

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Митної справи, матеріалів та технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра Матеріалознавства

(повне найменування кафедри)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «БАКАЛАВР»
ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ ПОКРИТТІВ НА
ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ В ЛУЖНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТАХ, НАСИЧЕНИХ ФОСФАТАМИ ТА
БІОДОБАВКАМИ / FORMATION OF POROUS
COATINGS ON TITANIUM ALLOYS IN ALKALINE
ELECTROLYTES SATURATED WITH PHOSPHATES
AND BIO ADDITIVES

спеціальність 132 «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Індустріальний інжиніринг та менеджмент»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ПМ(ПМ)с-31

Сітовська Оксана Йетрівна

(підпис)

керівник:

д.т.н., доцент

Імбірович Наталія Юріївна

(підпис)

Кваліфікаційну роботу
допущено до захисту

«5» 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 і менеджмент

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

Мельничук М.Д.

" 11 " 02 2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Сітківська Оксана Петрівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Формування пористих покриттів на титанових сплавах в лужних електролітах, насичених фторидом та біодобавками
керівник роботи Гайворон Н.Ю., д.т.н., доц.

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

затверджені наказом вищого навчального закладу від "07" 02 2025 року № 1801-02

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

3. Вихідні дані до роботи смак та властивості сплаву ВТ6, розливи зразків з титанового сплаву, характеристика цементовки титану-1

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

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

1. Тема роботи

2. Мета та завдання роботи

3. Робочі репліки ПЕО

4. Мікроструктурний аналіз

5. Товщина та елеметний аналіз покриттів

6. Пористість та шорсткість біопокриттів

7. Тисновки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. контроль	Мисковець С. В., доцент	11.05.25	13.06.25

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	6.05.25	виконано
2.	Методика експериментальних досліджень	20.05.25	виконано
3.	Експериментальна частина	3.06.25	виконано

Здобувач вищої освіти

Сітовська О. Я.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

Тимофєєв Н. Ю.
(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Сітовська О.П. Формування пористих покриттів на титанових сплавах в лужних електролітах, насичених фосфатами та біодобавками. Рукопис.

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

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

У роботі досліджено структуру, товщину плазмоелектролітного оксидування на титановому сплаві та встановлено вміст фосфору та кальцію в них.

Бакалаврська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 45 сторінок, 11 рисунків, 2 таблиці та включає список з 34 літературних джерел. Графічна частина складається з 7 листів формату А4, представлених у додатку А.

Ключові слова: синтез, окислення, плазма, електроліт, титан, титановий сплав, оксидокераміка, елементний аналіз, пористість, біопокриття.

БР 1225.00.000 ПЗ								
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Формування пористих покриттів на титанових сплавах в лужних електролітах, насичених фосфатами та біодобавками	Літ.	Арк.	АкрUSHIB
Розробив	Сітовська	[Redacted]	[Redacted]	10.06.25		3	45	
Перевірів	Імбірович	[Redacted]	[Redacted]	10.06.25				
Н. Контр	Мисковець	[Redacted]	[Redacted]	13.06.25				
Затв.	Мельничук	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]				
						ЛНТУ, каф. матеріалознавства гр. ПМ(ПМ)с-31		

ANNOTATION

Sitovska O.P. Formation of porous coatings on titanium alloys in alkaline electrolytes saturated with phosphates and bioadditives. Manuscript.

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

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

The work investigates the structure and thickness of plasma-electrolytic oxidation on a titanium alloy and establishes the content of phosphorus and calcium in them.

The bachelor's work consists of an explanatory note and additions. The explanatory note contains 45 pages, 11 figures, 2 tables and includes a list of 34 literary sources. The graphic part consists of 7 sheets of A4 format, presented in Addition A.

Keywords: synthesis, oxidation, plasma, electrolyte, titanium, titanium alloy, oxide ceramics, elemental analysis, porosity, biocoating.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		4

ЗМІСТ

ВСТУП	6
Розділ 1. ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Особливості застосування пористих матеріалів в імплантології	8
1.2. Властивості людської кістки	10
1.3. Широко використовувані матеріали в імплантології	13
1.4. Сучасні тенденції в модифікуванні поверхні титану	16
1.5. Основна мета та завдання роботи	22
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	24
2.1. Методика синтезу ПЕО-покриттів	24
2.2. Методика проведення мікроструктурного аналізу та визначення товщини покриттів	25
2.3. Методика визначення пористості покриттів	26
2.4. Визначення елементного аналізу синтезованих ПЕО покриттів	27
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	28
3.1. Дослідження мікроструктур синтезованих покриттів	28
3.2. Встановлення товщини ПЕО-покриттів, синтезованих на титановому сплаві	32
3.3. Порівняльний аналіз вмісту елементів в структурі біопокриттів	33
3.4. Визначення пористості біопокриття	37
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41
ДОДАТКИ	46

ВСТУП

Щороку мільйони людей у всьому світі страждають від переломів кісток та пошкоджень, спричинених нещасними випадками, хворобами, а також травмами. Особливо актуальною така проблема сьогодні є для України через війну, яку розв'язала країна-агресор – росія. Українські військові та мирні громадяни нашої країни, які постраждали від агресора потребують життєво-необхідної допомоги у вигляді протезування. Таким чином, вже у молодому віці багато людей потребують ендопротезування, ортопротезування, які можуть покращити рівень їх життя. Вчені запропонували наукові ідеї, щоб допомогти цим людям жити нормальним життям. Іноді зовнішнє лікування недостатнє, і заміна зламаних або пошкоджених кісток вимагає хірургічного втручання професійного спеціаліста.

Деякі ортопедичні імпланти, тобто ноги, коліна, стегна, гомілковостопні суглоби або суглобові протези, є постійними та необхідні для виконання своєї функції протягом тривалого періоду часу без збоїв. Матеріали, що використовуються в ортопедії, зазвичай поділяються на чотири основні категорії: метали, полімери, кераміка та натуральні матеріали. Ці матеріали знаходять широке застосування в різних медичних галузях. Однак, в імплантології, так історично склалось, широко використовуються матеріали з металевих сплавів. Оскільки термін служби ортопедичних імплантів становить 12 ... 15 років, зазвичай після первинної операції потрібна, принаймні, ще одна операція.

Руйнування та погіршення стану імплантів часто призводять до дискомфорту для пацієнтів, а також до дорогих повторних операцій з обмеженим рівнем успіху. Таким чином, зростає попит на нові біоматеріали, а також нові технології поверхневого модифікування металевих імплантів,

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

які усувають необхідність вторинних хірургічних процедур, що виникають у разі невдалої імплантації, або зношення імпланту.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Особливості застосування пористих матеріалів в імплантології

Одним із основних та важливих питань в ортопедичній регенеративній медицині є проектування кісткових каркасів та імплантатів, які відтворюють біомеханічні властивості кісток пацієнта. Пористі метали виявилися придатними кандидатами для відновлення або заміни пошкоджених кісток, оскільки їх жорсткість та пористість можна регулювати відповідно до потреб. Ще однією перевагою пористих металів є їхній відкритий простір для вrostання кісткової тканини, що прискорює процес остеоінтеграції. Виготовлення пористих металів широко досліджувалося протягом десятиліть, проте за допомогою традиційних процесів можна досягти лише обмеженого контролю над внутрішньою архітектурою. Нещодавні досягнення в адитивному виробництві надали безпрецедентні можливості для створення складних структур, що відповідають зростаючим вимогам до імплантатів з індивідуальними механічними характеристиками. Водночас були розроблені методи оптимізації топології, які дозволяють проектувати внутрішню архітектуру пористих металів для досягнення заданих механічних властивостей за бажанням. Таким чином, імплантати, розроблені за допомогою підходу оптимізації топології та виготовлені за допомогою адитивного виробництва, представляють великий інтерес.

3D-друк – це техніка адитивного виробництва для створення широкого спектру структур та складних геометрій з даних тривимірних (3D) моделей. Процес полягає в друкуванні послідовних шарів матеріалів, які формуються один на одному. Ця технологія була розроблена Чарльзом Халлом у 1986 році в процесі, відомому як стереолітографія (SLA), після чого з'явилися такі подальші розробки, як порошкове напилення, моделювання напиленням

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

методом напилення (FDM), струменевий друк та контурне оброблення (CC) [1]. 3D-друк, який включає різні методи, матеріали та обладнання, розвивався протягом багатьох років і має здатність трансформувати виробничі та логістичні процеси. Адитивне виробництво широко застосовується в різних галузях промисловості, включаючи будівництво, прототипування та біомеханіку.

З'являються нові застосування, оскільки нові матеріали та методи адитивного виробництва постійно розробляються. Однією з головних рушійних сил, що сприяють більшій доступності цієї технології, є закінчення терміну дії попередніх патентів, що дало виробникам можливість розробляти нові пристрої 3D-друку. Нещодавні розробки знизили вартість 3D-принтерів, тим самим розширивши їх застосування в школах, будинках, бібліотеках та лабораторіях. Спочатку 3D-друк широко використовувався архітекторами та дизайнерами для створення естетичних та функціональних прототипів завдяки своїй швидкій та економічно ефективній можливості створення прототипів. Використання 3D-друку мінімізувало додаткові витрати, що виникають у процесі розробки продукту. Однак лише в останні кілька років 3D-друк був повноцінно використаний у різних галузях промисловості, від прототипів до продуктів. Кастомізація продукції була проблемою для виробників через високу вартість виробництва продукції на замовлення для кінцевих користувачів [2]. З іншого боку, адитивне виробництво дозволяє друкувати на 3D-принтері невеликі кількості індивідуальних продуктів з відносно низькими витратами. Це особливо корисно в біомедичній галузі, де зазвичай потрібні унікальні продукти, виготовлені на замовлення пацієнта [3, 4]. Індивідуальні функціональні продукти стають трендом у 3D-друку, як і прогнозує Wohlers Associates, яка передбачала, що близько 50% 3D-друку буде спрямовано на виробництво комерційної продукції у 2020 році [4]. Ця технологія привернула увагу фахівців у медичній галузі завдяки своїй

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

здатності виготовляти широкий спектр медичних імплантатів з реплік тканин, отриманих за допомогою комп'ютерної томографії [2].

Існують також і традиційні методи виготовлення пористих металів з відкритими комірками, які включають обробку в рідкому стані (пряме спінювання, розпилювальне спінювання тощо), обробку в твердому стані (порошкова металургія, спікання порошків і волокон тощо), електроосадження та осадження з парової фази [5, 6]. Хоча форму та розмір пор можна регулювати, змінюючи параметри цих виробничих процесів, можна досягти лише випадково організованої пористої структури.

1.2. Властивості людської кістки

Кістка – це складна тканина, яка постійно зазнає динамічного біологічного ремоделювання, тобто пов'язаного процесу, за якого остеокласти резорбують зрілу кісткову тканину, а потім остеобласти, які генерують нову кістку для підтримки здорового гомеостазу кістки [7]. Ця унікальна особливість кістки лежить в основі її здатності до саморемоделювання для відновлення пошкоджень. Однак, коли дефект кістки перевищує критичний розмір, що не підлягає загоєнню, для усунення дефекту потрібне зовнішнє втручання для доповнення самовідновлення [8]. Незважаючи на останні досягнення в біоматеріалах та тканинній інженерії, відновлення такого критичного розміру дефекту кістки все ще залишається проблемою. Оптимальним вибором є використання аутотрансплантата (власної тканини пацієнта) [9]. Однак забір тканини аутотрансплантата створює захворюваність, пов'язану з повторним хірургічним втручанням. Альтернативним вибором є тканина алотрансплантата (взята від іншої людини), яка несе ризик передачі захворювань та залежить від логістичних обставин. Недостатність застосування аутотрансплантата та тканини алотрансплантата призвела до посилення дослідницьких зусиль для

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

визначення біоміметичних матеріалів та структур, придатних для відновлення скелета без притаманних йому проблем.

Кісткова тканина, відома як кістка, складається з двох різних структур: губчастої та кортикальної кістки. Губчаста тканина, або внутрішня частина кістки, має губчасту структуру з пористістю 50 ... 90 %. Однак кортикальна кістка – це щільний зовнішній шар кістки з пористістю менше 10 %. Обидва типи кісток зазнають динамічного ремоделювання, дозрівання, диференціації та резорбції, які контролюються взаємодією між остеоцитами, остеобластами та остеокластами [10].

Остеобласти в першу чергу відповідають за утворення нової кістки, тоді як остеокласти відповідають за резорбцію старої кістки. Такий динамічний процес, що включає остеокласти та остеобласти, відомий як ремоделювання кістки та відповідає за підтримку здоров'я кістки. Кістка добре відома своїми здібностями до самовідновлення [11], однак, великомасштабні дефекти кістки не можуть бути повністю вилікувані організмом [12, 13], і в більшості випадків для відновлення нормальної роботи потрібне зовнішнє втручання. Серед різних варіантів лікування, таких як аутотрансплантати (кістка, взята з тіла тієї ж людини) та алотрансплантати (кісткова тканина від померлого донора), стає популярною інженерія кісткової тканини, яка орієнтована на методи синтезу та/або регенерації кістки для відновлення, підтримки або покращення її функцій *in vivo* [14, 15].

Успішне застосування інженерії кісткової тканини може уникнути проблем, пов'язаних з іншими варіантами лікування, що включають різні матеріали, такі як аутотрансплантати або алотрансплантати. Окрім питань матеріалів, чітке розуміння біології, що включає клітини, позаклітинний матрикс та фактори росту, є ключовим у інженерії кісткової тканини [16].

Каркаси є невід'ємною частиною інженерії кісткової тканини. Каркаси - це тривимірні (3D) біосумісні структури, які можуть імітувати властивості такі як механічна підтримка, клітинна активність та виробництво білка через

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

біохімічні та механічні взаємодії, а також забезпечують шаблон для прикріплення клітин та стимулюють формування кісткової тканини *in vivo* [14 – 17].

Окрім хімії, розмір пор, об'єм пор та механічна міцність є критичними параметрами, що визначають продуктивність каркаса. На ранній стадії вrostання кістки відбувається на периферії каркасів з негативним градієнтом мінералізації до внутрішніх частин [13]. Для безперервного вrostання кісткової тканини важлива взаємопов'язана пористість. Відкриті та взаємопов'язані пори дозволяють поживним речовинам та молекулам транспортуватися до внутрішніх частин каркаса, що сприяє вrostанню клітин, васкуляризації, а також видаленню відходів. Оскільки вища пористість збільшує площу поверхні на одиницю об'єму, на кінетику біодеградації каркасів може впливати зміна параметрів пор. Біодеградація через клітинно-опосередковані процеси або хімічне розчинення важливі для стабільного відновлення та заміни каркаса новою кісткою без будь-яких залишків [17]. Для формування кістки необхідний мінімальний розмір пор від 100 до 150 нм [13, 18]. Розмір пор також відіграє важливу роль у виробництві та організації позаклітинного матриксу. Кінетика деградації міцності пористих каркасів значно залежить від розміру пор, геометрії та орієнтації стійок відносно напрямку навантаження [19, 20]. Нарешті, властивості поверхні, такі як хімія, поверхневий заряд та топографія, також впливають на гідрофільність і, в свою чергу, на взаємодію клітин з матеріалом для вrostання кісткової тканини [21, 22].

Пористі кісткові каркаси можна виготовляти різними методами. Хімічне або газове спінювання, лиття розчинником, вилуговування частинок чи солі, ліофілізація, термічно індуковане фазове розділення та піногель – це деякі з тих, що широко використовуються. Однак розмір пор, форму та їх взаємозв'язок не можна повністю контролювати за допомогою цих підходів.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

Більше того, каркаси з індивідуально підбраною пористістю для конкретних дефектів важко виготовити за допомогою більшості з цих підходів [23 – 25].

1.3. Широко використовувані матеріали в імплантології

На сьогодні в людські тіла було встановлено понад 7 мільйонів імплантів системи Branemark [26] між 1980 ... 2000 роками було проведено понад 1 млн. імплантацій стрижнів у хребті та 250 тис. тотальних ендопротезів кульшового суглоба. Збільшилася не лише кількість операцій з заміни, а й кількість повторних операцій з імплантації тазостегнових та колінних суглобів.

Ці ревізійні операції, які завдають пацієнту болю, є дуже дорогими, крім того, рівень їхнього успіху досить малий. Очікується, що загальна кількість операцій з ревізії кульшового суглоба зросте на 137%, а кількість операцій з ревізії коліна – на 607% між 2005 і 2030 роками [27]. Сьогодні дослідники наполегливо працюють над розробкою матеріалів для тривалої імплантації в організм людини.

Це пояснюється тим, що комерційні біоматеріали демонструють схильність до руйнування після тривалого використання з різних причин, таких як низька міцність на втому, високий модуль пружності порівняно з кісткою, низька зносостійкість та стійкість до корозії, а також відсутність біосумісності.

Ще однією прийнятною причиною збільшення кількості ревізійних операцій є вища тривалість терміну служби. Очікується, що імплантати тепер служитимуть набагато довше або до кінця життя без руйнування або ревізійних операцій [27].

Найпоширеніші імплантати, що використовувалися давно, виготовляються з нержавіючої сталі, титану та титанових сплавів (головним чином завдяки їх високій корозійній стійкості) та сплавів на основі Co-Cr

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

(головним чином завдяки їх високій зносостійкості та корозійній стійкості). Іншими словами, ці сплави вважаються хімічно стабільними щодо внутрішньої хімії людського організму (тобто мають добру хімічну біосумісність) [28].

Також крім металів широко використовуваними матеріалами в ортопедичних імплантатах, є вид пластику, який називається поліетилен. Пластик з металом поєднуються в більшості суглобових імплантатів, тобто один компонент виготовлений з металу, а інший з поліетилену. При правильному проектуванні та імплантації два компоненти можуть плавно тертися один об одного, мінімізуючи знос.

Серед багатьох металів в імплантології широко використовується титан та його сплави. Твердість титану та його сплавів значно нижча, ніж у інших традиційних металевих матеріалів для імплантатів, таких як нержавіюча сталь або сплави Co-Cr-Mo. Порівняно з нержавіючою сталлю та сплавами Co-Cr, сплави на основі Ti є чудовими біоматеріалами для тривалої імплантації завдяки їх відносно низькому модулю Юнга, хорошій стійкості до втоми та чудовій біологічній пасивності. Однак, найпоширенішими сплавами Ti, що використовуються в біоімплантації, є сплави типу α - та $\alpha+\beta$, які все ще демонструють відносно високий модуль пружності (близько 120 ГПа) порівняно з кісткою (максимум 30 ГПа). Проте, ці матеріали все ще страждають від значного ступеня біомеханічної несумісності.

Одним із прикладів є застосування Ti-6Al-4V як стегового стрижня при тотальному ендопротезуванні кульшового суглоба. Цей сплав має відносно високий модуль пружності (близько 110 ГПа) та, як повідомляється, забезпечує захист від напружень при його використанні як стегового стрижня. Крім того, існуючий сплав може вивільняти токсичні іони (наприклад, V та Al) в організм, що призводить до небажаних довгострокових наслідків.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

Зосередивши свою увагу на широко використовуваних титанових сплавах в імплантології, можна охарактеризувати їх окремі групи сплавів. Так, дослідження показали, що α -фазні титанові сплави (наприклад, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo) мають високу корозійну стійкість, добру біосумісність та низьку еластичність, що робить їх придатними для несучих імплантів та інтеграції з кісткою. Однак їх обмежена пластичність може обмежувати певні застосування. β -фазні титанові сплави (наприклад, Ti-15Mo, Ti-45Nb) демонструють нижчий модуль пружності, чудову міцність та підвищену стійкість до втоми, що точно відповідає властивостям природних кісток, зменшуючи ефект екранування від напруги. Їх підвищена гнучкість робить їх ідеальними для ортопедичного та стоматологічного застосування. $\alpha + \beta$ -фазні титанові сплави (наприклад, Ti-6Al-4V) пропонують баланс між міцністю та пластичністю, широко використовуються в біомедичних імплантах. Однак, занепокоєння щодо вивільнення іонів алюмінію (Al) та ванадію (V) вимагають подальшої розробки сплавів без ванадію. Клітинна адгезія та остеointegraція: дослідження показують, що β -фазні титанові сплави з їх нижчим модулем пружності сприяють кращій проліферації та диференціації клітин, особливо в тканинній інженерії кісток. Корозійна стійкість та вивільнення іонів: β -фазні сплави з такими елементами, як ніобій (Nb) та тантал (Ta), показують підвищену корозійну стійкість, зменшуючи ризик вимивання іонів металів у навколишні тканини [29].

Отже, нижче наведено приклади застосувань титанових сплавів в імплантології:

а) титан часто використовується для ортопедичних імплантів, таких як ендопротезування кульшового та колінного суглобів. Він особливо корисний для несучих імплантів завдяки своїй високій міцності та стійкості до корозії;

б) титан є матеріалом вибору для зубних імплантів. Ці імпланти використовуються для заміни відсутніх зубів та забезпечують міцну основу

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

для незнімних або знімних зубів-замінників;

в) титанові сплави використовуються у виробництві кісткових пластин, гвинтів та інших фіксуючих пристроїв. Вони використовуються в хірургічних операціях для відновлення переломів кісток та суглобів;

г) Титанові сплави використовуються в операціях зі спінального спондилодезу для лікування різних захворювань хребта. Цей матеріал використовується для каркасів, стрижнів та гвинтів у хребті;

д) нереактивна природа титану робить його придатним для використання в серцевих клапанах та кардіостимуляторах. Він використовується в корпусах цих пристроїв та інших серцево-судинних імплантів;

е) у реконструктивній хірургії, зокрема для кісток обличчя, для стабілізації кісткової структури використовуються титанові пластини та гвинти;

є) Для людей з втратою слуху титан використовується в кохлеарних імплантах завдяки його біосумісності та здатності протистояти впливу навколишнього середовища в організмі людини.

Перевага титанових сплавів у цих медичних застосуваннях може бути пояснена, головним чином, їхньою винятковою біосумісністю. Біосумісність стосується здатності матеріалу взаємодіяти з організмом людини, не викликаючи негативної місцевої чи системної реакції.

1.4. Сучасні тенденції в модифікуванні поверхні титану

Біосумісність, корозійна стійкість та структурна цілісність титану позиціонують його як перспективний матеріал у системах доставки ліків, імплантах та діагностичних інструментах. Реальні тематичні дослідження підкреслюють практичний вплив титанових сплавів у різних секторах.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Біоматеріали, коли їх вводять в організм людини, зазнають послідовності біологічних реакцій у біологічному мікросередовищі. Ці реакції зумовлені такими факторами, як склад біоматеріалів, характеристики поверхні та специфічна заміщувальна частина людського тіла, включаючи взаємодію з рідинами організму, білками та різними типами клітин і тканин.

На рисунку 1.1 показано реакцію кісток людини на ортопедичний імплантат протягом різних інтервалів часу, що підкреслює різноманітні реакції, що відбуваються на поверхні імпланту. Спочатку білки крові швидко адсорбуються на поверхні біоматеріалу, запускаючи згортання крові. Після цього виникає гостре запалення, коли лейкоцити сходяться на місці, намагаючись розкласти те, що вони сприймають як чужорідне тіло. Якщо цю проблему не вирішити, це може перерости в хронічне запалення, коли макрофаги оточують біоматеріал і потенційно утворюють гігантські клітини чужорідного тіла. З часом фібробласти та нові кровоносні судини можуть огортати цю ділянку, що призводить до утворення грануляційної тканини. Реакція на чужорідне тіло починається з адсорбції білка на поверхні біоматеріалу, що призводить до прикріплення моноцитів та диференціації в прозапальні макрофаги. Після специфічних цитокінових стимулів макрофаги трансформуються в протизапальні макрофаги, які вивільняють специфічні цитокіни, сприяючи утворенню фіброзних капсул навколо імпланту. Якщо біоматеріал не розсмоктується, навколо ортопедичного імплантату може утворитися товста капсула з фіброзної тканини, явище, відоме як реакція на чужорідне тіло. Залежно від природи біоматеріалу, реакція організму може зникнути, що призведе до інтеграції матеріалу, або зберігатися як хронічне запалення. Варто зазначити, що ключовим фактором цієї несприятливої реакції організму є поверхня біоматеріалу, оскільки вона порушує початкову точку контакту з тілом, впливаючи на швидкість загоєння та довгострокову інтеграцію імплантату. Як хімічний склад поверхні, так і топографія відіграють значну роль в імплантах, призначених для контакту з кісткою,

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

регулюючи тип і ступінь взаємодії, включаючи адсорбцію іонів та біомолекул, формування шарів фосфату кальцію та взаємодію з різними типами клітин, такими як макрофаги, клітини кісткового мозку та остеобласти [30]. Отже, початковий інтерфейс, утворений між штучним матеріалом та сусідньою тканиною, суттєво впливає на кінцевий успіх або невдачу ортопедичного імпланту, що робить сумісність тканин першорядним фактором для успіху імпланту.

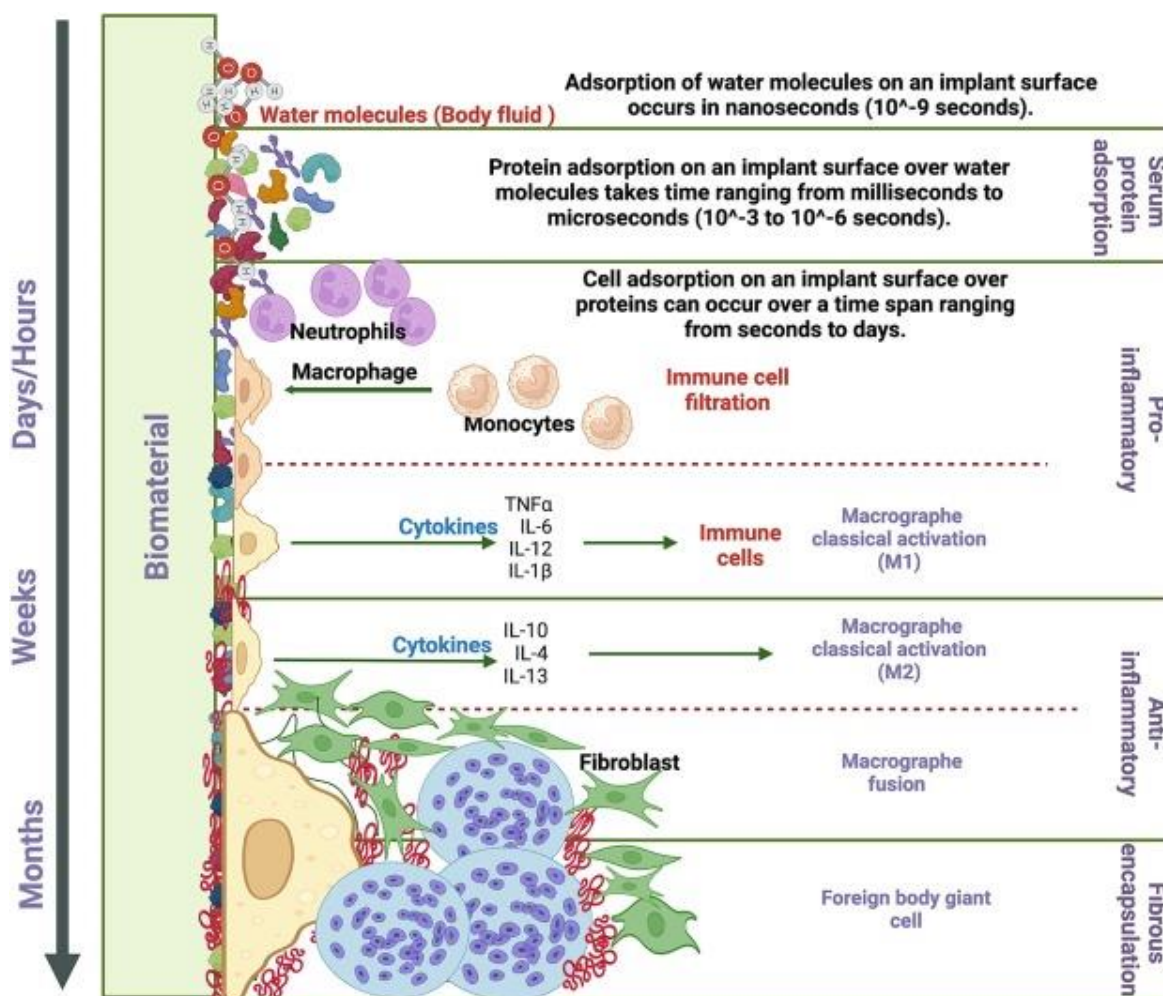


Рисунок 1.1 – Еволюція взаємодії людської кістки з ортопедичним імплантом протягом тривалого часу, що детально описує клітинні реакції під час адгезії до імпланту (створено компанією BioRender).

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Біосумісність Ті зумовлена його інертністю, співвідношенням міцності до ваги, гнучкістю, що відображає кісткову тканину, адсорбцією білка, що сприяє остеointegraції, активною остеointegraцією, низьким вивільненням іонів, відсутністю імуногенності та немагнітною природою.

Згідно детального опису процесу приживлення імпланту з сполучною тканиною, стає зрозумілим, що особливу увагу необхідно приділяти поверхневому стану імпланту, тобто його топографії поверхні та морфології. На основі схематичного зображення, представленого на рисунку 1.1, формування міцних адгезійних зв'язків між імплантом та тканиною утворюється на поверхнях з високою шорсткістю та пористістю. Титан має гладку поверхню, тому з метою надання його поверхні високою пористістю розглядають різні методи нанесення високошорстких покриттів на його основі, які б характеризувались і пористістю, бажано регульованою. Серед багатьох існуючих методів поверхневої обробки металів велику перевагу має метод плазмоектролітного оксидування (ПЕО), як прогресивний та інноваційний, який дозволяє синтезувати на поверхні вентильних металів покриття, склад яких залежить в переважній більшості від хімічного складу металу та електроліту, який є робочим середовищем. Товщина синтезованих покриттів, їх шорсткість, пористість та інші фізико-механічні властивості залежать від робочих режимів, до яких належать співвідношення густини струмів на аноді та катоді, склад електроліту та час обробки.

Покриття формуються під високими напругами, що перевищують напруги діелектричного пробоя, коли короточасні розряди відбуваються локально на поверхні покриття, а щільність струму та температура значно збільшуються, що сприяє утворенню фаз, зазвичай пов'язаних з обробкою при відносно високих температурах [31].

Процес характеризується розрядом, який розвивається під дією сильного електричного поля в системі, що складається з підкладки, оксидного шару, газової оболонки та електроліту, і він безпосередньо

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

визначає морфологію, а також склад отриманих покриттів. Електричний пробій у цій системі встановлює плазмовий стан, в якому під дією анодної поляризації матеріал підкладки перетворюється на сполуку, що складається з самого матеріалу підкладки (включаючи легуючі елементи), кисню та компонентів електроліту.

Процес ПЕО починається з анодного окислення металів.

Коли металевий електрод поляризується анодно в електроліті, можливі різні реакції. Металевий електрод, який не розчиняється в електроліті, призведе до виділення кисню (електроліз води). Якщо металевий електрод розчинний в електроліті, утворюються солі, що містяться в матеріалі електрода та компонентах електроліту, і електрод буде споживатися. Третя можлива реакція - це реакція матеріалу анода з киснем, що надходить з електроліту, з утворенням тонкої пасивної плівки, яка сама по собі не розчиняється або майже не розчиняється в електроліті. Пасивні плівки зазвичай складаються з оксидів або гідроксидів матеріалу анода, але також відомо, що утворюються більш складні сполуки компонентів підкладки та електроліту.

Щоб запобігти відшаруванню реакційного шару, об'єм елементарної комірки продуктів реакції повинен бути в сприятливому співвідношенні до об'єму елементарних комірок матеріалу підкладки.

Для технологічно значущого формування пасивної плівки критично важливо, щоб вона демонструвала не електронну провідність, а радше іонну [32]. Ця поведінка сильно залежить від комбінації металу електрода та електроліту. На рисунку 1.2 показано можливу поведінку залежності густини струму від потенціалу анодно поляризованого електрода в електроліті.

Тільки пасивація та, з деякими обмеженнями, складна поведінка з пасивною та транспасивною областями придатні для формування реакційних шарів, які є придатними для ініціації ПЕО.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Загальний огляд хімічних реакцій, що відбуваються під час росту оксиду, наприклад, гідроксиду, наведено в таблиці 1.1.

Утворення іонно-провідного оксидного шару призводить до значного електричного опору. У гальваностатичному процесі, керованому струмом, він характеризується різким збільшенням напруги на комірці протягом перших кількох секунд. Збільшення напруженості електричного поля необхідне для реалізації подальшого протікання струму та подальшого росту оксиду.

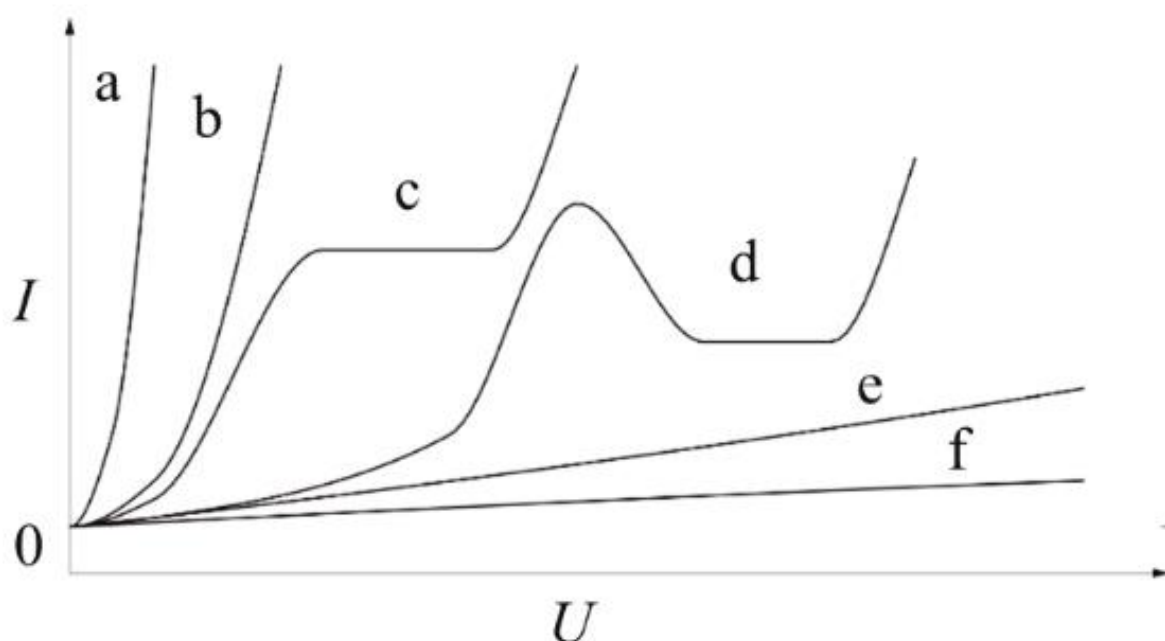


Рисунок 1.2 – Основні типи поведінки густини струму-потенціалу анодно поляризованого електрода в електроліті згідно з Kurze [33]:

a, b – розчинення;

c – пасивація в малому діапазоні потенціалів;

d – комплексна поведінка;

e, f – пасивація.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Таблиця 1.1 – Узагальнені хімічні реакції, що відбуваються під час утворення оксидного або гідроксидного шару

Реакція			Опис	Область
H_2O	\leftrightarrow	$2H^+ + O^{2-}$	Дисоціація води	–
Me	\rightarrow	$Me^{n+} + ne^-$	Окислення / гідратація металу	анод
$xMe^{n+} + yO^{2-}$	\rightarrow	Me_xO_y		
$xMe^{n+} + y(OH)^-$	\rightarrow	$Me_x(OH)_y$	–	–
$nH^+ + ne^-$	\rightarrow	$0,5nH_2$	Виділення водню	катод
$xMe + yH_2O$	\rightarrow	$Me_xO_y + yH_2$	Загальна реакція	–

1.5. Основна мета та завдання роботи

Провівши ґрунтовний аналіз літературних джерел, можна виокремити основні проблеми, які необхідно вирішити для підвищення біосумісності поверхні титанових сплавів, які широко використовують для вживлення в живий організм в якості імплантів. Таким чином, вирішення проблеми низької шорсткості поверхні може призвести до підвищеної остеоінтеграції титанового імпланта, що дозволяє значно скоротити реабілітаційний період та, що головне, взагалі усунути проблему відторгнення імпланта живим організмом. Також створення високопористої поверхні імпланта дозволяє підвищити його біоактивність, що усуває можливість утворення капсули (негативне явище) в післяопераційний період.

Отже, в результаті підсумку актуальності та проблематики теми роботи, можна окреслити основну її мету, яка заключається в модифікуванні поверхневого шару титанового сплаву VT6 та досягненні поверхні з високою шорсткістю R_z та пористістю.

Для реалізації даної мети необхідно вирішити такі завдання:

- розробити технологічні режими (густина анодного та катодного струмів, склад технологічного середовища та час обробки) синтезу ПЕО-покриттів на титановому сплаві VT6;

- дослідити будову та фізичні властивості отриманих покриттів на основі сплаву VT6;

- визначити технологічний процес отримання високобіосумісної поверхні титанового сплаву VT6.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика синтезу ПЕО-покриттів

Формування ПЕО-покриття є складним процесом, оскільки він включає три одночасні операції: електрохімічні реакції, плазмохімічні реакції та реакції термічної дифузії кисню. Покриття, отримані в результаті цих реакцій, зазвичай складаються з тришарових структур з пористим зовнішнім шаром, щільним проміжним шаром та тонким внутрішнім щільним шаром.

В технологіях ПЕО важливу увагу приділяють до вибору електролітів, які є робочим середовищем. Електроліти за своєю природою є складними системами, до складу яких входять іони, оточені молекулами розчинника, недисоційовані молекули розчиненої речовини, іонні пари, а також більші агрегати частинок. Їхні властивості визначаються характером взаємодій між іонами, а також між іонами та молекулами розчинника. Крім того, розчинені частинки впливають на структуру та властивості самого розчинника.

Залежно від концентрації електролітів виділяють три характерні області:

- а) розбавлені розчини, структура яких близька до чистого розчинника, хоча й змінена впливом іонів;
- б) перехідна область, де структура системи поступово ускладнюється;
- в) концентровані розчини, у яких утворюються стійкі іонні пари та агрегати, що суттєво впливають на властивості розчину.

Дуже розбавлені розчини слабких електролітів зазвичай демонструють поведінку, близьку до ідеальних розчинів, і добре описуються класичною теорією електролітичної дисоціації. У той же час розбавлені розчини сильних електролітів суттєво відрізняються від ідеалу через електростатичну взаємодію між іонами.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

Щоб покращити характеристики покриттів, сформованих шляхом анодно-іскрового оксидування, до їх складу додають різні модифікуючі компоненти.

Наступним етапом була підготовка зразків з титанового сплаву Grade 5, які були циліндричні з діаметром в поперечному січення 20 мм. Висота зразків становила 10 мм. Фіксація зразків проводилася у притискальному тримачі, що забезпечує фіксовану глибину занурення в електроліт під час подальшої обробки.

Процес анодно-іскрового оксидування досліджувався в анодно-катодному режимі при різних співвідношеннях густини анодного та катодного струмів. Робочу напругу встановлювали поступовим підвищенням до досягнення заданої густини струму в системі "зразок – електроліт – ванна".

Час виходу в іскровий режим та характер зміни електричних параметрів (напруги й струму) впродовж синтезу залежать від хімічного складу та концентрації електроліту.

Зі зміною морфології оксидного шару змінюються й діелектричні характеристики поверхневих шарів, зокрема на межі "метал – оксид – електроліт".

2.2. Методика проведення мікроструктурного аналізу та визначення товщини покриттів

Аналіз мікроструктури є важливою частиною матеріалознавства та аналітичним методом у металографії. Він є частиною руйнівного контролю матеріалів для кількісного та якісного аналізу характеристик матеріалів.

Аналіз мікроструктури дозволяє аналізувати структуру та склад матеріалів на мікроскопічному рівні. Ця інформація важлива для розуміння характеристик матеріалів та розробки нових матеріалів.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

Під час кількісного аналізу мікроструктури основна увага приділяється опису характеристик окремих складових мікроструктури. До них належать вимірювані характеристики, такі як форма, розмір, орієнтація та розподіл складових мікроструктури. Якісний аналіз зосереджується на більш детальній інформації про загальну структуру мікроструктури. Світлова мікроскопія часто використовується тут для висновків про загальний об'єм мікроструктури з металевого перерізу. Мікроструктура матеріалу надає інформацію про мікроскопічне розташування його складових. Окремі складові мікроструктури відокремлені одна від одної межами зерен та фаз. Це розташування впливає на механічні, теплові та електричні характеристики матеріалу.

Для аналізу мікроструктур та товщини покриття використовували металографічний мікроскоп МИМ-10. Для статистичного аналізу використовували збільшення x50, x100, x150 та x200.

2.3. Методика визначення пористості покриттів

Пористість покриттів являє собою частку пустот від загального об'єму покриття. Для оцінки об'єму пустот метод, запропонований Смолдерсом та Франкеном [34], полягає у виконанні двох наборів зважувань після контакту поверхонь з двома розчинниками з різними фізичними властивостями (гідрофобними та гідрофільними). Щоб підтримувати постійним загальний об'єм системи, що складається з мембрани та розчинника, Смолдерс та Франкен [34] запропонували використовувати пікнометр.

Цей метод базується на двох основних припущеннях: (i) розчинник з більшою спорідненістю до мембрани повністю заповнює внутрішній об'єм пор (змочувальний розчинник), тоді як розчинник з меншою спорідненістю не здатний проникати (незмочувальний розчинник); та (ii) під час контакту немає змін об'єму (немає явищ набухання). Враховуючи ці припущення,

					БР 1225.00.000 ПЗ	№ Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

якщо зважування проводиться після попереднього контакту з кожним розчинником, різниця між двома зважуваннями відповідає масі розчинника, що потрапив всередині волокон (об'єм пор). Якщо відомий об'єм просвіту волокон, можна таким чином визначити об'єм пор.

Оригінальний метод був розроблений для оцінки пористості плоских поверхонь. Пористість визначається як частка порожнеч від загального об'єму покриття.

2.4. Визначення елементного аналізу синтезованих ПЕО покриттів

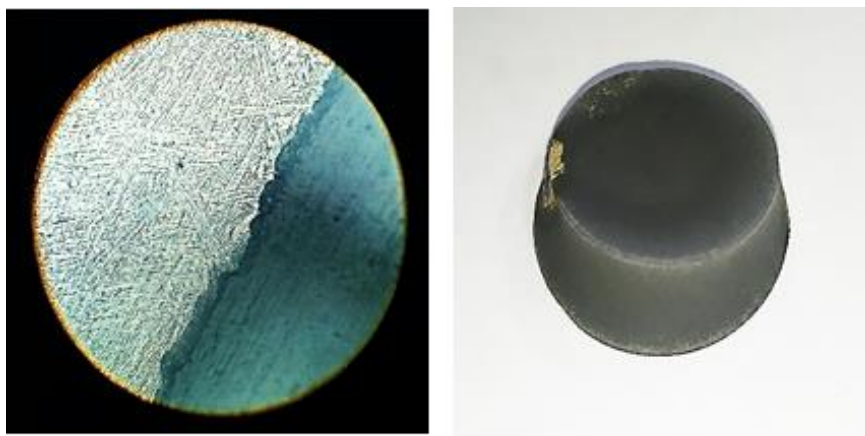
Для визначення елементного аналізу покриттів використовували нову систему рентгенівської флуоресценції Spectro Midex, яка дозволяє проводити неруйнівний аналіз покриттів та елементний аналіз найдрібніших компонентів. Рентгенофлуоресцентний аналіз забезпечує високоточні результати в найкоротші терміни з надзвичайною чутливістю та аналізує хімічний склад твердих, рідких та порошкоподібних матеріалів, а також покриттів.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Дослідження мікроструктур синтезованих покриттів

На рисунку 3.1 представлено зразок обробленого титану у вигляді зверху та під мікроскопом. Рисунок 3.1 (а) демонструє не рівну границю по товщині покриття.



а

б

Рисунок 3. 1 – Оброблені зразки титану:
а – під мікроскопом x150, б – ззовні

У таких умовах речовини можуть перебувати у вигляді атомів чи молекул у газоподібному стані, а також у рідкому або твердому станах на периферії розрядного каналу. Це спричиняє взаємодію між поверхнею титану та електролітом, явище, відоме як «оплавлення». Унаслідок цього на покритті формується характерна структура (рисунок 3.2).

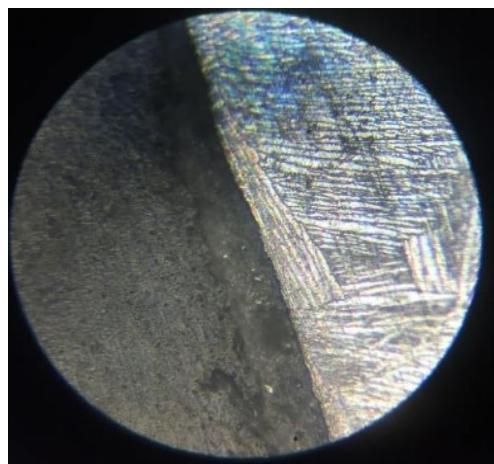


Рисунок 3. 2 – Мікроструктура зразка титанового сплаву з покриттям після травлення

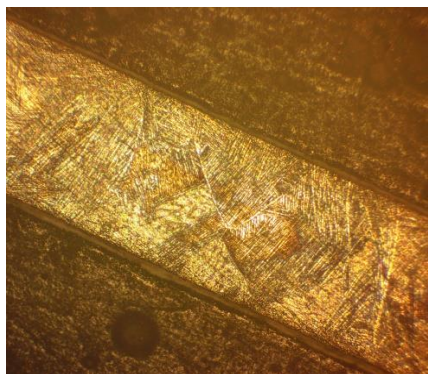
Для виявлення мікроструктури металу після полірування шліф піддають травленню спеціальним реактивом. У нашому дослідженні застосовувалась 80% розчин плавикової кислоти. Після травлення на мікрошліфі під мікроскопом можна спостерігати межі зерен, їх розмір і форму, а також наявність, розташування та співвідношення структурних складових у сплавах. Зразки титанового сплаву з біопокриттями мредставлено на рисунку 3.2.



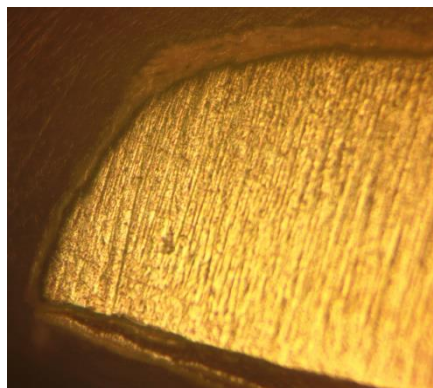
Рисунок 3.3 – Зразки титанового сплаву з покриттями, синтезованими в електролітах з фосфатами та біодобавками

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

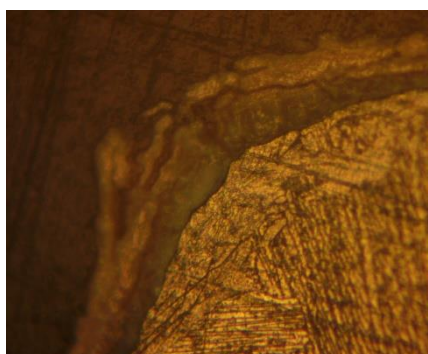
Отримані мікроструктури оксидно-керамічного покриття (ОКП) на титановому сплаві при різних збільшеннях наведені на рисунку 3.4.



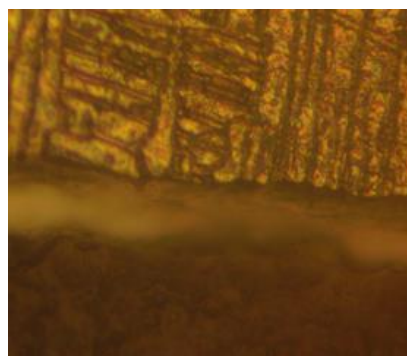
а



б



в



г

Рисунок 3.4 – ОКП на сплаві VT6: а - х50; б - х100; в - х250; г – 400

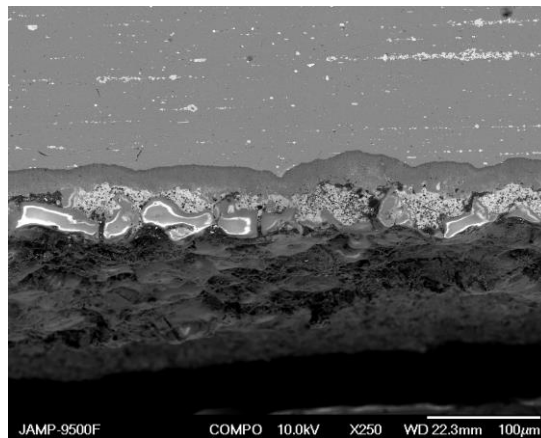
Згідно з результатами досліджень, утворені покриття мають керамічну природу. Їх межа з підкладкою є чіткою та дещо хвилястою, що вказує на високу адгезійну здатність.

У таблиці 3.1 наведено параметри синтезу оксидокерамічних покриттів на сплаві VT 6. Аналіз товщини покриттів показав, що найбільше значення зафіксовано для зразка, отриманого за умовами режиму №3.

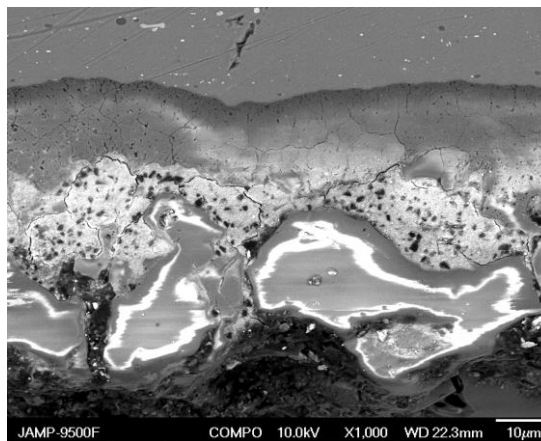
Цей результат пояснюється формуванням пухкого, нестехіометричного оксидного шару, який утворюється при збільшеній тривалості процесу синтезу.

Таблиця 3.1 – Робочі режими нанесення біопокриття на титановий сплав VT6

№ зразка	τ, хв	Густина струму А/дм ²	Склад електроліту, г/л				
			КОН	Рідке скло	діатоміт	Na ₂ P ₂ O ₇	Na ₆ P ₆ O ₁₈
1	30	3/3	20	20	20	20	20
2	30	0,5/0,5	20	20	20	20	20
3	30	3/3	20	20	-	20	20



а



б

Рисунок 3.5. – Мікроструктура біопокриття, синтезованого в електроліті з піро-, поліфосфатом натрію та діатомітом

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

3.2. Встановлення товщини ПЕО-покривтів, синтезованих на титановому сплаві

Однією з важливих характеристик покривтів є товщина. Дослідження цієї фізичної величини проводили за допомогою мікротвердоміра. Як показано на рисунку 3.6, товщина біосумісних оксидно-керамічних покривтів варіюється залежно від умов синтезу, а також від складу матеріалу основи.

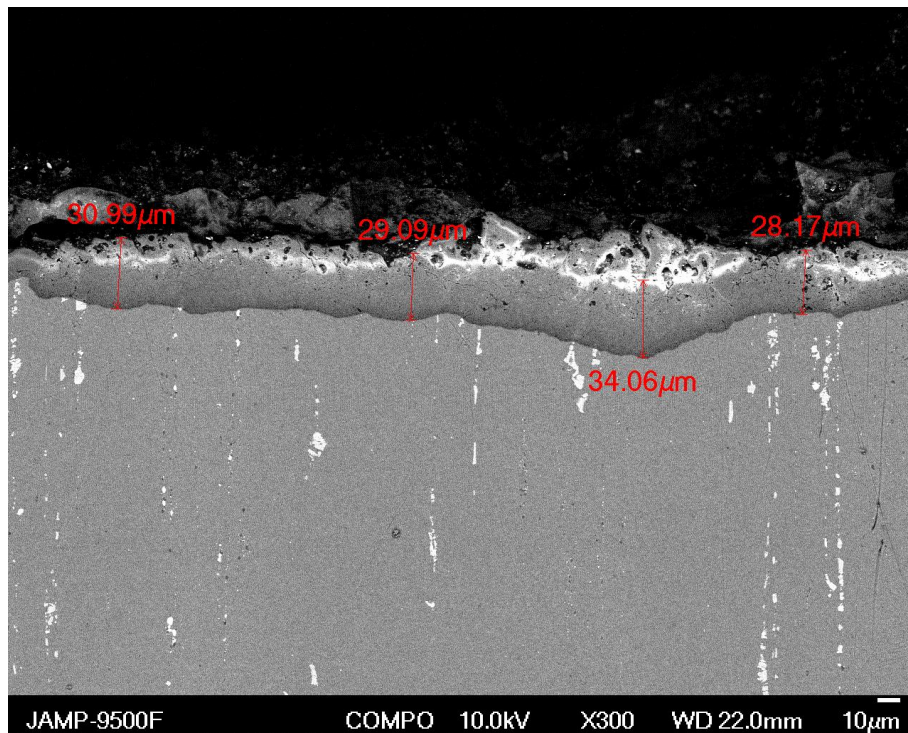


Рисунок 3.6 – Товщина покривтя, синтезованого в електроліті без діатоміту

На титановому сплаві ВТ6 покривтя формували в електроліті, що містив 20 г/л КОН, 20 г/л силікатного клею, 20 г/л діатоміту, 20 г/л $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (рисунок 3.7). Тривалість процесу синтезу становила 30 хвилин. Режимом подачі струму для цього сплаву були такими:

- зразок №12 – $I_a/I_k = 10/10 \text{ А/дм}^2$,
- зразок №2 – $I_a/I_k = 5/5 \text{ А/дм}^2$,
- зразок №39 – $I_a/I_k = 10/10 \text{ А/дм}^2$,

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

- зразок №3 – $I_a/I_k = 20/20 \text{ А/дм}^2$,
- зразок № 4 – $I_a/I_k = 4/4 \text{ А/дм}^2$,
- зразок № 5 – $I_a/I_k = 3/3 \text{ А/дм}^2$

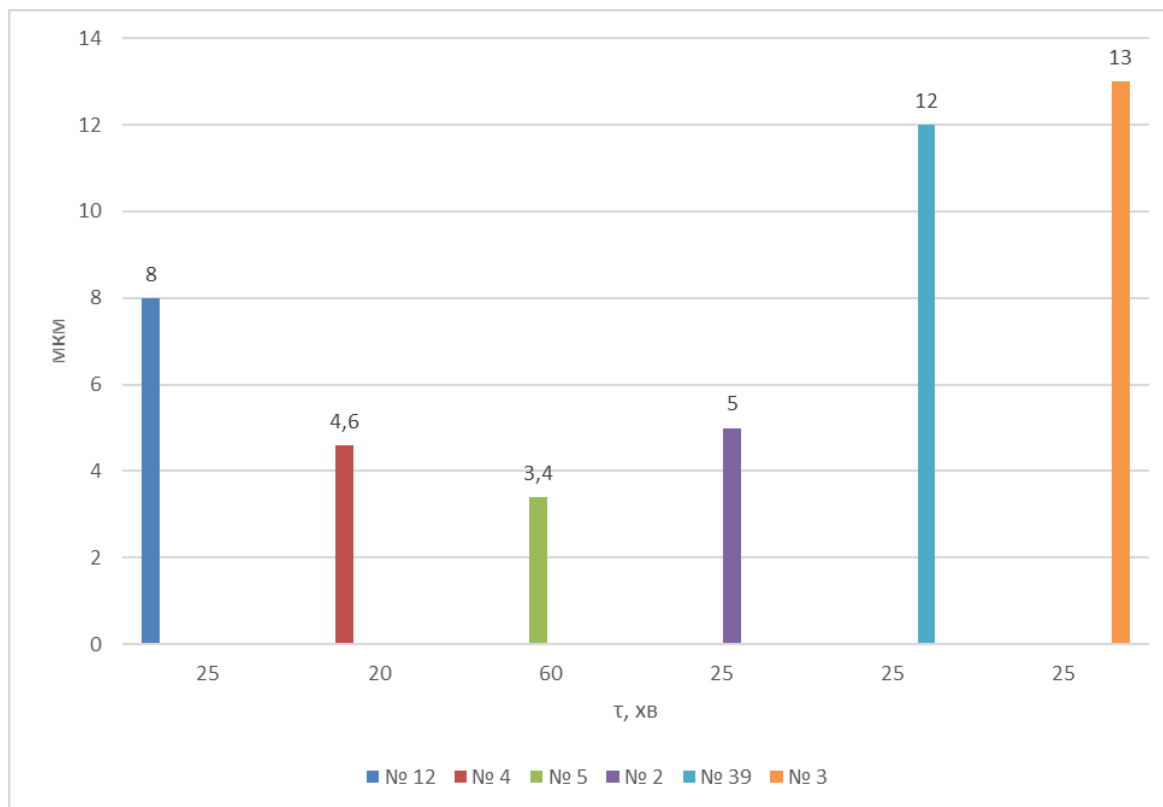


Рисунок 3.7 – Товщина плазмоелектролітного оксидно-керамічного покриття на титанових сплавах VT6

Покриття, отримані на титановому сплаві VT6, характеризуються незначною товщиною, яка становить приблизно 3...13 мкм. Згідно з результатами досліджень, тривалість процесу синтезу практично не впливає на товщину сформованого покриття.

3.3. Порівняльний аналіз вмісту елементів в структурі біопокриттів

Для оцінки біосумісності покриттів часто використовують співвідношення між вмістом фосфору та кальцію (Ca/P), яке в

гідроксиапатиті $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ — основному неорганічному компоненті кісткової тканини – становить 1,67. Проте використання чистого гідроксиапатиту як джерела кальцію та фосфору в електроліті є економічно недоцільним через його високу вартість. Крім того, під час синтезу покриття на межі метал–електроліт засвоєння кальцію та фосфору з електроліту відбувається не повністю.

Досягнення співвідношення P/Ca, наближеного до значення для гідроксиапатиту, можливе лише за умови використання надмірно високої концентрації гідроксиапатиту в робочому середовищі, що є технологічно складним і економічно необґрунтованим. Тому оптимальні концентрації визначали експериментально, підбираючи різні склади електролітів.

З метою зниження вартості процесу та забезпечення необхідного рівня біосумісності й біоактивності поверхні титанових сплавів, було розроблено електроліти різного складу. Кількісний вміст кальцію та фосфору у сформованих покриттях визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Таким чином, елементний аналіз біоактивних покриттів дозволяє оцінити ступінь взаємодії поверхні зразка з компонентами електроліту та встановити реакційну здатність матеріалу в умовах термодинамічного впливу.

На першому етапі доцільно визначити кількісний вміст фосфору та кальцію в електролітах, використаних у даній роботі.

Для електроліту такого складу: 20 г/л КОН + 20 г/л р.с. + 20 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ необхідно обчислити загальний вміст фосфору, що надходить у систему з двох джерел: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

$$n = \frac{m}{M}$$

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		34

$$\frac{m(P)}{M(P)} = \frac{m(\text{солі})}{M(\text{солі})}$$

Обчислимо загальний вміст фосфору в поліфосфаті натрію ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), який додається в кількості 5 г/л, при загальному об'ємі розчину 20 л. Отже, маємо 100 г поліфосфату натрію.

$$n(P) = \frac{100 \text{ г}}{102 \text{ г/моль}}$$

$$n(P) = 0,9804 \text{ моль} \quad (2)$$

Обчислимо вміст фосфору в пірофосфаті натрію:

$$n(P) = 2n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$$

$$\frac{m(P)}{M(P)} = \frac{2m(\text{солі})}{M(\text{солі})}$$

$$\frac{m(P)}{266 \text{ г/моль}} = \frac{2 \cdot 100 \text{ г}}{266 \text{ г/моль}}$$

$$m(P) = 0,7519 \text{ (моль)} \quad (3)$$

Отже, всього фосфору в такому електроліті міститься 1,7323 моль.

Кількість кальцію в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становить:

$$n(\text{Ca}) = \frac{100 \text{ г}}{74 \text{ г/моль}} = 1,3514 \text{ моль}$$

Тому співвідношення Ca/P в електроліті дорівнює $1,3514/1,7323 = 0,780$.

На рисунку 3.8 показано розподіл елементів на поверхні синтезованого покриття в електроліті 5 г/л KOH + 5 г/л р.с. + 5Ca(OH)₂ + 5 г/л Na₄P₂O₇ + 5 г/л Na₆P₆O₁₈ за $I_a/I_c = 5/5 \text{ А/дм}^2$, $t = 10 \text{ хв}$.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

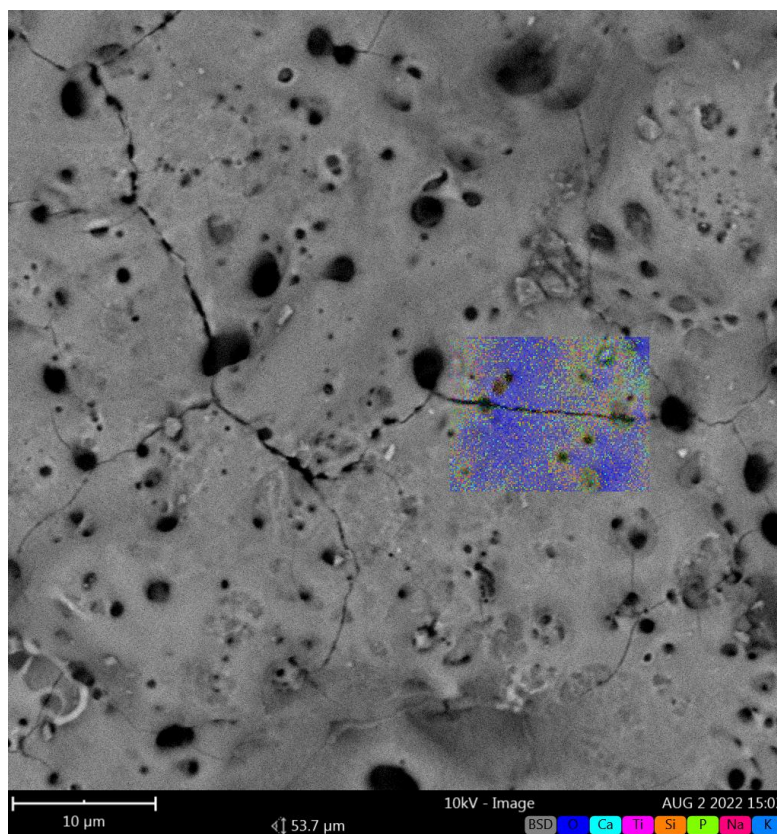


Рисунок 3.8 – Розподіл елементів на поверхні покриття, синтезованого в електроліті без діатоміту при $I_a/I_c = 5/5 \text{ A/дм}^2$, $t = 10 \text{ хв}$

На основі візуального аналізу представленого зображення поверхні можна зробити висновок, що утворене покриття переважно складається з оксидних фаз. Ці оксиди, взаємодіючи з титановою основою, формують діоксид титану (TiO_2) у різних кристалічних модифікаціях.

Синтезована керамічна фаза на основі титану також містить суттєву кількість кальцію та фосфору. Визначене співвідношення Ca/P у покритті становить 1,21, що свідчить про біоактивний характер поверхні.

Порівняльний аналіз показує, що співвідношення Ca/P у покритті перевищує відповідне значення в електроліті у 1,5 рази. Отже, в процесі формування покриття відбувається вибіркове збагачення кальцієм, що є позитивним чинником з точки зору біосумісності матеріалу.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Хоча електроліт містить фосфор і кальцій, іони кальцію (Ca^{2+}), завдяки більшому радіусу та меншій рухливості порівняно з фосфатами, можуть осідати ближче до поверхні покриття. Крім того, Ca^{2+} має більшу ймовірність утворювати малорозчинні сполуки (наприклад, CaTiO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), що сприяє його затриманню в структурі покриття.

Це пояснює, чому співвідношення Ca/P у покритті (1,21) є вищим, ніж в електроліті – у 1,5 рази. Такий хімічний склад покриття вважається оптимальним з точки зору біоактивності, адже наближається до складу природного гідроксиapatиту, при цьому забезпечуючи добру адгезію до титанової основи.

Згідно з результатами досліджень, встановлено, що вміст кисню є вищим у приповерхневих шарах покриття, що свідчить про інтенсивніше формування оксидної фази саме в цій зоні. Такий розподіл кисню є типовим для покриттів, утворених методом плазмоелектролітного оксидування, та свідчить про активні процеси окиснення на межі «електроліт–поверхня».

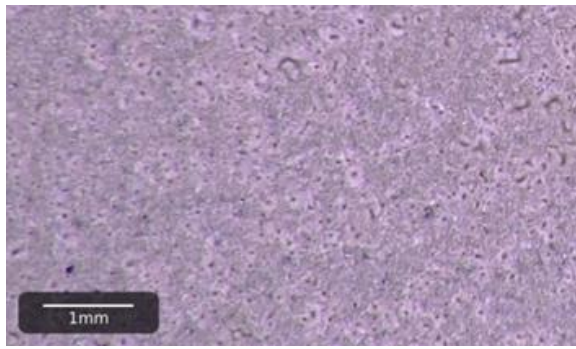
Водночас аналіз показав, що вміст кальцію в центральній (внутрішній) частині покриття є дещо вищим — на 0,3% порівняно з приповерхневою зоною. Це може бути пов'язано з особливостями механізму дифузії Ca^{2+} та його участі в утворенні більш стабільних фосфатних сполук у глибших шарах покриття.

3.4. Визначення пористості біопокриття

Щоб кісткова тканина краще зросталася з покриттям, його поверхня повинна мати велику кількість пор.

При синтезі в електроліті без гідроксиapatиту на поверхні утворюються крупніші, але менш численні кратери. Натомість при додаванні гідроксиapatиту зростає кількість кратерів, проте їх розміри є меншими.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



а



б

Рисунок 3.9 – Поверхня біопокриттів, синтезованих в електролітах:

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

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

Дослідження морфології поверхні та її шорсткості засвідчили, що покриття, синтезовані в електроліті з додаванням діатоміту (склад: 20 г/л КОН, 20 г/л р.с., 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 20 г/л діатоміту), характеризуються вищими значеннями шорсткості поверхні — в межах 40–239 мкм. Для порівняння, покриття, отримані в аналогічному електроліті без діатоміту, мають значно меншу шорсткість — від 28 до 100 мкм.

Експериментальні результати свідчать, що додавання діатоміту сприяє стабілізації процесу формування покриття. Крім того, підвищення концентрації компонентів електроліту зумовлює збільшення напруги, необхідної для здійснення процесу ПЕО (плазмово-електролітичного оксидування). При цьому подвоєння концентрації складників електроліту призводить до зменшення робочої напруги синтезу приблизно на 10 В.

Найвищу величину відкритої пористості (0,75 %) зафіксовано для покриттів, сформованих в електроліті зі складом: 0,5 г/л КОН, 0,5 г/л р.с., 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Водночас найбільше водопоглинання спостерігалось у зразків, отриманих в електролітах із додаванням діатоміту.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						38
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Покриття, отримані в електролітах різного складу, демонструють відмінності вже на рівні зовнішнього вигляду. Зі збільшенням тривалості обробки спостерігається суттєве зростання поверхневої пористості. Так, покриття, сформовані в електроліті без додавання гідроксиapatиту, характеризуються меншою кількістю, але більшими за розміром кратерами. Натомість покриття, синтезовані за участі гідроксиapatиту, мають більшу кількість кратерів, однак діаметр їх відкриття є дещо меншим.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ВИСНОВКИ

Отже, з отриманих результатів впливають наступні висновки.

Встановлено, що режими синтезу впливають на властивості синтезованого покриття. Так, покриття, отримане за співвідношення $I_a/I_k=20/20$ А/дм² має найбільшу товщину 13 мкм, а це означає, що товщина оксидокераміки залежить від густини струму.

Визначено, що додавання до електроліту діатоміту дозволяє підвищити товщину покриття.

Експериментально виявлено, що вміст кисню є вищим у приповерхневих шарах покриття. Це свідчить про інтенсивніше формування оксидної фази саме в цій зоні.

Визначено, що вміст кальцію в центральній (внутрішній) частині покриття на 0,3% є більшим порівняно з приповерхневою зоною, що може бути пов'язано з особливостями механізму дифузії Ca^{2+} та його участю в утворенні більш стабільних фосфатних сполук у глибших шарах покриття.

Встановлено, що співвідношення Ca/P у покритті перевищує відповідне значення його в електроліті у 1,5 рази.

Дослідження показали, що синтезована керамічна фаза на основі титану містить значну кількість кальцію та фосфору. Співвідношення Ca/P у покритті становить 1,21, що свідчить про біоактивний характер поверхні.

Експериментальні дослідження показали, що внаслідок плазмово-електролітичного оксидування в електроліті з додаванням гідроксиапатиту кальцію формується покриття з вищим рівнем пористості – як за кількістю, так і за розмірами пор – порівняно з покриттями, отриманими без його використання. Крім того, зі збільшенням співвідношення густин струмів від 5/5 А/дм² до 10/10 А/дм² в електроліті без діатоміту спостерігається зростання шорсткості покриття приблизно у 3 ... 4 рази.

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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

Cranio-Maxillofacial Surgery, Volume 41, Issue 3, 2013, Pages 219-225, <https://doi.org/10.1016/j.jcems.2012.09.003>.

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

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

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

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

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

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

13. Jones AC, Arns CH, Sheppard AP, Hutmacher DW, Milthorpe BK, Knackstedt MA. Assessment of bone ingrowth into porous biomaterials using

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

MICRO-CT. Biomaterials. 2007 May;28(15):2491-504. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.01.046. Epub 2007 Feb 20. PMID: 17335896.

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

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

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

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

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

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

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

					БП 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

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

22. Tarafder et al. Electrically Polarized Biphasic Calcium Phosphates: Adsorption and Release of Bovine Serum Albumin. Langmuir. Author manuscript, 2011, 26(22): 16625–16629. doi:10.1021/la101851f.

23. Sultana Phd Ceng Csci, Naznin & Wang, Min. (2008). Fabrication of HA/PHBV composite scaffolds through the emulsion freezing/freeze-drying process and characterisation of the scaffolds. Journal of materials science. Materials in medicine. 19. 2555-61. 10.1007/s10856-007-3214-3.

24. Hutmacher DW. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. Biomaterials. 2000 Dec;21(24):2529-43. doi: 10.1016/s0142-9612(00)00121-6. PMID: 11071603.

25. Yoshikawa, Hideki & Tamai, Noriyuki & Murase, Tsuyoshi & Myoui, Akira. (2008). Interconnected Porous Hydroxyapatite Ceramics for Bone Tissue Engineering. Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society. 6 Suppl 3. S341-8. 10.1098/rsif.2008.0425.focus.

26. Nabeel, S., 2012. Editorial - History Of Dentist. 2010, 4(10). E- Journal www.dentistryunited.com/newsletter/newsletter46.htmS

27. Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., Halpern, M., 2007. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. The Journal of Bone and Joint Surgery 89, 780–785.

28. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K., 2009. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. Progress in Materials Science 54 (3), 397–425.

29. El-Bassyouni, G.T., Mouneir, S.M. & El-Shamy, A.M. Advances in surface modifications of titanium and its alloys: implications for biomedical and

pharmaceutical applications. Multiscale and Multidiscip. Model. Exp. and Des. **8**, 265 (2025). <https://doi.org/10.1007/s41939-025-00823-1>.

30. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress in Materials Science, Volume 54, Issue 3, 2009, Pages 397-425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.

31. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings. Special Issue Reprint. Editors Marta Mohedano, Beatriz Mingo 2020. Basel, Switzerland, P.162.

32. Guntherschulze, A.; Betz, H. Electrolytic Capacitors, 2nd ed.; Cram: Berlin, Germany, 1952

33. Kurze, P. Production, Characterization and Application of Al₂O₃ Layers, Especially on Aluminium and Iron Materials, Dissertation. Ph.D. Thesis, TU Chemnitz, Chemnitz, Germany, 1981.

34. K. Smolders, A.C.M. Franken, Terminology for Membrane Distillation, Desalination, Vol. 72 (3), 1989, pp. 249-262, [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(89\)80010-4](https://doi.org/10.1016/0011-9164(89)80010-4).

					БР 1225.00.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45