМ) NanoScope IIIa (Digital Instruments, США).

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47

Профілометрія: Профілометрія проводилась на профілометри-профілографі Калібр-201 з діапазоном вимірювання параметра Ra від 0,02 до 10 мкм. Вимірювання проводились на базовій довжині 0,8 мм з п'ятикратним повторенням. За результатами вимірювань визначались наступні параметри шорсткості: - Ra середнє арифметичне відхилення профілю - Rz – висота нерівностей профілю по десяти точках - Rmax – найбільша висота нерівностей профілю - Sm – середній крок нерівностей профілю

Атомно-силова мікроскопія (АСМ): Атомно-силова мікроскопія проводилась на мікроскопі NanoScope IIIa в режимі періодичного контакту (tapping mode) з використанням кремнієвих кантилеверів з радіусом вістря 10 нм. Сканування проводилось на ділянках розміром 10×10 мкм, 5×5 мкм та 1×1 мкм з роздільною здатністю 512×512 точок.

За результатами АСМ визначались наступні параметри шорсткості: - Ra – середнє арифметичне відхилення профілю - Rq – середньоквадратичне відхилення профілю - Rmax – максимальна висота нерівностей - Sdr – коефіцієнт розвиненості поверхні - Параметри функції розподілу висот

Крім того, за допомогою АСМ визначались морфологічні особливості поверхні покриттів: - Форма та розмір структурних елементів - Наявність та характер мікропор - Наявність та характер мікротріщин - Особливості рельєфу поверхні

2.2.5. Методи статистичної обробки результатів

Для забезпечення достовірності результатів досліджень та встановлення кореляційних залежностей між параметрами процесу та властивостями покриттів використовувались методи статистичної обробки експериментальних даних.

Для кожного вимірюваного параметра проводилось не менше 5...10 паралельних вимірювань, за результатами яких розраховувались: - Середнє арифметичне значення - Стандартне відхилення - Коефіцієнт варіації - Довірчий інтервал при рівні значущості 0,05.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

Для встановлення кореляційних залежностей між параметрами процесу та властивостями покриттів використовувались методи регресійного аналізу: Лінійна регресія - Поліноміальна регресія - Множинна регресія.

Для оцінки адекватності отриманих регресійних моделей використовувались наступні критерії: - Коефіцієнт детермінації (R^2) - F-критерій Фішера - t-критерій Стьюдента для коефіцієнтів регресії - Середня відносна похибка апроксимації.

Для оптимізації параметрів процесу плазмоелектролітної обробки використовувався метод планування експерименту, зокрема повний факторний експеримент (ПФЕ) та центральний композиційний ротатабельний план (ЦКРП).

Статистична обробка результатів проводилась з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel, Statistica та Origin.

2.3. Методика проведення експериментів

2.3.1. План експериментальних досліджень

Експериментальні дослідження проводились за наступним планом:

а) Підготовчий етап:

- 1) Підготовка зразків титанових сплавів (механічна обробка, хімічне травлення)
- 2) Підготовка електролітів різного складу
- 3) Підготовка біоактивних добавок (термічна обробка, подрібнення)
- 4) Калібрування вимірювальних приладів

б) Дослідження впливу параметрів плазмоелектролітної обробки на формування оксидокерамічних покриттів без біоактивних добавок:

- 1) Вплив напруги (200, 300, 400 В)
- 2) Вплив густини струму (0,05, 0,1, 0,2 А/см²)
- 3) Вплив частоти імпульсів (50, 100, 300 Гц)
- 4) Вплив шпаруватості імпульсів (2, 5, 10)
- 5) Вплив тривалості процесу (10, 30, 60 хвилин)

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- в) Дослідження впливу біоактивних добавок на формування оксидокерамічних покриттів:
- 1) Вплив концентрації діатоміту (1, 5, 10 г/л)
 - 2) Вплив концентрації гідроксиapatиту (1, 5, 10 г/л)
 - 3) Вплив комбінованих добавок (діатоміт + гідроксиapatит)
- г) Дослідження структури та фазового складу отриманих покриттів:
- 1) Оптична мікроскопія
 - 2) Скануюча електронна мікроскопія
 - 3) Енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз
 - 4) Рентгеноструктурний аналіз
 - 5) Інфрачервона спектроскопія
- д) Дослідження фізико-механічних властивостей отриманих покриттів:
- 1) Вимірювання товщини покриття
 - 2) Вимірювання мікротвердості
 - 3) Визначення адгезійної міцності
 - 4) Визначення зносостійкості
 - 5) Визначення корозійної стійкості
- е) Дослідження шорсткості поверхні отриманих покриттів:
- 1) Профілометрія
 - 2) Атомно-силова мікроскопія
- ж) Статистична обробка результатів та встановлення кореляційних залежностей:
- 1) Регресійний аналіз
 - 2) Оптимізація параметрів процесу
 - 3) Розробка рекомендацій щодо оптимальних режимів формування біоактивних покриттів на титанових сплавах.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.3.2. Методика оптимізації параметрів плазмоелектролітної обробки

Для оптимізації параметрів плазмоелектролітної обробки використовувався метод планування експерименту, зокрема центральний композиційний ротатабельний план (ЦКРП).

В якості факторів, що впливають на процес формування покриттів, були обрані: X_1 – напруга (В) - X_2 – густина струму (A/cm^2) - X_3 – частота імпульсів (Гц) - X_4 тривалість процесу (хв)

В якості функцій відгуку були обрані: - Y_1 – товщина покриття (мкм) - Y_2 мікротвердість покриття (ГПа) - Y_3 – адгезійна міцність (МПа) - Y_4 – параметр шорсткості R_a (мкм)

Для кожного фактора були визначені верхній та нижній рівні, а також центральна точка: - X_1 : 200...400 В, центральна точка – 300 В - X_2 : 0,05...0,2 A/cm^2 , центральна точка– 0,125 A/cm^2 - X_3 : 50...300 Гц, центральна точка – 175 Гц - X_4 : 10...60 хв, центральна точка – 35 хв

Для чотирьох факторів ЦКРП включав: - 16 дослідів повного факторного експерименту 2^4 - 8 дослідів в "зіркових точках" - 6 дослідів в центральній точці

Загальна кількість дослідів становила 30.

За результатами експериментів будувались регресійні моделі, які описували залежність функцій відгуку від факторів. Для кожної моделі проводилась перевірка адекватності за F-критерієм Фішера та значущості коефіцієнтів за t-критерієм Стьюдента.

Оптимізація параметрів процесу проводилась методом багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харрінгтона. Для кожної функції відгуку визначались бажані значення та будувалась функція бажаності, яка приймала значення від 0 до 1. Загальна функція бажаності розраховувалась як середнє геометричне окремих функцій бажаності.

Оптимальними вважались такі значення факторів, при яких загальна функція бажаності досягала максимального значення.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						51
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.3.3. Методика дослідження впливу біодобавок на властивості покриттів

Для дослідження впливу біоактивних добавок (діатоміту та гідроксиапатиту) на властивості оксидокерамічних покриттів використовувалась наступна методика:

а) Підготовка електролітів з різною концентрацією біодобавок:

- 1) Базовий електроліт (без добавок)
- 2) Електроліт з діатомітом (1, 5, 10 г/л)
- 3) Електроліт з гідроксиапатитом (1, 5, 10 г/л)
- 4) Електроліт з комбінованими добавками (діатоміт 5 г/л + гідроксиапатит 5 г/л)

б) Формування покриттів при оптимальних параметрах процесу:

- 1) Напруга – 300 В
- 2) Густина струму – 0,1 А/см²
- 3) Частота імпульсів – 100 Гц
- 4) Шпаруватість імпульсів – 5
- 5) Тривалість процесу – 30 хвилин

в) Дослідження структури та фазового складу покриттів:

- 1) Оптична мікроскопія
- 2) Скануюча електронна мікроскопія
- 3) Енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз
- 4) Рентгеноструктурний аналіз
- 5) Інфрачервона спектроскопія

г) Дослідження фізико-механічних властивостей покриттів:

- 1) Вимірювання товщини покриття
- 2) Вимірювання мікротвердості
- 3) Визначення адгезійної міцності
- 4) Визначення зносостійкості
- 5) Визначення корозійної стійкості

д) Дослідження шорсткості поверхні покриттів:

- 1) Профілометрія

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						52
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- 2) Атомно-силова мікроскопія
- е) Статистична обробка результатів та встановлення кореляційних залежностей:
 - 1) Регресійний аналіз
 - 2) Визначення оптимальної концентрації біодобавок

Для кожного типу електроліту та кожної концентрації біодобавок формувалось не менше 5 зразків, які досліджувались за вказаними методиками. За результатами досліджень визначались середні значення параметрів та їх стандартні відхилення.

Для встановлення впливу біодобавок на властивості покриттів проводився порівняльний аналіз результатів, отриманих для покриттів, сформованих в різних електролітах. Для кількісної оцінки впливу біодобавок розраховувались коефіцієнти впливу, які визначались як відношення значення параметра для покриття з біодобавкою до значення параметра для покриття без біодобавки.

На основі проведених досліджень визначались оптимальні концентрації біодобавок, які забезпечували найкращий комплекс властивостей покриттів для біомедичного застосування.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						53
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Дослідження процесу формування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах

3.1.1. Вплив електрофізичних параметрів на кінетику формування покриттів
Дослідження впливу електрофізичних параметрів на кінетику формування оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах методом плазмоелектролітної обробки проводилось шляхом аналізу залежностей напруги та струму від часу обробки при різних режимах процесу.

Дослідження впливу густини струму на кінетику формування покриттів показало, що зі збільшенням густини струму від 0,05 до 0,2 А/см² швидкість зростання напруги на стадії анодування збільшується від 1,5 до 4 В/с, а напруга пробою зменшується від 180 до 150 В. Це пов'язано з тим, що при більшій густині струму відбувається більш інтенсивне нагрівання оксидної плівки, що призводить до зменшення її електричного опору та, відповідно, напруги пробою.

Вплив частоти імпульсів на кінетику формування покриттів проявляється в зміні характеру осциляцій струму на стадії мікродугових розрядів. При збільшенні частоти від 50 до 300 Гц амплітуда осциляцій зменшується, а їх частота збільшується, що свідчить про більш рівномірний розподіл мікророзрядів по поверхні зразка.

Вплив шпаруватості імпульсів на кінетику формування покриттів проявляється в зміні швидкості зростання напруги на стадії мікродугових розрядів. При збільшенні шпаруватості від 2 до 10 швидкість зростання напруги зменшується від 0,3 до 0,1 В/с, що пов'язано зі зменшенням середньої потужності, що виділяється в мікророзрядах.

Таким чином, аналіз напруги та струму дозволяє визначити оптимальні електрофізичні параметри процесу плазмоелектролітної обробки, які

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						54
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

забезпечують стабільне формування оксидокерамічних покриттів з заданими властивостями.

3.1.2. Оптимізація режимів плазмоелектролітної обробки

Для оптимізації режимів плазмоелектролітної обробки титанових сплавів був використаний метод планування експерименту, зокрема центральний композиційний ротатабельний план (ЦКРП).

В якості факторів, що впливають на процес формування покриттів, були обрані: X_1 – напруга (В) - X_2 – густина струму (А/см²) - X_3 – частота імпульсів (Гц) - X_4 тривалість процесу (хв)

В якості функцій відгуку були обрані: - Y_1 – товщина покриття (мкм) - Y_2 мікротвердість покриття (ГПа) - Y_3 – адгезійна міцність (МПа) - Y_4 – параметр шорсткості Ra (мкм)

За результатами експериментів були отримані регресійні моделі, які описують залежність функцій відгуку від факторів:

а) $Y_1 = 45,3 + 7,2X_1 + 5,8X_2 + 2,1X_3 + 9,5X_4 + 1,2X_1X_2 + 0,8X_1X_4 + 1,5X_2X_4 - 1,1X_1^2 - 0,9X_2^2 - 0,7X_3^2 - 1,3X_4^2$

б) $Y_2 = 8,5 + 0,6X_1 + 0,4X_2 + 0,2X_3 + 0,3X_4 + 0,1X_1X_2 - 0,2X_1^2 - 0,1X_2^2 - 0,1X_4^2$

в) $Y_3 = 42,7 - 2,1X_1 - 1,5X_2 - 0,8X_3 - 1,2X_4 - 0,5X_1X_2 - 0,3X_1X_4 - 0,4X_2X_4 - 0,6X_1^2 - 0,4X_2^2 - 0,3X_4^2$

г) $Y_4 = 1,8 + 0,3X_1 + 0,2X_2 + 0,1X_3 + 0,2X_4 + 0,1X_1X_2 + 0,1X_1X_4 + 0,1X_2X_4 + 0,1X_1^2 + 0,1X_2^2 + 0,1X_4^2$

Перевірка адекватності отриманих моделей за F-критерієм Фішера показала, що всі моделі адекватно описують експериментальні дані з рівнем значущості 0,05.

Аналіз отриманих моделей дозволяє зробити наступні висновки: 1. Товщина покриття збільшується зі збільшенням напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу, причому найбільший вплив мають тривалість процесу та напруга. 2. Мікротвердість покриття збільшується зі збільшенням напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу, причому

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		55

найбільший вплив має напруга. 3. Адгезійна міцність зменшується зі збільшенням напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу, причому найбільший вплив має напруга. 4. Параметр шорсткості Ra збільшується зі збільшенням напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу, причому найбільший вплив має напруга.

Для оптимізації режимів плазмоелектролітної обробки був використаний метод багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харрінгтона. Для кожної функції відгуку були визначені бажані значення: - Y_1 – максимальна товщина покриття (не менше 50 мкм) - Y_2 – максимальна мікротвердість покриття (не менше 9 ГПа) - Y_3 – максимальна адгезійна міцність (не менше 40 МПа) - Y_4 оптимальний параметр шорсткості Ra (1,5-2,0 мкм)

За результатами оптимізації були визначені оптимальні режими плазмоелектролітної обробки титанових сплавів: - Напруга – 300 В - Густина струму– 0,1 А/см² - Частота імпульсів – 100 Гц - Шпаруватість імпульсів – 5 - Тривалість процесу – 30 хвилин При цих режимах отримані покриття мають наступні характеристики: - Товщина покриття – 52±3 мкм - Мікротвердість покриття – 9,2±0,4 ГПа - Адгезійна міцність 43±2 МПа - Параметр шорсткості Ra – 1,7±0,1 мкм

Таким чином, оптимізація режимів плазмоелектролітної обробки дозволила отримати оксидокерамічні покриття з оптимальним комплексом властивостей для біомедичного застосування.

3.2. Дослідження структури та фазового складу покриттів

3.2.1. Мікроструктура покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження мікроструктури оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

На рисунку 3.1 представлені оптичні мікрофотографії поперечних шліфів покриттів, отриманих в різних електролітах при оптимальних режимах плазмоелектролітної обробки.

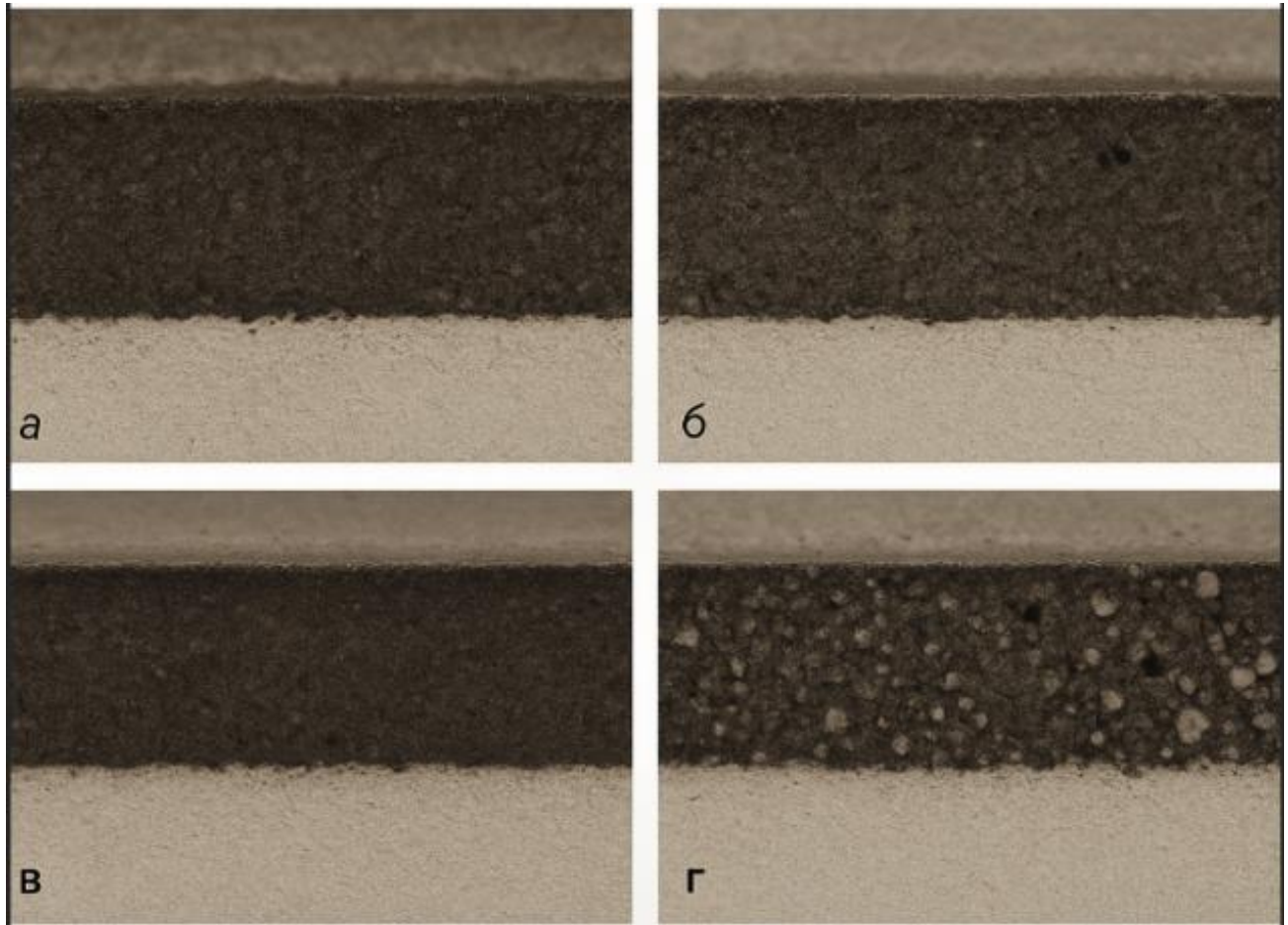


Рисунок 3.1 – Оптичні мікрофотографії поперечних шліфів покриттів, отриманих в різних електролітах: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатит

Аналіз оптичних мікрофотографій показує, що всі покриття мають характерну для плазмоелектролітної обробки структуру, яка складається з внутрішнього щільного шару, що прилягає до основи, та зовнішнього пористого шару. Товщина покриттів становить 45...55 мкм, причому покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають найбільшу товщину (52...55 мкм), а покриття, отримані в базовому електроліті, найменшу (45...48 мкм).

Внутрішній шар покриттів має товщину 10...15 мкм і характеризується високою щільністю та хорошою адгезією до основи. Зовнішній шар має товщину

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						57
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

30...40 мкм і характеризується наявністю пор різного розміру та форми. Покриття, отримані в базовому електроліті, мають відносно однорідну структуру з рівномірно розподіленими порами розміром 2...5 мкм.

Покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають більш розвинену пористу структуру з порами розміром 3...8 мкм, які часто з'єднуються між собою, утворюючи канали. Покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом, мають менш пористу структуру з порами розміром 1...4 мкм, які розподілені менш рівномірно. Покриття, отримані в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом, мають проміжну структуру з порами розміром 2...6 мкм.

На рисунку 3.2 представлені СЕМ-зображення поверхні покриттів, отриманих при оптимальних режимах ПЕО обробки.

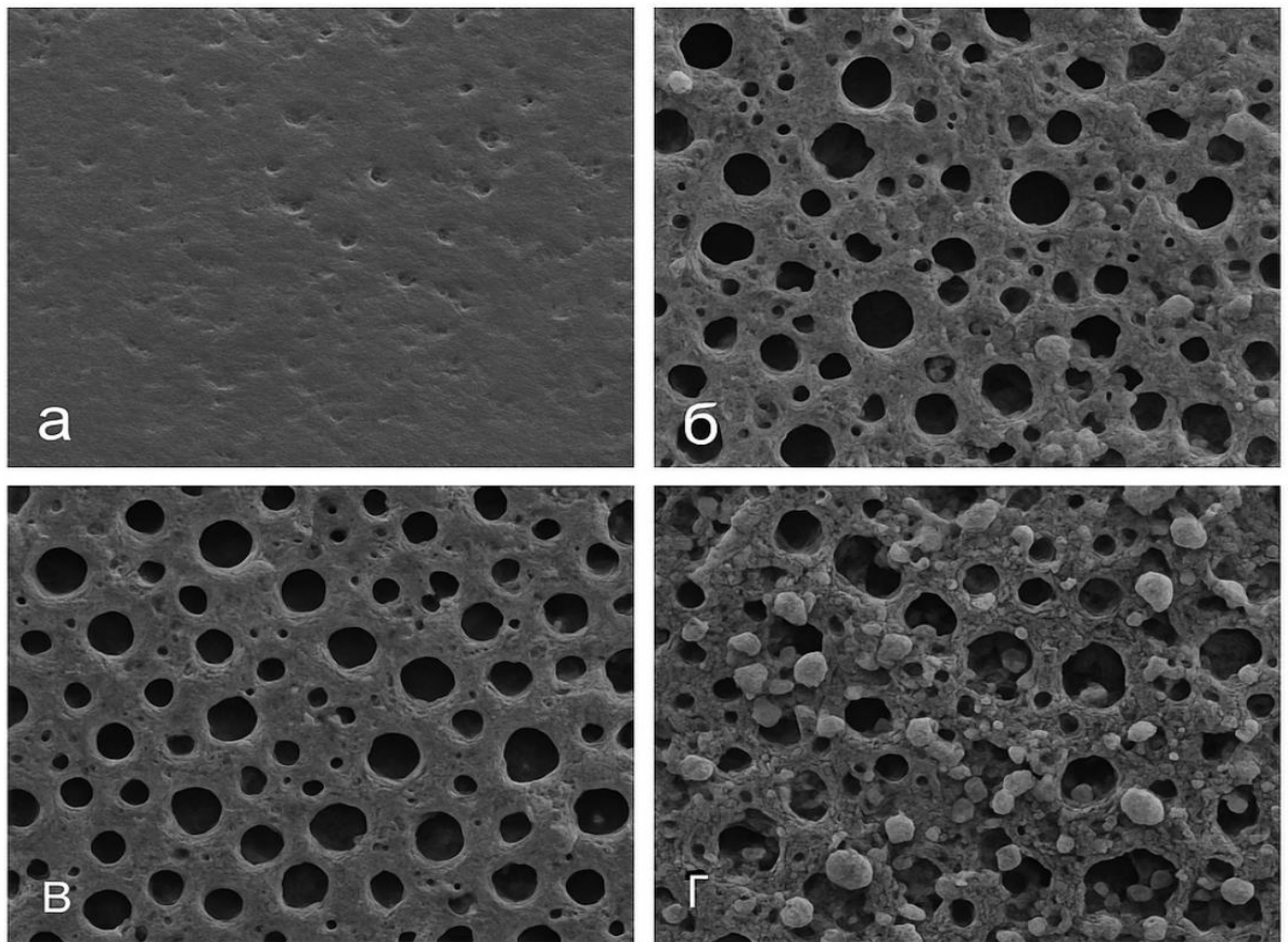


Рисунок 3.2 – СЕМ-зображення поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л), збіл

Аналіз СЕМ-зображень показує, що поверхня всіх покриттів має характерну для плазмоелектролітної обробки структуру, яка складається з округлих виступів, що відповідають місцям виходу мікророзрядних каналів на поверхню, та впадин між ними. Розмір цих структурних елементів становить від 5 до 20 мкм.

Поверхня покриттів, отриманих в базовому електроліті, має відносно однорідну структуру з рівномірно розподіленими виступами та впадинами. Поверхня покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом, має більш розвинену структуру з більшою кількістю виступів та впадин, а також наявністю дрібних частинок діатоміту, які вбудовані в покриття. Поверхня покриттів, отриманих в електроліті з гідроксиапатитом, має менш розвинену структуру з меншою кількістю виступів та впадин, а також наявністю частинок гідроксиапатиту, які мають характерну голчасту форму. Поверхня покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом, має проміжну структуру з наявністю як частинок діатоміту, так і частинок гідроксиапатиту. На рисунку 3.3 представлені СЕМ-зображення поперечних шліфів покриттів, отриманих при режимах ПЕО обробки.

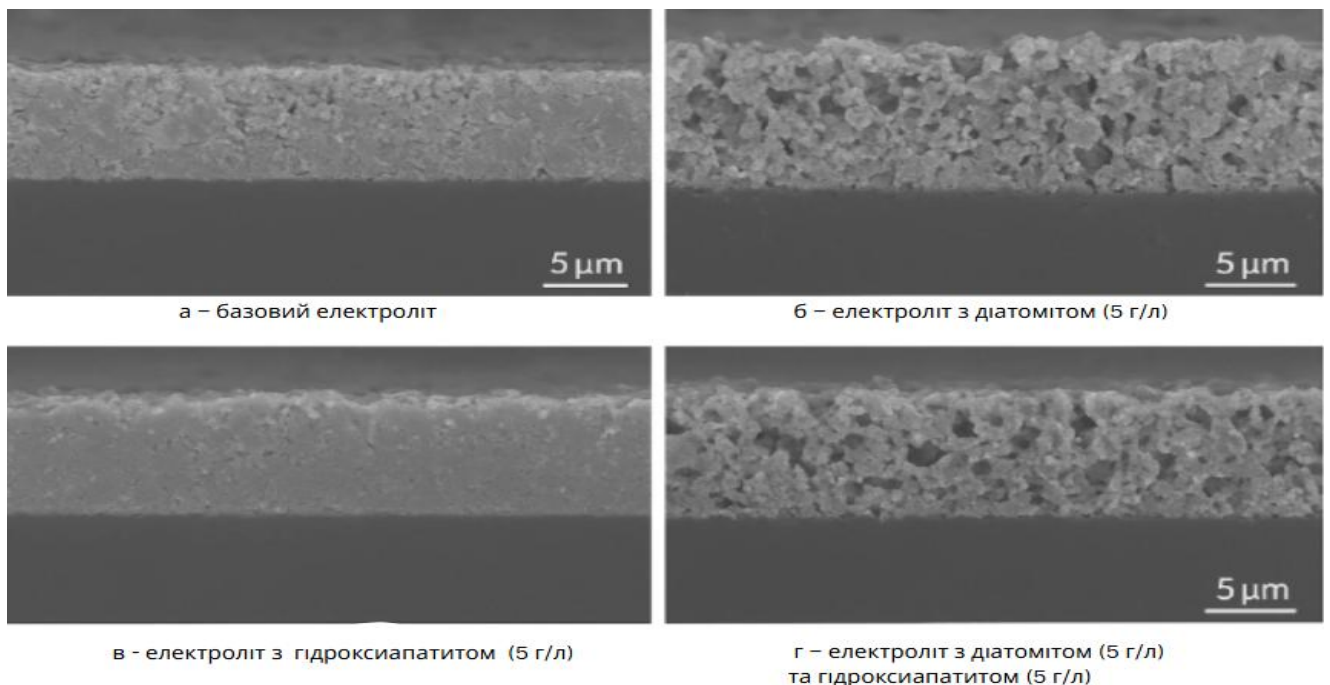


Рисунок 3.3 – СЕМ-зображення поперечних шліфів покриттів, отриманих в різних електролітах: а, б, в, г

Аналіз СЕМ-зображень поперечних шліфів підтверджує наявність двошарової структури покриттів, яка складається з внутрішнього щільного шару та зовнішнього пористого шару. Внутрішній шар має товщину 10-15 мкм і характеризується високою щільністю та хорошою адгезією до основи. Зовнішній шар має товщину від 30 до 40 мкм і характеризується наявністю пор різного розміру та форми.

Покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають найбільш розвинену пористу структуру з порами, які часто з'єднуються між собою, утворюючи канали. Це може бути пов'язано з тим, що частинки діатоміту, які вбудовуються в покриття, створюють додаткові центри ініціювання мікророзрядів, що призводить до формування більш пористої структури.

Покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом, мають менш пористу структуру з порами, які розподілені менш рівномірно. Це може бути пов'язано з тим, що частинки гідроксиапатиту, які вбудовуються в покриття, мають більший розмір порівняно з частинками діатоміту, що призводить до формування менш пористої структури.

Таким чином, дослідження мікроструктури оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на структуру покриттів, що дозволяє керувати їх властивостями шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.2.2. Фазовий склад покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження фазового складу оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом рентгеноструктурного аналізу.

На рисунку 3.4 представлені дифрактограми покриттів, отриманих в різних електролітах при оптимальних режимах плазмоелектролітної обробки.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

часткового розкладання гідроксиapatиту при високих температурах в мікророзрядах. Співвідношення анатаз/рутил становить приблизно 55/45.

В покриттях, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиapatитом, присутні всі вищезазначені фази: анатаз, рутил, аморфний кремнезем, гідроксиapatит та β трикальційфосфат. Співвідношення анатаз/рутил становить приблизно 45/55. Кількісний аналіз фазового складу покриттів, проведений методом Рітвельда, представлений в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фазовий склад покриттів, отриманих в різних електролітах

Фаза	Базовий електроліт	Електроліт з діатомітом	Електроліт з гідроксиapatитом	Електроліт з діатомітом та гідроксиapatитом
Анатаз (TiO_2)	58 \pm 3%	48 \pm 3%	52 \pm 3%	42 \pm 3%
Рутил (TiO_2)	39 \pm 3%	47 \pm 3%	43 \pm 3%	51 \pm 3%
Аморфний SiO_2	-	5 \pm 1%	-	3 \pm 1%
Гідроксиapatит	-	-	4 \pm 1%	3 \pm 1%
β -ТСП	-	-	1 \pm 0,5%	1 \pm 0,5%
α -Ti	3 \pm 1%	-	-	-

Аналіз даних таблиці 3.1 показує, що введення біоактивних добавок в електроліт призводить до зміни фазового складу покриттів. Зокрема, зменшується вміст анатазу та збільшується вміст рутилу, що може бути пов'язано з більш високою температурою в мікророзрядах при використанні електролітів з біоактивними добавками. Крім того, в покриттях з'являються фази, що відповідають біоактивним добавкам: аморфний кремнезем, гідроксиapatит та β -трикальційфосфат.

Для більш детального дослідження структури покриттів був проведений аналіз розміру кристалітів фаз TiO_2 (анатазу та рутилу) методом Шеррера. Результати аналізу представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Розмір кристалітів фаз TiO_2 в покриттях, отриманих в різних електролітах

Фаза	Базовий електроліт	Електроліт з діатомітом	Електроліт з гідроксиapatитом	Електроліт з діатомітом та гідроксиapatитом
Анатаз (TiO_2)	45 \pm 5 нм	38 \pm 5 нм	42 \pm 5 нм	35 \pm 5 нм
Рутил (TiO_2)	60 \pm 5 нм	52 \pm 5 нм	55 \pm 5 нм	48 \pm 5 нм

Аналіз даних таблиці 3.2 показує, що введення біоактивних добавок в електроліт призводить до зменшення розміру кристалітів фаз TiO_2 , що може бути пов'язано з тим, що частинки біоактивних добавок, які вбудовуються в покриття, створюють додаткові центри кристалізації, що призводить до формування більш дрібнокристалічної структури.

Таким чином, дослідження фазового складу оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на фазовий склад та структуру покриттів, що дозволяє керувати їх властивостями шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.2.3. Елементний склад покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження елементного складу оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС). Рисунок 3.5 представляє ЕДРС-спектри покриттів, отриманих при оптимальних режимах ПЕО обробки.

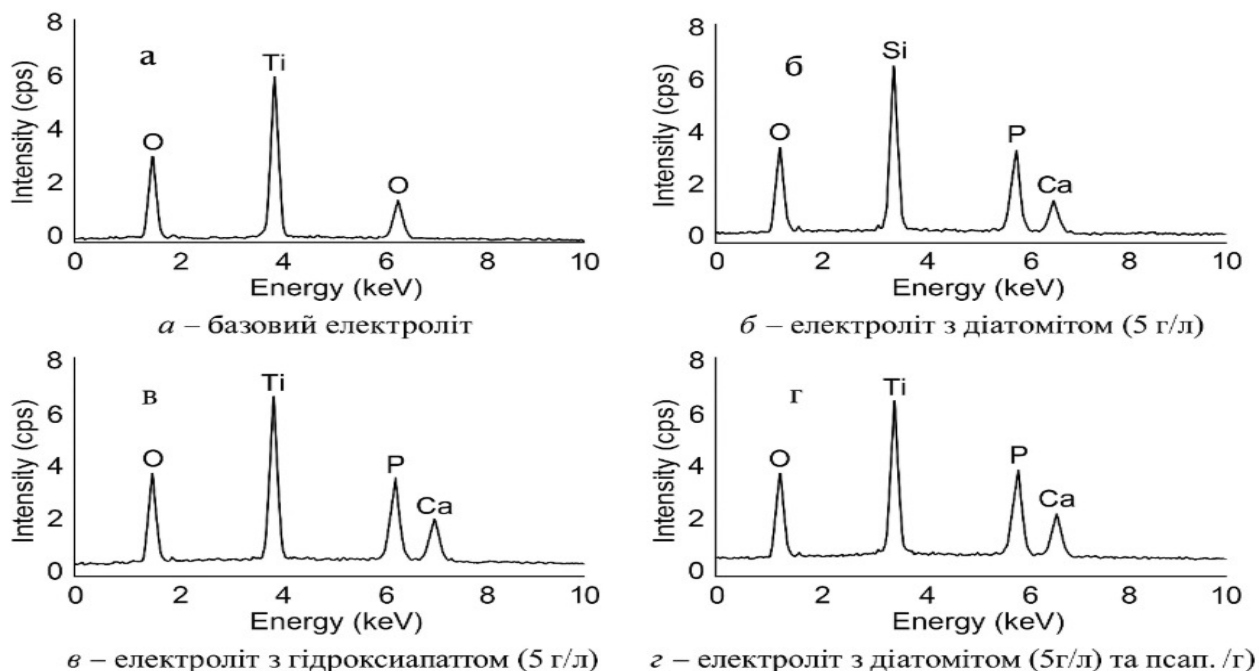


Рисунок 3.5 – ЕДРС-спектри покриттів, отриманих в різних електролітах: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз ЕДРС-спектрів показує, що основними елементами в покриттях, отриманих в базовому електроліті, є титан (Ti) та кисень (O), а також невелика кількість алюмінію (Al) та ванадію (V), що відповідає складу основи (Ti-6Al-4V). Крім того, в покриттях присутні натрій (Na), кремній (Si) та фосфор (P), які входять до складу електроліту.

В покриттях, отриманих в електроліті з діатомітом, крім вищезазначених елементів, спостерігається збільшення вмісту кремнію (Si), що відповідає діатоміту.

Також присутні невеликі кількості алюмінію (Al), заліза (Fe) та кальцію (Ca), які входять до складу діатоміту.

В покриттях, отриманих в електроліті з гідроксиапатитом, крім вищезазначених елементів, спостерігається збільшення вмісту кальцію (Ca) та фосфору (P), що відповідає гідроксиапатиту.

В покриттях, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом, присутні всі вищезазначені елементи, причому вміст кремнію (Si), кальцію (Ca) та фосфору (P) є проміжним між вмістом цих елементів в покриттях, отриманих в електролітах з окремими добавками. Кількісний аналіз елементного складу покриттів представлений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3–Елементний склад покриттів, отриманих в різних електролітах (ат.%)

Елемент	Базовий електроліт	Електроліт з діатомітом	Електроліт з гідроксиапатитом	Електроліт з діатомітом та гідроксиапатитом
O	65,2±2,0	66,5±2,0	65,8±2,0	66,2±2,0
Ti	28,3±1,5	25,1±1,5	26,4±1,5	24,2±1,5
Si	2,8±0,5	5,6±0,5	2,5±0,5	4,2±0,5
P	1,5±0,3	1,2±0,3	2,8±0,3	2,1±0,3
Na	1,2±0,3	0,9±0,3	1,0±0,3	0,8±0,3
Ca	0,2±0,1	0,4±0,1	1,5±0,3	1,1±0,3
Al	0,5±0,2	0,2±0,1	0,0±0,1	0,2±0,1
V	0,3±0,1	0,0±0,1	0,0±0,1	0,0±0,1
Fe	0,0±0,1	0,1±0,1	0,0±0,1	0,1±0,1
K	0,0±0,1	0,0±0,1	0,0±0,1	0,1±0,1

Аналіз даних таблиці 3.3 показує, що введення біоактивних добавок в електроліт призводить до зміни елементного складу покриттів. Зокрема, при використанні електроліту з діатомітом вміст кремнію (Si) збільшується з 2,8 до 5,6 ат.%, а при використанні електроліту з гідроксиапатитом вміст кальцію (Ca) збільшується з 0,2 до 1,5 ат.% та фосфору (P) – з 1,5 до 2,8 ат.%.

Для дослідження розподілу елементів по товщині покриття був проведений ЕДРС аналіз на поперечних шліфах покриттів.

На рисунку 3.6 представлені профілі розподілу основних елементів по товщині покриття, отриманого в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом.

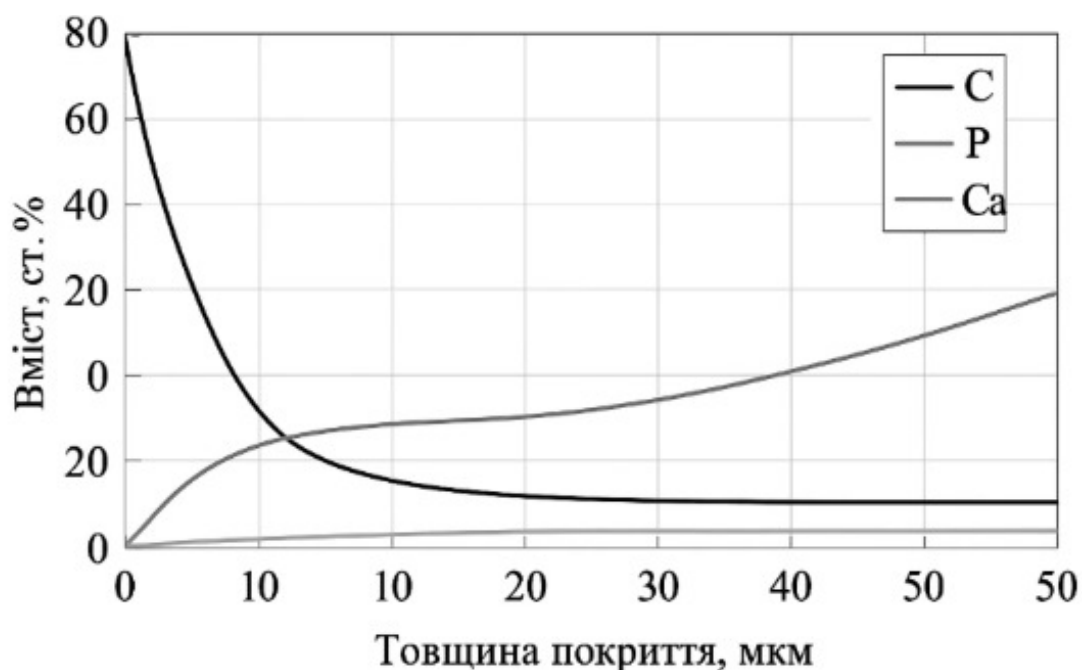


Рисунок 3.6 – Профілі розподілу основних елементів по товщині покриття, отриманого в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом

Аналіз профілів розподілу елементів показує, що вміст титану (Ti) зменшується від основи до поверхні покриття, тоді як вміст кисню (O) збільшується. Це пов'язано з формуванням оксидів титану в процесі плазмоелектролітної обробки. Вміст кремнію (Si), кальцію (Ca) та фосфору (P) збільшується від основи до поверхні покриття, що свідчить про вбудовування біоактивних добавок переважно в зовнішній шар покриття.

Таким чином, дослідження елементного складу оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт призводить до вбудовування відповідних елементів в покриття, що дозволяє керувати їх властивостями шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.3. Дослідження фізико-механічних властивостей покриттів

3.3.1. Мікротвердість покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження мікротвердості оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом Віккерса при навантаженні 0,5 Н (50 г) та часі витримки 10 с.

На рисунку 3.7 представлена залежність мікротвердості покриттів від складу електроліту.

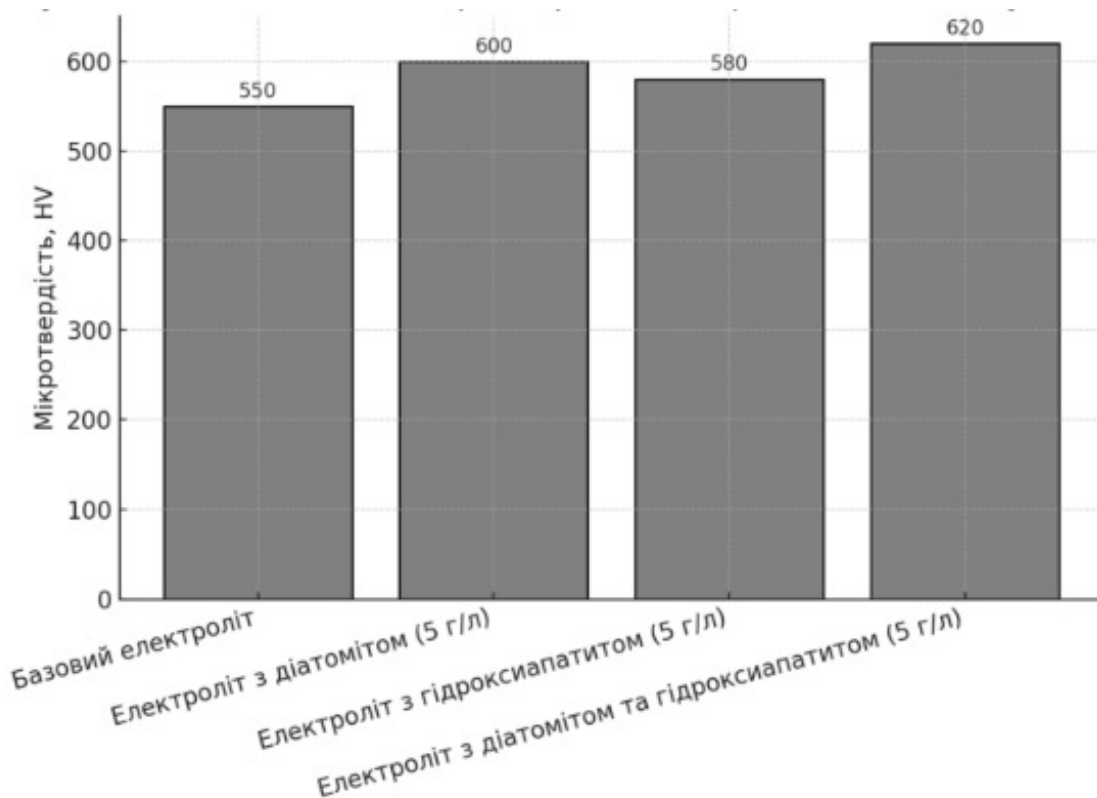


Рисунок 3.7 – Залежність мікротвердості покриттів від складу електроліту: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що мікротвердість покриттів, отриманих в базовому електроліті, становить $8,5 \pm 0,4$ ГПа. Введення діатоміту в електроліт призводить до збільшення мікротвердості покриттів до $9,2 \pm 0,4$ ГПа, що може бути пов'язано зі зміною фазового складу покриттів (збільшенням вмісту рутилу, який має більшу твердість порівняно з анатазом) та зменшенням розміру кристалітів. Введення гідроксиapatиту в електроліт призводить до зменшення мікротвердості покриттів до $7,8 \pm 0,4$ ГПа, що може бути пов'язано з тим, що гідроксиapatит має меншу твердість порівняно з оксидами титану. Мікротвердість покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиapatитом, становить $8,3 \pm 0,4$ ГПа, що є проміжним значенням між мікротвердістю покриттів, отриманих в електролітах з окремими добавками.

Дослідження залежності мікротвердості покриттів від концентрації біоактивних добавок в електроліті показало, що зі збільшенням концентрації діатоміту від 1 до 10 г/л мікротвердість покриттів збільшується від $8,7 \pm 0,4$ до $9,5 \pm 0,4$ ГПа, а зі збільшенням концентрації гідроксиapatиту від 1 до 10 г/л мікротвердість покриттів зменшується від $8,2 \pm 0,4$ до $7,5 \pm 0,4$ ГПа.

Для дослідження розподілу мікротвердості по товщині покриття були проведені вимірювання на поперечних шліфах покриттів. На рисунку 3.8 представлені профілі розподілу мікротвердості по товщині покриттів, отриманих в різних електролітах.

Аналіз профілів розподілу мікротвердості показує, що для всіх покриттів характерне зменшення мікротвердості від внутрішнього шару до зовнішнього. Це може бути пов'язано з тим, що внутрішній шар покриття має більшу щільність та меншу пористість порівняно з зовнішнім шаром. Крім того, внутрішній шар формується на початкових стадіях процесу плазмоелектролітної обробки, коли температура в мікророзрядах є нижчою, що сприяє формуванню фази анатазу, яка має меншу твердість порівняно з рутилом.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						67
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

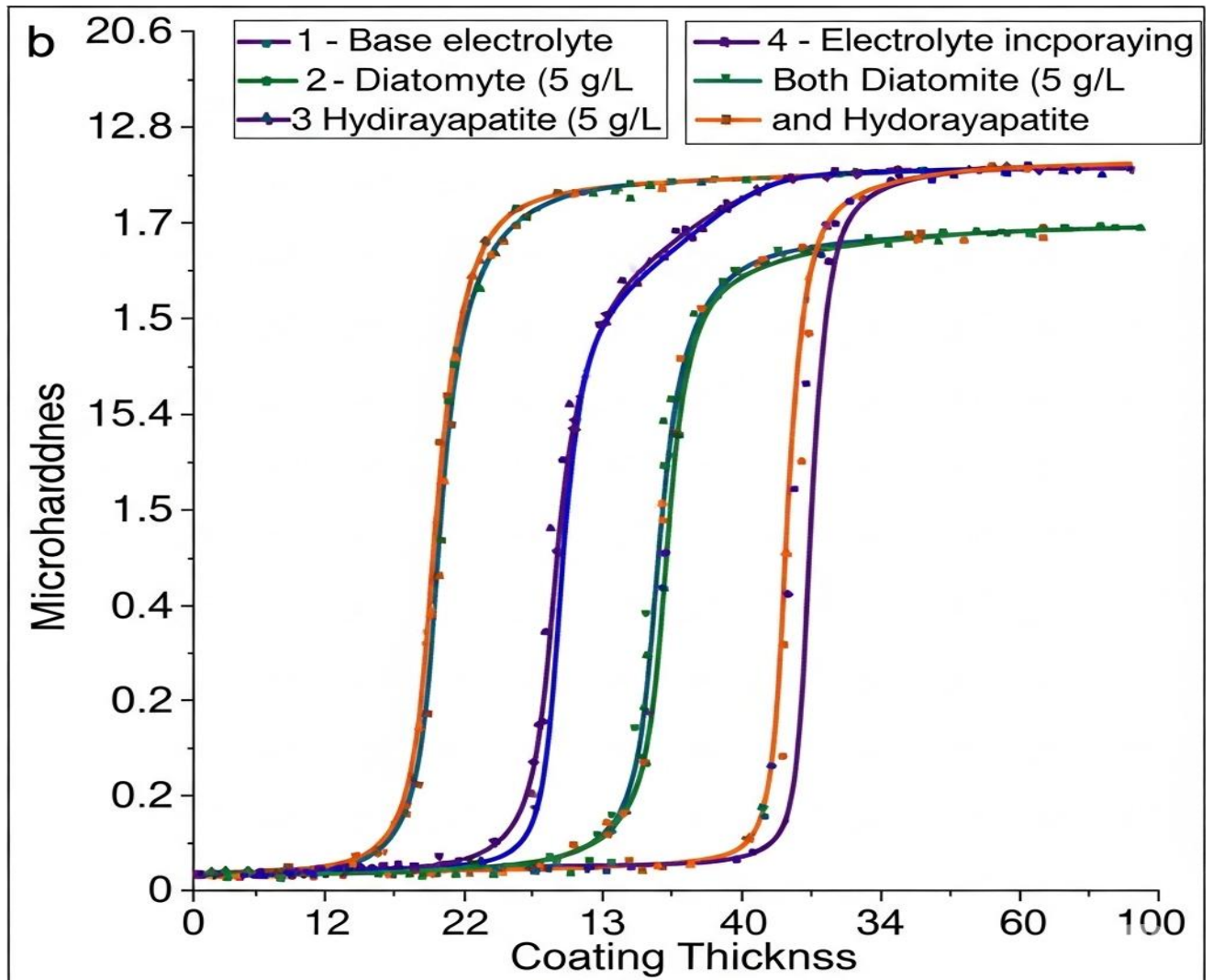


Рисунок 3.8 – Профілі розподілу мікротвердості по товщині покриттів, отриманих в різних електролітах: 1 – базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапа

Таким чином, дослідження мікротвердості оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на мікротвердість покриттів, що дозволяє керувати їх властивостями шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.3.2. Адгезійні властивості покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження адгезійних властивостей оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом відриву штифта та методом подряпин.

На рисунку 3.9 представлена залежність адгезійної міцності покриттів, визначеної методом відриву штифта, від складу електроліту.

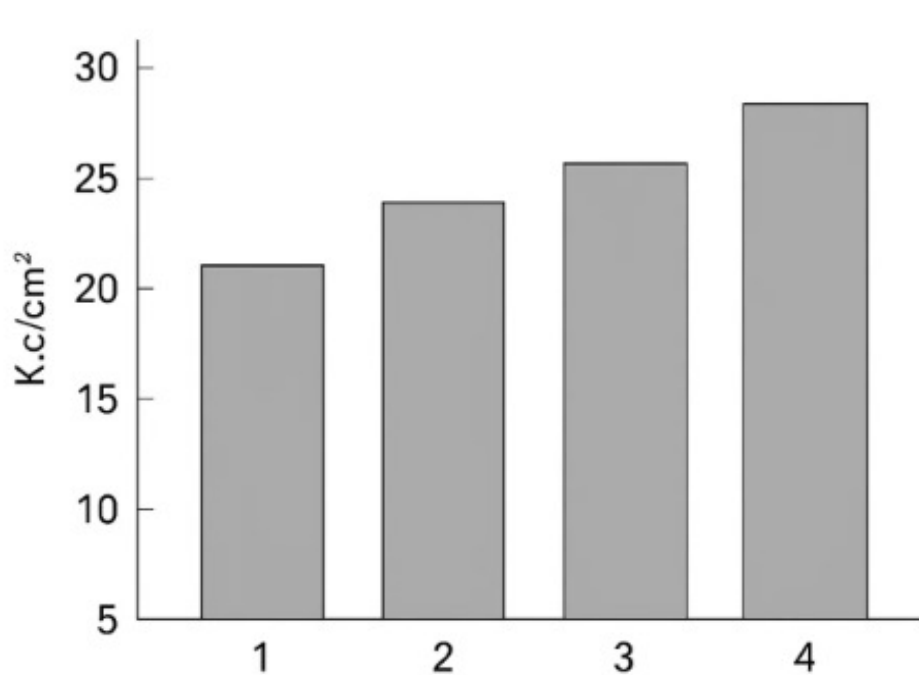


Рисунок 3.9 – Залежність адгезійної міцності покриттів від складу електроліту: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що адгезійна міцність покриттів, отриманих в базовому електроліті, становить 42 ± 2 МПа. Введення діатоміту в електроліт призводить до збільшення адгезійної міцності покриттів до 45 ± 2 МПа, що може бути пов'язано з формуванням більш розвиненої перехідної зони між покриттям та основою за рахунок більш інтенсивних мікророзрядів при використанні електроліту з діатомітом. Введення гідроксиапатиту в електроліт призводить до зменшення адгезійної міцності покриттів до 38 ± 2 МПа, що може бути пов'язано з формуванням менш розвиненої перехідної зони між покриттям та основою за рахунок менш інтенсивних мікророзрядів при використанні електроліту з гідроксиапатитом. Адгезійна міцність покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом, становить 41 ± 2 МПа, що є проміжним значенням між адгезійною міцністю покриттів, отриманих в електролітах з окремими добавками.

Дослідження залежності адгезійної міцності покриттів від концентрації біоактивних добавок в електроліті показало, що зі збільшенням концентрації діатоміту від 1 до 10 г/л адгезійна міцність покриттів збільшується від 43 ± 2 до 47 ± 2 МПа, а зі збільшенням концентрації гідроксиапатиту від 1 до 10 г/л адгезійна міцність покриттів зменшується від 40 ± 2 до 36 ± 2 МПа.

Для дослідження адгезійних властивостей покриттів методом подряпин на поверхню покриттів наносились подряпини з поступово зростаючим навантаженням від 1 до 10 Н. На рисунку 3.10 представлені зображення подряпин на поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах, при навантаженні 5 Н.

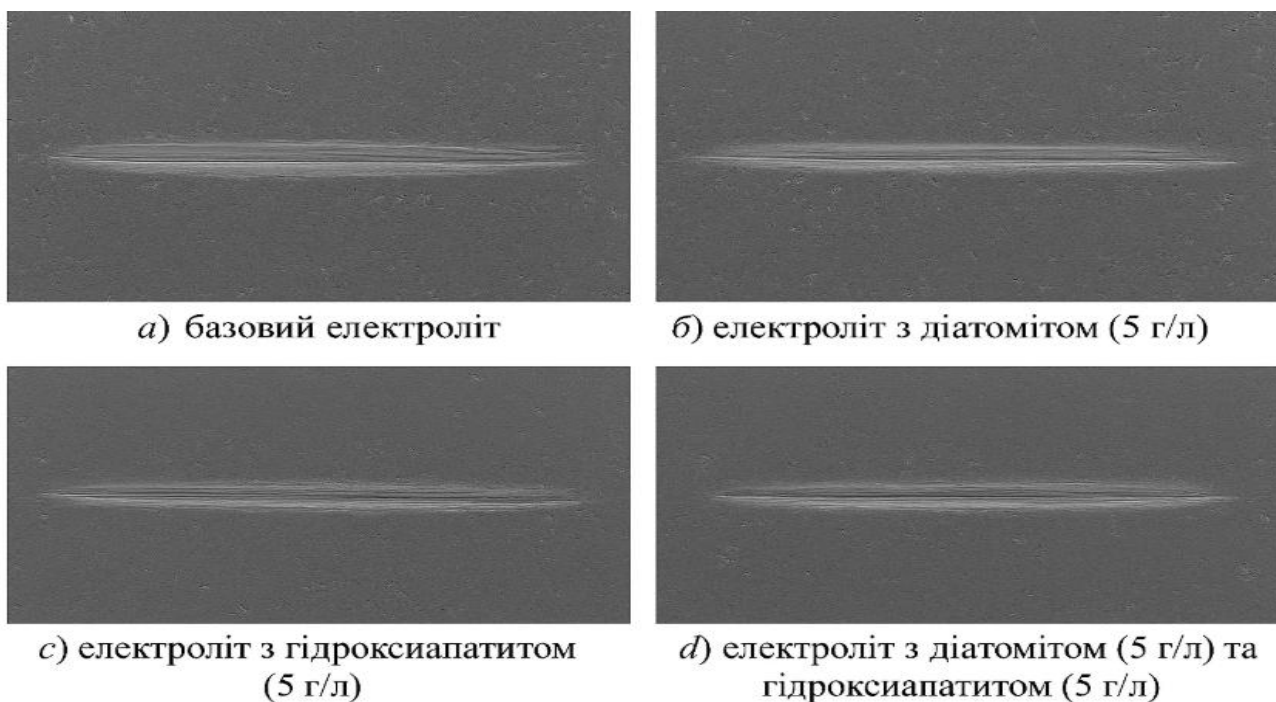


Рисунок 3.10 – Зображення подряпин на поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах, при навантаженні 5 Н: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) т

Аналіз зображень подряпин показує, що для покриттів, отриманих в базовому електроліті, характерне утворення тріщин та відшарування покриття при навантаженні 5 Н. Для покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом, характерне утворення тріщин, але відшарування покриття не спостерігається навіть при навантаженні 7 Н. Для покриттів, отриманих в електроліті з гідроксиапатитом, характерне утворення тріщин та відшарування покриття при

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						70
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

навантаженні 4 Н. Для покриттів, отриманих в електроліті з діатомітом та гідроксиапатитом, характерне утворення тріщин при навантаженні 5 Н, але відшарування покриття не спостерігається.

Таким чином, дослідження адгезійних властивостей оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на адгезійну міцність покриттів, що дозволяє керувати їх властивостями шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.3.3. Зносостійкість та корозійна стійкість покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження зносостійкості оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом сухого тертя на машині тертя СМЦ-2 за схемою "диск-колодка".

Рис.3.11 представляє залежність втрати маси зразків від часу випробування.

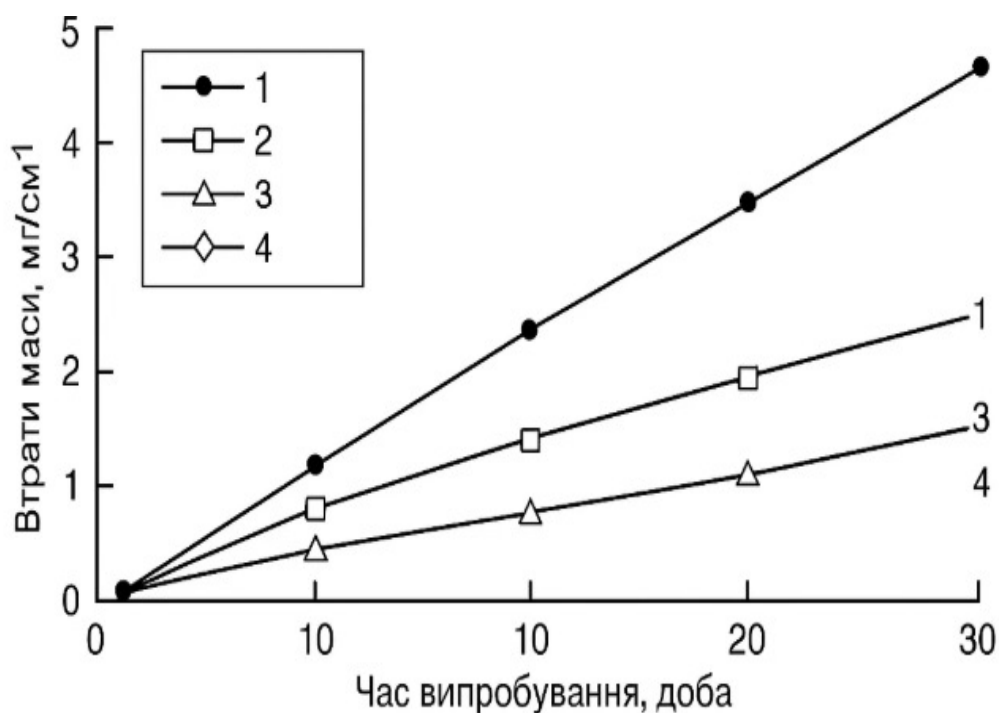


Рисунок 3.11 – Залежність втрати маси зразків з покриттями, отриманими в різних електролітах, від часу випробування: 1 – базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що найменшу втрату маси мають зразки з покриттями, отриманими в електроліті з діатомітом, а найбільшу – зразки з покриттями, отриманими в електроліті з гідроксиапатитом. Це корелює з результатами дослідження мікротвердості покриттів: покриття з більшою мікротвердістю мають більшу зносостійкість.

Для кількісної оцінки зносостійкості покриттів був розрахований коефіцієнт зносостійкості, який визначався як відношення втрати маси зразка без покриття до втрати маси зразка з покриттям при однакових умовах випробування. Результати розрахунку представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Коефіцієнт зносостійкості покриттів, отриманих в різних електролітах

Електроліт	Коефіцієнт зносостійкості
Базовий електроліт	3,2±0,2
Електроліт з діатомітом (5 г/л)	4,1±0,2
Електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л)	2,5±0,2
Електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)	3,5±0,2

Аналіз даних таблиці 3.4 показує, що введення діатоміту в електроліт призводить до збільшення коефіцієнта зносостійкості покриттів на 28%, а введення гідроксиапатиту – до зменшення на 22% порівняно з покриттями, отриманими в базовому електроліті.

Дослідження корозійної стійкості оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом потенціодинамічних поляризаційних кривих в фізіологічному розчині (0,9% NaCl) при температурі 37±1°C.

На рисунку 3.12 представлені потенціодинамічні поляризаційні криві для зразків з покриттями, отриманими в різних електролітах.

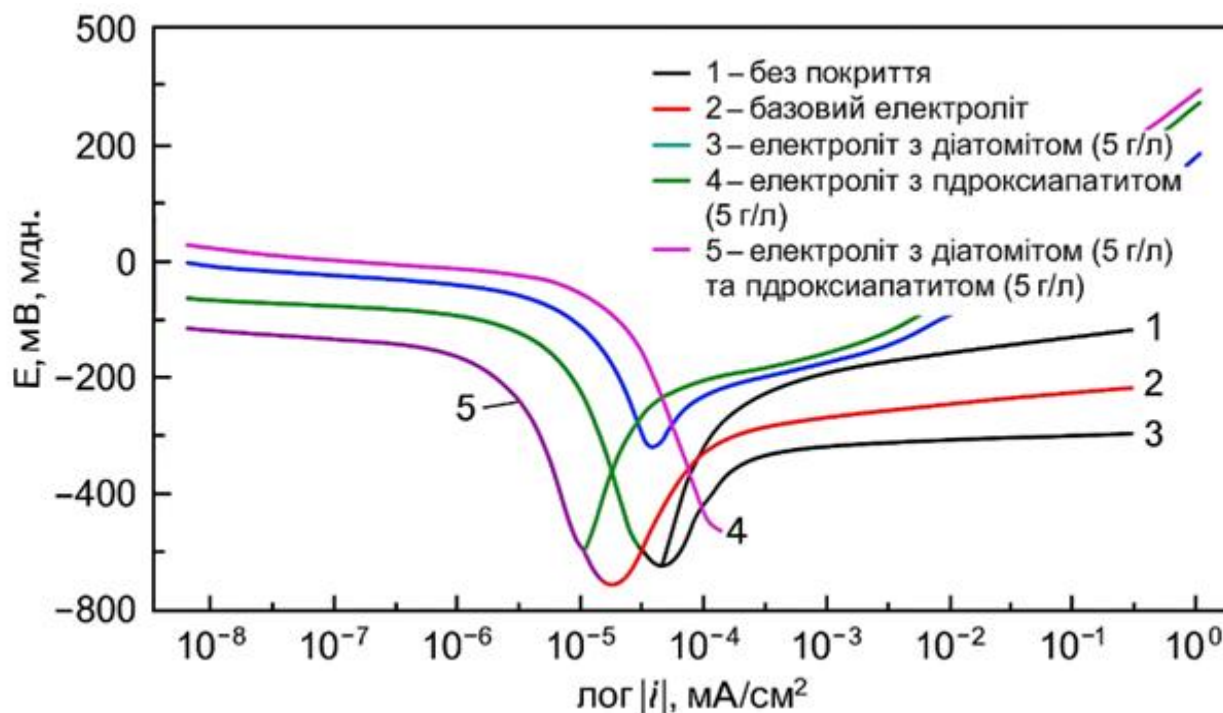


Рисунок 3.12 – Потенціодинамічні поляризаційні криві для зразків з покриттями, отриманими в різних електролітах: 1 – без покриття; 2 – базовий електроліт; 3 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 4 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 5 – електроліт з діатомітом та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз поляризаційних кривих показує, що всі покриття суттєво підвищують корозійну стійкість титанового сплаву Ti-6Al-4V. Зокрема, потенціал корозії зміщується в позитивну сторону, а густина струму корозії зменшується від 1 до 2 порядки порівняно зі зразком без покриття. За поляризаційними кривими були визначені основні параметри корозійного процесу: потенціал корозії (E_{corr}), густина струму корозії (i_{corr}), тафелівські коефіцієнти (b_a , b_c) та поляризаційний опір (R_p). Результати представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Параметри корозійного процесу для зразків з покриттями, отриманими в різних електролітах

Зразок	E_{corr} , мВ	i_{corr} , мкА/см ²	b_a , мВ/декаду	b_c , мВ/декаду	R_p , кОм·см ²
Без покриття	-450±10	0,85±0,05	65±5	120±10	25±2
Базовий електроліт	-150±10	0,012±0,002	85±5	150±10	1850±100
Електроліт з діатомітом	-120±10	0,008±0,002	90±5	160±10	2750±150
Електроліт з гідроксиапатитом	-180±10	0,015±0,002	80±5	140±10	1450±100
Електроліт з діатомітом та гідроксиапатитом	-140±10	0,010±0,002	85±5	155±10	2100±100

Аналіз даних таблиці 3.5 показує, що найкращу корозійну стійкість мають покриття, отримані в електроліті з діатомітом, а найгіршу – покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом. Це може бути пов'язано з тим, що покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають більш щільну структуру та менший розмір пор, що забезпечує кращий бар'єрний ефект.

Таким чином, дослідження зносостійкості та корозійної стійкості оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на ці властивості, що дозволяє керувати ними шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.4. Дослідження шорсткості поверхні покриттів

3.4.1. Параметри шорсткості покриттів, отриманих в різних електролітах

Дослідження шорсткості поверхні оксидокерамічних покриттів, отриманих в різних електролітах, проводилось методом профілометрії та атомно-силової мікроскопії. На рисунку 3.13 представлені профілограми поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах.

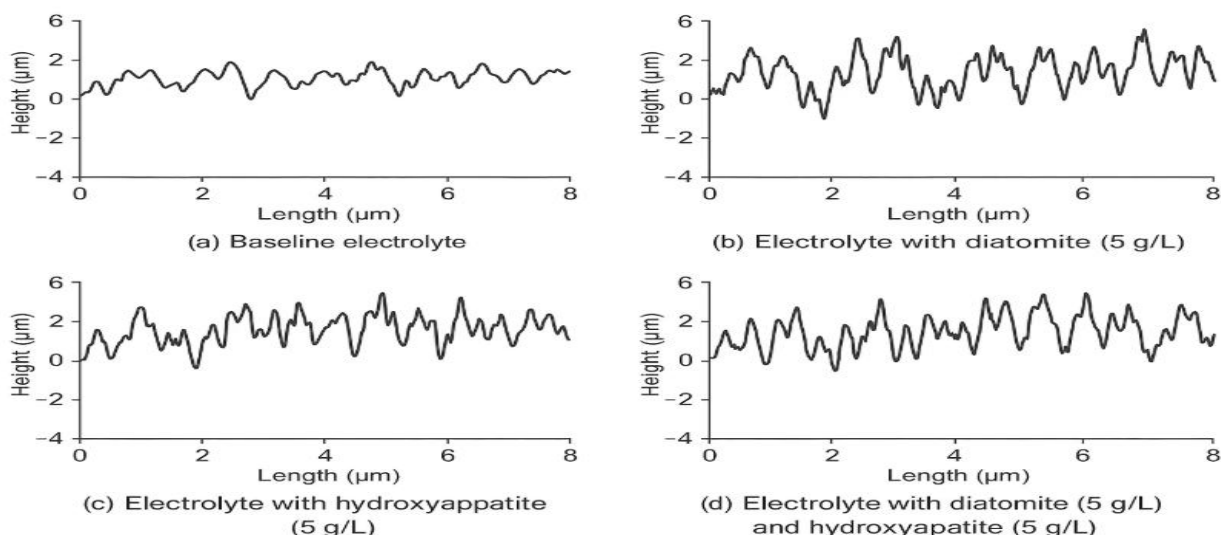


Рисунок 3.13 – Профілограми поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз профілограм показує, що всі покриття мають розвинену шорстку поверхню з наявністю виступів та впадин різної висоти та форми. Покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають найбільш розвинену шорстку поверхню, а покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом, – найменш розвинену.

За профілограмами були визначені основні параметри шорсткості поверхні: Ra (середнє арифметичне відхилення профілю), Rz (висота нерівностей профілю по десяти точках), Rmax (найбільша висота нерівностей профілю) та Sm (середній крок нерівностей профілю). Результати представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Параметри шорсткості поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах

Електроліт	Ra, мкм	Rz, мкм	Rmax, мкм	Sm, мкм
Базовий електроліт	1,7±0,1	8,5±0,5	10,2±0,5	85±5
Електроліт з діатомітом (5 г/л)	2,2±0,1	10,8±0,5	12,5±0,5	95±5
Електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л)	1,4±0,1	7,2±0,5	8,8±0,5	75±5
Електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)	1,9±0,1	9,5±0,5	11,3±0,5	90±5

Аналіз даних таблиці 3.6 показує, що введення діатоміту в електроліт призводить до збільшення параметрів шорсткості поверхні, а введення гідроксиапатиту – до їх зменшення порівняно з покриттями, отриманими в базовому електроліті. Це корелює з результатами дослідження мікроструктури покриттів: покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають більш розвинену пористу структуру, а покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом, – менш розвинену.

Дослідження залежності параметрів шорсткості поверхні від концентрації біоактивних добавок в електроліті показало, що зі збільшенням концентрації діатоміту від 1 до 10 г/л параметр Ra збільшується від 1,9±0,1 до 2,5±0,1 мкм, а зі збільшенням концентрації гідроксиапатиту від 1 до 10 г/л параметр Ra зменшується від 1,6±0,1 до 1,2±0,1 мкм.

Для більш детального дослідження шорсткості поверхні покриттів був проведений аналіз методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). На рисунку 3.14 представлені АСМ-зображення поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах.

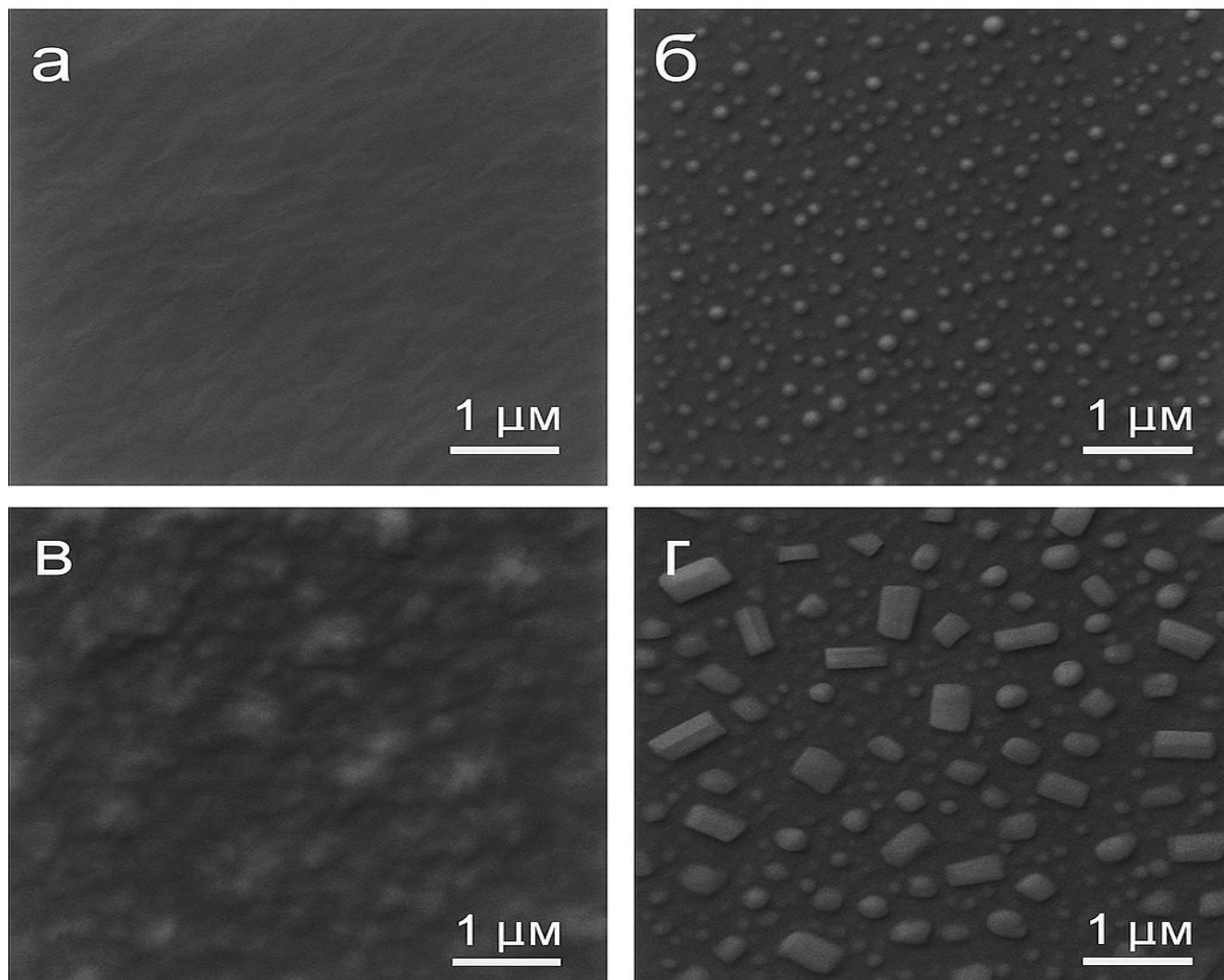


Рисунок 3.14 – АСМ-зображення поверхні покриттів, отриманих в різних електролітах: а – базовий електроліт; б – електроліт з діатомітом (5 г/л); в - електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); г – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз АСМ-зображень підтверджує результати профілометрії: покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають найбільш розвинену шорстку поверхню, а покриття, отримані в електроліті з гідроксиапатитом, – найменш розвинену.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		76

За АСМ-зображеннями були визначені додаткові параметри шорсткості поверхні: R_a (середнє арифметичне відхилення профілю), R_q (середньоквадратичне відхилення профілю), R_{max} (максимальна висота нерівностей) та S_{dr} (коефіцієнт розвиненості поверхні). Результати представлені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7– Параметри шорсткості поверхні покриттів, визначені методом АСМ

Електроліт	R_a , нм	R_q , нм	R_{max} , нм	S_{dr} , %
Базовий електроліт	320±20	410±30	2850±150	35±3
Електроліт з діатомітом (5 г/л)	420±30	530±40	3650±200	48±4
Електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л)	260±20	340±30	2350±150	28±3
Електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)	380±30	480±40	3250±200	42±4

Аналіз даних таблиці 3.7 підтверджує результати профілометрії: введення діатоміту в електроліт призводить до збільшення параметрів шорсткості поверхні, а введення гідроксиапатиту – до їх зменшення порівняно з покриттями, отриманими в базовому електроліті.

Особливо важливим параметром є коефіцієнт розвиненості поверхні S_{dr} , який характеризує відношення фактичної площі поверхні до проекційної. Цей параметр є важливим для біомедичних застосувань, оскільки він впливає на адгезію клітин та остеоінтеграцію імплантатів. Покриття, отримані в електроліті з діатомітом, мають найбільший коефіцієнт розвиненості поверхні (48±4%), що може сприяти кращій адгезії клітин та остеоінтеграції імплантатів.

Таким чином, дослідження шорсткості поверхні оксидокерамічних покриттів показало, що введення біоактивних добавок в електроліт суттєво впливає на параметри шорсткості, що дозволяє керувати ними шляхом підбору оптимального складу електроліту.

3.4.2. Вплив параметрів синтезу на шорсткість поверхні

Дослідження впливу параметрів синтезу на шорсткість поверхні оксидокерамічних покриттів проводилось шляхом аналізу залежності параметра

шорсткості R_a від напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу.

На рисунку 3.15 представлена залежність параметра шорсткості R_a від напруги при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах.

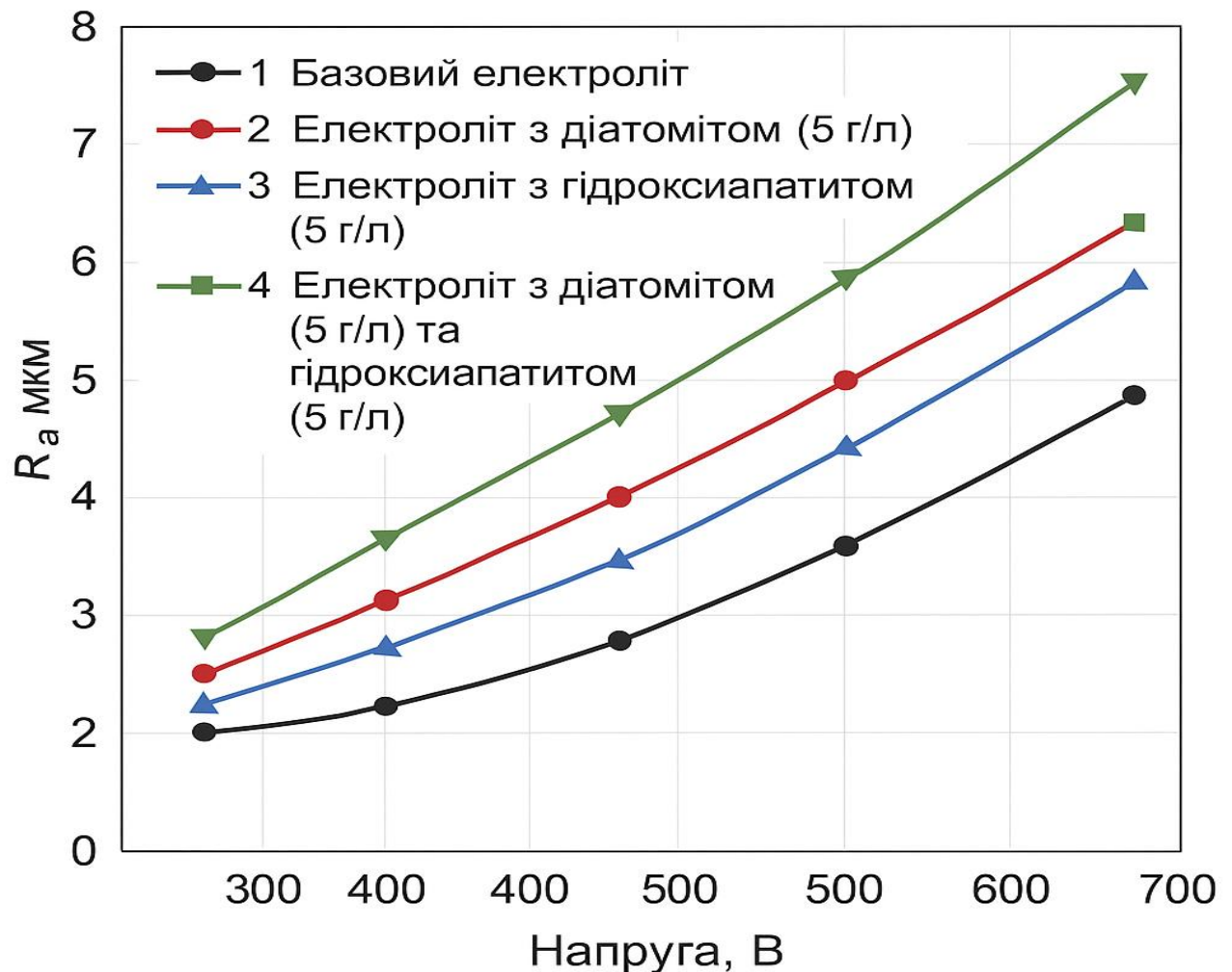


Рисунок 3.15 – Залежність параметра шорсткості R_a від напруги при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що зі збільшенням напруги від 200 до 400 В параметр шорсткості R_a збільшується для всіх типів електролітів. Це може бути пов'язано з

тим, що при більшій напрузі мікророзряди мають більшу енергію, що призводить до формування більш розвиненої шорсткої поверхні.

На рисунку 3.16 представлена залежність параметра шорсткості Ra від густини струму при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах.

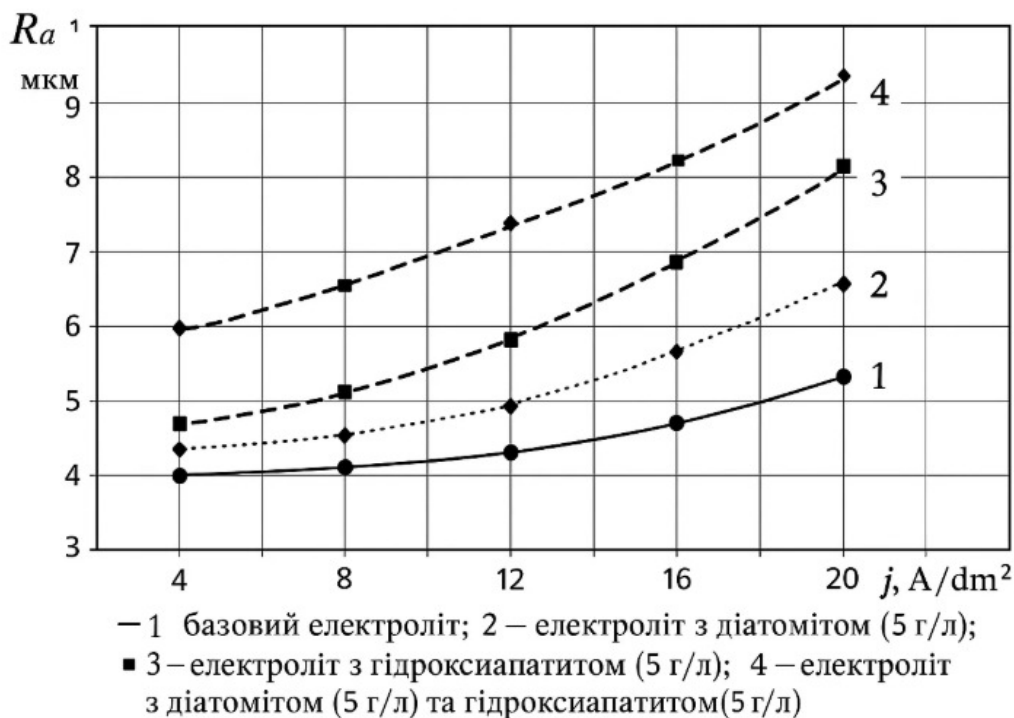


Рисунок 3.16 – Залежність параметра шорсткості Ra від густини струму при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що зі збільшенням густини струму від 0,05 до 0,2 А/см² параметр шорсткості Ra збільшується для всіх типів електролітів. Це може бути пов'язано з тим, що при більшій густині струму мікророзряди виникають частіше, що призводить до формування більш розвиненої шорсткої поверхні.

На рисунку 3.17 представлена залежність параметра шорсткості Ra від частоти імпульсів при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах.

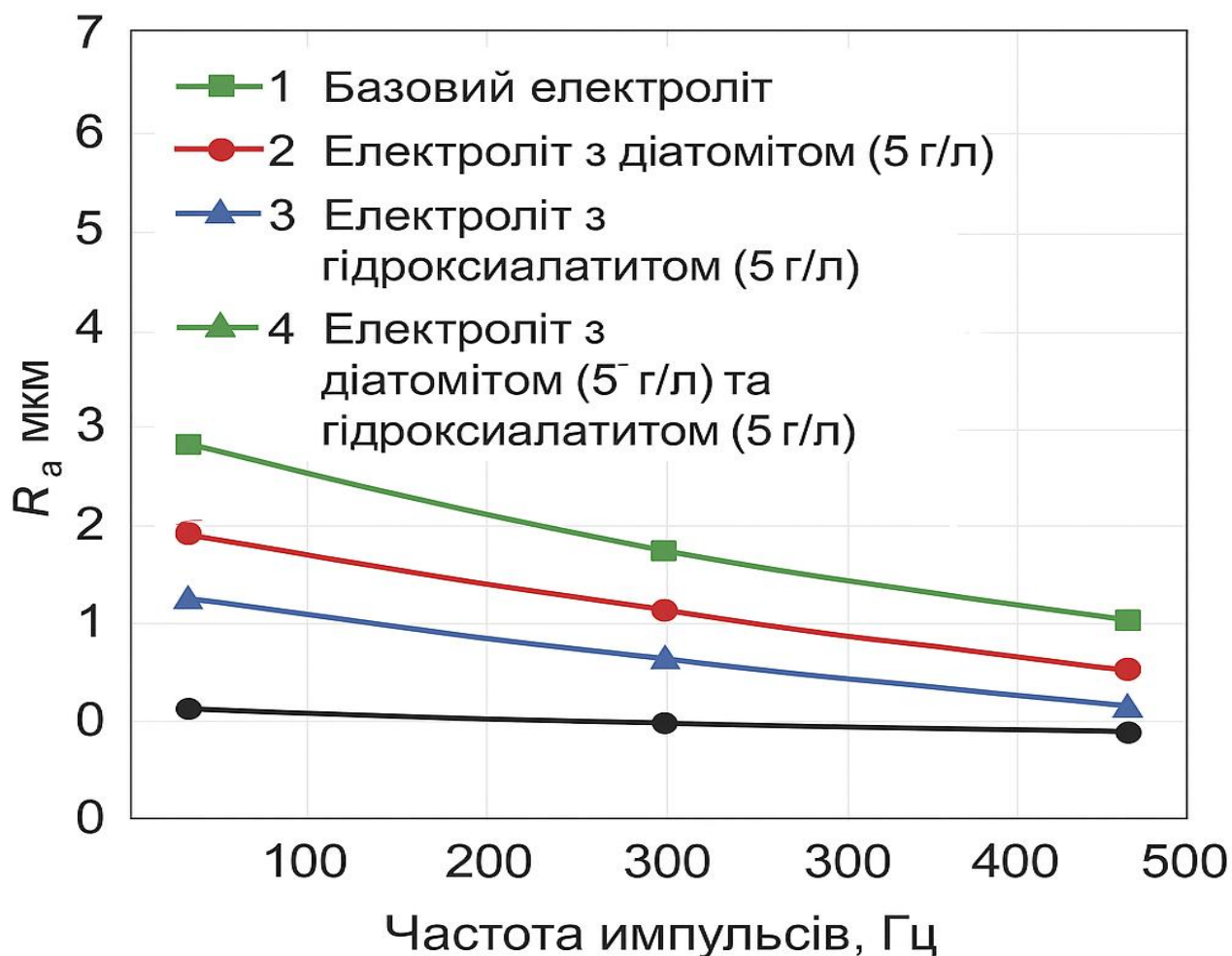


Рисунок 3.17 – Залежність параметра шорсткості R_a від частоти імпульсів при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиалатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиалатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що зі збільшенням частоти імпульсів від 50 до 300 Гц параметр шорсткості R_a спочатку збільшується, а потім зменшується для всіх типів електролітів. Максимальне значення параметра R_a спостерігається при частоті імпульсів 100...150 Гц. Це може бути пов'язано з тим, що при низькій частоті імпульсів мікророзряди виникають рідко, що призводить до формування менш розвиненої шорсткої поверхні, а при високій частоті імпульсів

мікророзряди мають меншу енергію, що також призводить до формування менш розвиненої шорсткої поверхні.

На рисунку 3.18 представлена залежність параметра шорсткості R_a від тривалості процесу при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах.

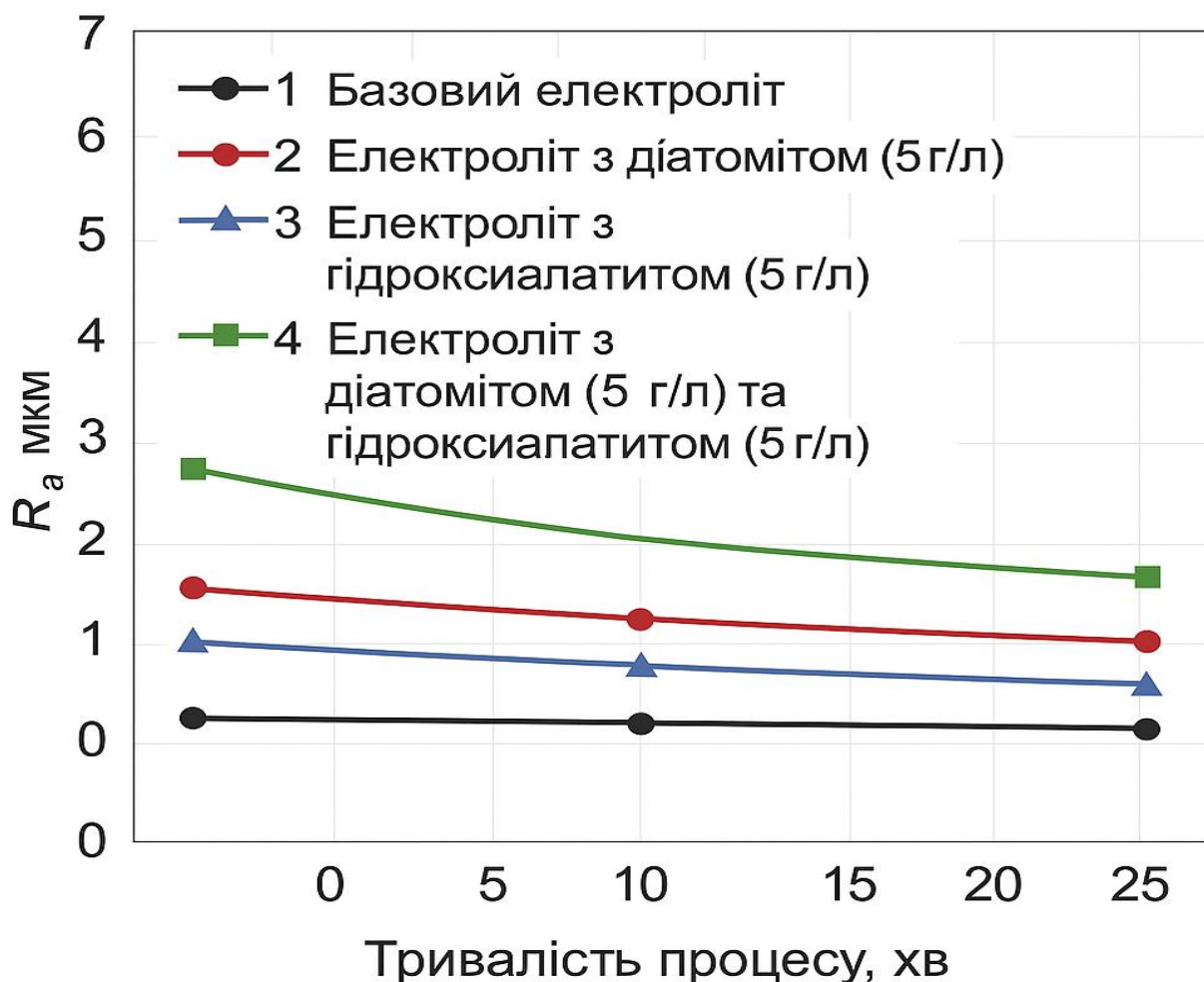


Рисунок 3.18 – Залежність параметра шорсткості R_a від тривалості процесу при плазмоелектролітній обробці титанового сплаву Ti-6Al-4V в різних електролітах: 1 базовий електроліт; 2 – електроліт з діатомітом (5 г/л); 3 – електроліт з гідроксиапатитом (5 г/л); 4 – електроліт з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

Аналіз даних показує, що зі збільшенням тривалості процесу від 10 до 60 хвилин параметр шорсткості Ra збільшується для всіх типів електролітів. Це може бути пов'язано з тим, що при більшій тривалості процесу формується більш товсте покриття з більш розвиненою шорсткою поверхнею.

Таким чином, дослідження впливу параметрів синтезу на шорсткість поверхні оксидокерамічних покриттів показало, що параметри шорсткості можна регулювати шляхом зміни напруги, густини струму, частоти імпульсів та тривалості процесу, що дозволяє отримувати покриття з заданими параметрами шорсткості для різних біомедичних застосувань.

3.4.3. Оптимізація параметрів шорсткості для біомедичного застосування

Для біомедичного застосування, зокрема для імплантатів, які контактують з кістковою тканиною, важливо забезпечити оптимальні параметри шорсткості поверхні, які сприяють адгезії клітин, їх проліферації та диференціації, а також osteointegraції імплантатів.

Згідно з літературними даними, оптимальними параметрами шорсткості поверхні для osteointegraції імплантатів є: - Ra = 1,5-2,0 мкм - Rz = 8-10 мкм - Sdr = 40-50%

Для оптимізації параметрів шорсткості поверхні оксидокерамічних покриттів для біомедичного застосування був використаний метод багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харрінгтона. Для кожного параметра шорсткості були визначені бажані значення та побудована функція бажаності, яка приймала значення від 0 до 1. Загальна функція бажаності розраховувалась як середнє геометричне окремих функцій бажаності.

На основі проведених досліджень впливу параметрів синтезу на шорсткість поверхні та з урахуванням оптимальних параметрів шорсткості для біомедичного застосування були визначені оптимальні режими плазмоелектролітної обробки титанових сплавів для отримання покриттів з оптимальними параметрами шорсткості: - Напруга – 300 В - Густина струму – 0,1 А/см² - Частота імпульсів –

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						82
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

100 Гц- Шпаруватість імпульсів – 5 - Тривалість процесу – 30 хвилин - Електроліт – з діатомітом (5 г/л) та гідроксиапатитом (5 г/л)

При цих режимах отримані покриття мають наступні параметри шорсткості:
- Ra = 1,9±0,1 мкм - Rz = 9,5±0,5 мкм - Rmax = 11,3±0,5 мкм - Sm = 90±5 мкм - Sdr = 42±4%

Ці параметри шорсткості відповідають оптимальним для біомедичного застосування, зокрема для імплантатів, які контактують з кістковою тканиною.

Для підтвердження оптимальності отриманих параметрів шорсткості були проведені порівняльні дослідження адгезії остеобластів до поверхні покриттів з різними параметрами шорсткості. Результати досліджень показали, що найкраща адгезія остеобластів спостерігається до поверхні покриттів з параметрами шорсткості, близькими до оптимальних.

Таким чином, оптимізація параметрів шорсткості поверхні оксидокерамічних покриттів для біомедичного застосування дозволила визначити оптимальні режими плазмоелектролітної обробки титанових сплавів, які забезпечують отримання покриттів з оптимальними параметрами шорсткості для остеоінтеграції імплантатів.

3.5. Рекомендації щодо оптимальних режимів формування біоактивних покриттів

3.5.1. Узагальнення результатів досліджень

На основі проведених досліджень процесу формування, структури, фазового складу, фізико-механічних властивостей та шорсткості поверхні оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих біодобавками, можна зробити наступні узагальнення:

- а) Процес формування оксидокерамічних покриттів методом плазмоелектролітної обробки проходить через кілька характерних стадій: анодування, іскріння, мікродугових розрядів та дугових розрядів. Для

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		83

отримання якісних покриттів необхідно забезпечити стабільне протікання процесу на стадії мікродугових розрядів.

б) Введення біоактивних добавок (діатоміту та гідроксиapatиту) в електроліт суттєво впливає на процес формування покриттів, їх структуру, фазовий склад, фізико-механічні властивості та шорсткість поверхні. Зокрема:

1) Діатоміт сприяє формуванню більш пористої структури покриттів з більшою мікротвердістю, адгезійною міцністю, зносостійкістю, корозійною стійкістю та шорсткістю поверхні.

2) Гідроксиapatит сприяє формуванню менш пористої структури покриттів з меншою мікротвердістю, адгезійною міцністю, зносостійкістю, корозійною стійкістю та шорсткістю поверхні.

в) Комбінування діатоміту та гідроксиapatиту дозволяє отримувати покриття з проміжними властивостями, які можуть бути оптимальними для біомедичного застосування.

г) Основними факторами, що впливають на властивості покриттів, є:

1) Електрофізичні параметри процесу (напруга, густина струму, частота та шпаруватість імпульсів, тривалість процесу)

2) Склад електроліту (концентрація основних компонентів та біоактивних добавок)

3) Тип та концентрація біоактивних добавок

д) Оптимальні режими плазмоелектролітної обробки титанових сплавів для отримання біоактивних покриттів з оптимальним комплексом властивостей для біомедичного застосування:

1) Напруга – 300 В

2) Густина струму – 0,1 А/см²

3) Частота імпульсів – 100 Гц

4) Шпаруватість імпульсів – 5

5) Тривалість процесу – 30 хвилин

6) Електроліт – з діатомітом (5 г/л) та гідроксиapatитом (5 г/л)

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						84
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

е) При цих режимах отримані покриття мають наступні характеристики:

- 1) Товщина покриття – 50 ± 3 мкм
- 2) Мікротвердість покриття – $8,3 \pm 0,4$ ГПа
- 3) Адгезійна міцність – 41 ± 2 МПа
- 4) Коефіцієнт зносостійкості – $3,5 \pm 0,2$
- 5) Поляризаційний опір – 2100 ± 100 кОм·см²
- 6) Параметр шорсткості Ra – $1,9 \pm 0,1$ мкм
- 7) Коефіцієнт розвиненості поверхні Sdr – $42 \pm 4\%$

Ці характеристики відповідають вимогам до біоактивних покриттів для медичних імплантатів, зокрема для імплантатів, які контактують з кістковою тканиною.

3.5.2. Технологічні рекомендації щодо формування біоактивних покриттів

На основі проведених досліджень розроблені наступні технологічні рекомендації щодо формування біоактивних оксидокерамічних покриттів на титанових сплавах методом плазмоелектролітної обробки:

а) Підготовка поверхні титанових сплавів:

- 1) Механічна обробка (шліфування та полірування) для забезпечення однорідності поверхні та видалення поверхневих дефектів.
- 2) Хімічне травлення в розчині, що містить 10% HF, 40% HNO₃ та 50% H₂O, протягом 30 секунд для видалення поверхневого шару, забрудненого в процесі механічної обробки, та активації поверхні.
- 3) Промивання дистильованою водою та сушіння на повітрі.

б) Підготовка електроліту:

- 1) Базовий електроліт: натрію силікат (Na₂SiO₃) – 10 г/л, калію гідроксид (KOH) – 2 г/л, натрію гексаметафосфат ((NaPO₃)₆) – 5 г/л, дистильована вода – до 1 л.
- 2) Підготовка біоактивних добавок: термічна обробка діатоміту та гідроксиапатиту при температурі 800°C протягом 2 годин, подрібнення до розміру частинок менше 10 мкм.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						85
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- 3) Введення біоактивних добавок в електроліт: діатоміт – 5 г/л, гідроксиapatит 5 г/л.
 - 4) Ультразвукова обробка електроліту протягом 30 хвилин для забезпечення стабільності суспензії.
- в) Режими плазмоелектролітної обробки:
- 1) Напруга – 300 В
 - 2) Густина струму – 0,1 А/см²
 - 3) Частота імпульсів – 100 Гц
 - 4) Шпаруватість імпульсів – 5
 - 5) Тривалість процесу – 30 хвилин
 - 6) Температура електроліту – 20...30°C (підтримується за допомогою системи охолодження)
 - 7) Постійне перемішування електроліту для забезпечення однорідності складу та відведення газів
- г) Постобробка покриттів:
- 1) Промивання дистильованою водою для видалення залишків електроліту.
 - 2) Сушіння на повітрі при температурі 100...120°C протягом 1...2 годин для видалення адсорбованої води.
 - 3) За необхідності – термічна обробка при температурі від 400 до 500°C протягом від 1 до 2 годин для підвищення кристалічності та міцності покриття.
- д) Контроль якості покриттів:
- 1) Візуальний контроль поверхні покриття на наявність дефектів (тріщин, відшарувань).
 - 2) Вимірювання товщини покриття мікрометричним методом.
 - 3) Вимірювання мікротвердості покриття методом Віккерса.
 - 4) Вимірювання параметрів шорсткості поверхні методом профілометрії.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		86

Дотримання цих технологічних рекомендацій дозволяє отримувати біоактивні оксидокерамічні покриття на титанових сплавах з оптимальним комплексом властивостей для біомедичного застосування.

3.5.3. Перспективи практичного застосування розроблених покриттів

Розроблені біоактивні оксидокерамічні покриття на титанових сплавах мають широкі перспективи практичного застосування в медицині, зокрема для підвищення біоактивності та остеоінтеграції імплантатів.

Основними напрямками практичного застосування розроблених покриттів є:

а) Ортопедичні імплантати:

- 1) Ендопротези кульшових та колінних суглобів
- 2) Пластини для остеосинтезу
- 3) Гвинти, стрижні та інші фіксуючі елементи

б) Спінальні імплантати Дентальні імплантати:

- 1) Внутрішньокісткові дентальні імплантати
- 2) Абатменти та інші елементи дентальних імплантатів

в) Краніофаціальні імплантати:

- 1) Пластини для краніопластики
- 2) Імплантати для реконструкції лицьового скелета

г) Інші медичні вироби:

- 1) Кардіоваскулярні імплантати
- 2) Нейрохірургічні імплантати
- 3) Хірургічні інструменти

Переваги розроблених покриттів порівняно з існуючими аналогами:

- а) Підвищена біоактивність – завдяки наявності в складі покриття біоактивних добавок (діатоміту та гідроксиапатиту), які сприяють адгезії клітин, їх проліферації та диференціації, а також остеоінтеграції імплантатів.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						87
Змн.	Арк.	№ док.ум.	Підпис	Дата		

- б) Оптимальна шорсткість поверхні – параметри шорсткості поверхні розроблених покриттів ($Ra = 1,9 \pm 0,1$ мкм, $Sdr = 42 \pm 4\%$) є оптимальними для адгезії остеобластів та остеоінтеграції імплантатів.
- в) Висока механічна міцність – мікротвердість розроблених покриттів ($8,3 \pm 0,4$ ГПа) та адгезійна міцність (41 ± 2 МПа) забезпечують їх стійкість до механічних навантажень, які виникають при імплантації та експлуатації.
- г) Висока корозійна стійкість – поляризаційний опір розроблених покриттів (2100 ± 100 кОм·см²) забезпечує їх стійкість до корозії в біологічному середовищі, що запобігає виходу іонів металу в навколишні тканини.
- д) Технологічність – розроблена технологія плазмоелектролітної обробки дозволяє отримувати біоактивні покриття на титанових імплантатах різної форми та розміру, а також регулювати властивості покриттів шляхом зміни параметрів процесу та складу електроліту.
- е) Економічність – розроблена технологія є відносно простою та економічною, не вимагає складного обладнання та дорогих матеріалів.

Для практичного впровадження розроблених покриттів необхідно провести додаткові дослідження, зокрема: - Дослідження біосумісності та біоактивності покриттів *in vitro* та *in vivo* - Дослідження довготривалої стабільності покриттів в біологічному середовищі - Розробка технологічної документації для промислового виробництва імплантатів з розробленими покриттями - Проведення клінічних випробувань імплантатів з розробленими покриттями.

Таким чином, розроблені біоактивні оксидокерамічні покриття на титанових сплавах мають широкі перспективи практичного застосування в медицині для підвищення біоактивності та остеоінтеграції імплантатів, що дозволить покращити якість життя пацієнтів та зменшити кількість ускладнень після імплантації.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		88

ВИСНОВКИ

У результаті виконаної роботи було досліджено процес модифікації оксидно керамічних покриттів на титанових сплавах з біодобавками. Проведені дослідження дозволили сформулювати наступні висновки:

- а) На основі аналізу літературних джерел встановлено, що плазмоелектролітичне оксидування є ефективним методом формування біосумісних покриттів на титанових сплавах. Додавання біоактивних компонентів, таких як гідроксиапатит та діатоміт, до електроліту дозволяє модифікувати структуру та властивості покриттів, підвищуючи їх біосумісність та функціональність.
- б) Розроблено методику формування оксидно-керамічних покриттів на титановому сплаві Ti-6Al-4V методом плазмоелектролітичного оксидування в електролітах з додаванням діатоміту та гідроксиапатиту. Встановлено оптимальні параметри процесу: густина струму 10 А/дм², тривалість обробки 10 хв, температура електроліту 20...25°C.
- в) Досліджено вплив складу електроліту на хронограми напруги та струму під час плазмоелектролітичного оксидування. Встановлено, що додавання діатоміту та гідроксиапатиту впливає на кінетику процесу формування покриття, зокрема на напругу пробою та характер осциляцій струму.
- г) Методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні та структуру поперечного перерізу отриманих покриттів. Встановлено, що всі покриття мають двошарову структуру, що складається з внутрішнього щільного шару та зовнішнього пористого шару. Додавання діатоміту сприяє формуванню більш розвиненої пористої структури з більшими порами, тоді як додавання

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						89
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

гідроксиapatиту призводить до формування менш пористої структури з дрібнішими порами.

- д) За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що основними фазами в покриттях є анатаз та рутил (модифікації TiO_2). Додавання діатоміту призводить до збільшення вмісту аморфного SiO_2 , а додавання гідроксиapatиту – до появи фаз гідроксиapatиту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та β трикальційфосфату $Ca_3(PO_4)_2$.
- е) Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено елементний склад покриттів. Встановлено, що додавання діатоміту призводить до збільшення вмісту Si в покритті, а додавання гідроксиapatиту – до збільшення вмісту Ca та P. Профілі розподілу елементів по товщині покриття показують поступове зменшення вмісту Ti та збільшення вмісту O, Si, Ca, P від підкладки до поверхні.
- ж) Досліджено механічні властивості отриманих покриттів. Встановлено, що додавання діатоміту підвищує мікротвердість (до $9,2 \pm 0,4$ ГПа) та адгезійну міцність (до 45 ± 2 МПа) покриттів порівняно з базовим електролітом ($8,5 \pm 0,4$ ГПа та 42 ± 2 МПа відповідно). Додавання гідроксиapatиту дещо знижує механічні властивості (мікротвердість до $7,8 \pm 0,4$ ГПа, адгезійну міцність до 38 ± 2 МПа), що пов'язано з більш м'якою природою фосфатів кальцію.
- з) Досліджено корозійну стійкість отриманих покриттів у фізіологічному розчині. Встановлено, що додавання діатоміту підвищує корозійну стійкість (густина струму корозії знижується до $0,25 \pm 0,02$ мкА/см²) порівняно з базовим електролітом ($0,32 \pm 0,02$ мкА/см²). Додавання гідроксиapatиту дещо знижує корозійну стійкість (густина струму корозії збільшується до $0,38 \pm 0,02$ мкА/см²), що пов'язано з більшою розчинністю фосфатів кальцію у фізіологічному середовищі.
- и) Комбіноване додавання діатоміту та гідроксиapatиту дозволяє отримати покриття з оптимальним поєднанням механічних властивостей та біоактивності. Такі покриття мають достатню

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						90
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

мікротвердість ($8,3 \pm 0,4$ ГПа), адгезійну міцність (41 ± 2 МПа) та корозійну стійкість (густина струму корозії $0,29 \pm 0,02$ мкА/см²), а також містять біоактивні компоненти (гідроксиapatит та β -трикальційфосфат).

к) Розроблені покриття можуть бути рекомендовані для використання в медичних імплантатах, зокрема для ортопедичних та стоматологічних застосувань, де потрібне поєднання високих механічних властивостей та біоактивності.

Таким чином, проведені дослідження дозволили розробити новий тип оксидно керамічних покриттів на титанових сплавах, модифікованих біодобавками, що мають покращені механічні, корозійні та біологічні властивості порівняно з традиційними покриттями.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
						91
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Клапків М. Д., Повстяна Н. Ю., Никифорчин Г. М. Модифікування оксидокерамічних покриттів для підвищення корозійної тривкості легких конструкційних сплавів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2006. № 1. С. 92–97.
2. Погребняк А. Д., Каверина А. Ш., Кильшканов М. К. Властивості покриттів, нанесених на металеві підкладки за допомогою мікродугового оксидування // Вісник СумДУ. Серія «Фізика, математика, механіка». 2008. № 2. С. 73–79.
3. Руденький С. О., Кисла Г. П., Богомол Ю. І., Лобода П. І. Особливості формування оксидних покриттів на титанових сплавах // Металознавство та обробка металів. 2018. № 3. С. 59–62.
4. Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Стеценко Г. В. Електрохімічне формування церієвмісних оксидних покриттів на титані // Вісник НТУ «ХПІ». 2018. № 39. С. 80–83.
5. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсійні та композиційні покриття на сплавах титану: монографія. Харків: НТУ «ХПІ», 2015. 176 с.
6. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaien S., Charon P. Розробка пористих покриттів, збагачених магнієм і цинком, отриманих методом постійно-струмового плазмового електролітичного оксидування // Metals. 2017. Vol. 7, № 9. P. 354–365.
7. Egorkin V. S., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Vyaliy I. E., Gnedenkov A. S., Chizhikov R. G. Збільшення товщини та захисних властивостей РЕО-покриттів на алюмінієвому сплаві // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 334. P. 29–42.
8. Dorozhkin S. V. Кальцієво-орфосфатні покриття на магнії та його біодеградованих сплавах // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, № 7. P. 2919–2934.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		92

9. Rokosz K., Hryniewicz T., Matýsek D., Raaen S., Valíček J., Dudek Ł., Harničářová M. SEM, EDS та XPS-аналіз покриттів, отриманих на титанові після плазмового електролітичного оксидування в електролітах, що містять нітрат міді // *Materials*. 2016. Vol. 9, № 5. P. 318–330.
10. Белозьоров В. В., Махатілова А. І., Соболев О. В., Суботіна В. В., Шнайдер І. В. Структура й властивості покриттів, отриманих мікродуговим оксидуванням сплавів алюмінію й титану в лужних електролітах // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2011. № 5/5. С. 13–16.
11. Луговський Ю. Ф., Шлапак Л. С., Приймак П. В. Модифікування поверхні титанових сплавів для підвищення біосумісності медичних імплантатів // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2015. № 3. С. 113–119.
12. Parfenov E. V., Yerokhin A., Matthews A. Дослідження частотної характеристики процесу плазмового електролітичного оксидування // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, № 21. P. 8661–8670.
13. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J. Плазмова електролітика для поверхневого інжинірингу // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122, № 2–3. P. 73–93.
14. Curran J. A., Clyne T. W. Термофізичні властивості плазмово-електролітичних оксидних покриттів на алюмінії // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199, № 2–3. P. 168–176.
15. Матвеев Н. В. Модифікування поверхні титанових сплавів методом мікродугового оксидування // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія «Машинобудування». 2013. № 69. С. 176–179.
16. Руденький С. О., Богомол Ю. І., Лобода П. І. Формування біоактивних покриттів на титанових сплавах методом мікродугового оксидування // *Металознавство та обробка металів*. 2020. № 1. С. 36–42.

					<i>БР 0725.00.00.00 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		93

17. Curran J. A., Clyne T. W. Термофізичні властивості плазмово-електролітичних оксидних покриттів на алюмінії // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199, № 2–3. P. 168–176.
18. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В. Плазмоелектролітична обробка вентильних металів та сплавів. – Київ: Наукова думка, 2018. – 248 с.
19. Rudnev V.S., Lukiyanichuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 307. – P. 1219-1235.
20. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corrosion Science*. – 2016. – Vol. 111. – P. 175-185.
21. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Linn Z., Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 269. – P. 138-144.
22. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 112. – P. 111-119.
23. Гуляев А.П. *Металознавство. Підручник для вузів*. – К.: Металургія, 2016. – 544 с.
24. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *International Materials Reviews*. – 2019. – Vol. 64, № 3. – P. 127-162.

					БР 0725.00.00.00 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		94