

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

Н.Ю. Імбірович¹, О.Ю. Повстяной¹, К.Я. Куржидловський², В.В. Ткачук¹

¹Луцький національний технічний університет. 43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75. E-mail: n.imbirovych@lntu.edu.ua

²Білостоцький технологічний університет. 15-351, м. Білосток, вул. Вейська, 45А, Польща

Розроблено екологічно чисті електроліти для забезпечення формування покриттів на основі титанових сплавів плазмоелектролітною обробкою, які містять фосфати у вигляді натрію пірофосфату ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) та натрію гексаметофосфату ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), кальцієвмісні компоненти у вигляді гідроксиду кальцію та гідроксилапатиту, а також біодобавку у вигляді діатоміту в різних концентраціях. Дослідження стадійності формування ПЕО-покриттів представлено за допомогою часових залежностей зміни напруги на аноді в процесі обробки. Представлені залежності дали змогу встановити оптимальне співвідношення густини струмів I_a/I_k , за яких формуються рівномірні покриття. Експериментальними дослідженнями встановлено наскрізну пористість синтезованих ПЕО-покриттів за різних режимів. Показано, що покриття, які утворюються в електроліті з фосфатами, характеризуються максимальним показником такої пористості (0,75 %), у той час як високе водопоглинання характерне для покриттів, сформованих в електроліті з діатомітом, що становить 1,21 % проти 0,6 %. Такі значення задовольняють умовам біосумісності матеріалів. Бібліогр. 39, рис. 7.

Ключові слова: плазмоелектролітне окиснення; синтез, біосумісність, покриття, пористість, товщина

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

У процесі ПЕО на поверхні виникають дискретні іскрові розряди, коли напруга, що подається, перевищує критичне значення (відоме як напруга пробою оксидної напівпровідникової плівки). Розряд відбувається внаслідок втрати діелектричної стійкості оксидної плівки в області низької електропровідності. Цей процес супроводжується іскрінням [15] і виділенням газу [16, 17]. Мікророзряд призводить до високої температури та тиску в локальній області, що дозволяє утворювати оксидні покриття, які складаються не лише зі стехіометричного складу оксидів оброблюваного металу, але також і зі складніших оксидів, які містять сполуки, що утворюються внаслідок плазмохімічних реакцій металу з компонентами електро-

літу [18]. Хоча мікророзрядні явища та їх вплив на механізм утворення, склад, морфологію та ін. властивості оксидних ПЕО-покриттів на алюмінії і магнії достатньо досліджені, корельовані дослідження титану ще в повній мірі не проведено.

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

Титанові сплави використовують як протези плечових, тазостегнових і колінних суглобів, а також для виготовлення пластин, призначених для зрощення переломів. Легкість титану також визначає його широке застосування для медичних інструментів [25, 26]. Однак, після операції із заміни кістки принаймні 17,5 % випадків потребують повторної операції [27]. Неповна остеointegraція та бактеріальна інфекція є загрозою для нормаль-

Імбірович Н.Ю. – <https://orcid.org/0000-0001-8276-6349>, Повстяной О.Ю. – <https://orcid.org/0000-0002-1416-225X>, Куржидловський К.Я. – <https://orcid.org/0000-0003-3875-4820>, Ткачук В.В. – <https://orcid.org/0009-0007-1875-4774>
© Н.Ю. Імбірович, О.Ю. Повстяной, К.Я. Куржидловський, В.В. Ткачук, 2024

ного приживлення імплантату. Автори [28] описують у своїх роботах ефективне використання покриттів із широким діапазоном пористості. Цей ефект призводить до вищої остеointegraції [29].

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

Ефективним методом запобігання цьому ефекту є попереднє нанесення на поверхню матеріалу бактерицидного шару. Arash Fattah-alhosseini та ін. вказують, що слід велику увагу приділяти нетоксичності покриттів, що може призвести до появи мультидистентних патогенів [32, 33]. Можливим вирішенням цієї проблеми є поверхневі модифікації поверхні, які покращують остеointegraцію імплантатів або зменшують бактеріальну інфекцію. Враховуючи вищезазначене, перспективним є використання в кістковій пластиці композицій з антимікробними властивостями [34, 35]. Саме таким вимогам і відповідає метод ПЕО як перспективний метод з можливістю модифікування поверхні легких сплавів різноманітними кальцієвмісними компонентами, фосфатами та біодобавками [36–39].

Мета даної роботи – розробка технології насичення оксидних ПЕО-покриттів на основі титанового сплаву фосфатами та діатомовою землею (діатоміт) для підвищення їх пористості та шорсткості.

Методика досліджень. Об'єктом дослідження є покриття на титановому сплаві Ti-6Al-4V (клас 5), яке синтезували методом плазмоелектролітного оксидування. Випробовували круглі плоскі зразки з такими розмірами: діаметр 20 мм, товщина 5 мм. Електролітом слугував водний розчин на основі калію гідроксиду (KOH), кальцію гідроксиду ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), натрію силікату ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$), натрію пірофосфату ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), натрію гексаметофосфату ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) за їх різної концентрації (0,5...20 г/л). Для з'ясування впливу біоактивних природних мінералів на властивості покриття в електроліт додавали кальцію гідроксилапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) та діатоміт (основний компонент – SiO_2) у кількості 1 та 20 г/л відповідно. Режими ПЕО характеризували відношенням анодного до катодного струмів, I_a та I_k , відповідно, а також тривалістю обробки.

У даній роботі розглянуто характеристики мікророзряду при плазмоелектролітному оксидуванні через визначення електрофізичних параме-

трів синтезу покриттів. Морфологію покриттів досліджували на мікроскопі Tagarno Prestige FHD controller Xplus і тривимірному лазерному сканівному мікроскопі Keyence VHX 7000. Шорсткість покриттів аналізували відповідно до ДСТУ ISO 4287:2012 за наступними параметрами: R_a – середнє арифметичне відхилення профілю, R_z – висота нерівностей профілю по 10 точках. Густина покриттів визначали за допомогою пікнометричного методу (ДСТУ ISO 2811-1:2019), наскрізну пористість і водопоглинання – гідростатичним зважуванням (ДСТУ Б А.1.1-49-94).

Результати експериментів та їх аналіз. Виявлені залежності (рис. 1) дали можливість встановити, що на формування покриттів впливає співвідношення густини струмів.

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

В електроліті 2 г/л KOH + 3 г/л $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ початкові напруги, за яких формується покриття, становлять 73...160 В (рис. 1). Причому на етапі перших 10 хв напруги зростають стрімкіше, що пояснюється наявністю на поверхні титанових сплавів оксидної плівки, яка має уніполярну провідність. Саме тому для забезпечення умов можливості створення покриття на таких сплавах цю плівку необхідно усувати. За умов наявності високих напруг на електроді відбувається інжекція електронів в оксидний шар. Це й пояснює початкове зростання напруги, яка наявна для всіх досліджуваних систем.

Згідно з отриманими результатами можна зробити висновок, що на величину напруги на ано-

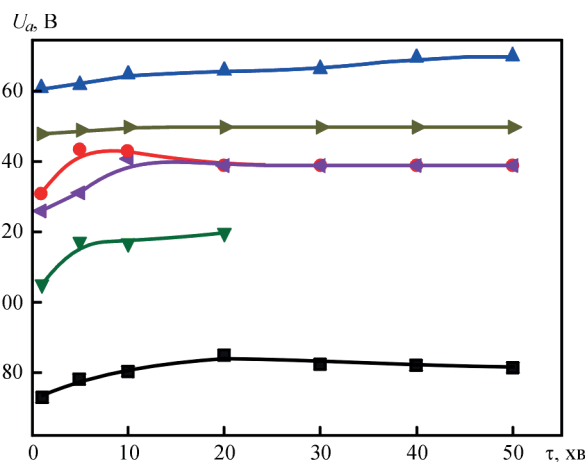


Рис. 1. Електрофізичні параметри ПЕО-сплаву Ti-6Al-4V в електроліті 2 г/л KOH + 3 г/л $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ за співвідношення густини струмів 2, 1,5 і 1,25 та часу синтезу 20 і 50 хв: ■ – $I_a/I_k = 10/5$ А/дм²; ● – $I_a/I_k = 75/60$ А/дм²; ▲ – $I_a/I_k = 50/40$ А/дм²; ▼ – $I_a/I_k = 150/100$ А/дм²; ◈ – $I_a/I_k = 150/120$ А/дм²; ◐ – $I_a/I_k = 100/80$ А/дм²

ді впливає густина струму, яка задається сталою в процесі синтезу. Так, синтезуючи покриття за $I_a/I_k = 10/5 \text{ А/дм}^2$, середнє значення напруги, за якої формується покриття, дорівнює 82,5 В. Якщо ж задати співвідношення густин струмів $I_a/I_k = 150/100 \text{ А/дм}^2$, то початкова напруга синтезу на аноді зростає на 32 В, а середнє значення напруги, за якої формується покриття, зростає на 35,8 В. Підвищення густини струму на аноді в 15 разів, а на катоді – в 24 рази ($I_a/I_k = 150/120 \text{ А/дм}^2$) призводить до зростання напруги на початку синтезу на 53 В, а середнє значення напруги, за якої формується покриття за даного режиму, зростає ще на 3,9 В порівняно з напругою на початку процесу ПЕО за цього ж режиму.

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

На рис. 2 наведено залежності зміни напруги синтезу в безфосфатних електролітах за співвідношення $I_a/I_k = 10/10$ та $20/20 \text{ А/дм}^2$. З отриманих залежностей видно, що електроліти з більшою концентрацією забезпечують вищу провідність, що призводить до зменшення напруги досліджуваної системи.

Підвищення густини струмів призводить до зростання напруги на аноді, причому інжекція електронів в оксидний шар забезпечується з меншими енергетичними затратами на пробійний канал при співвідношенні густини струмів $I_a/I_k = 20/20 \text{ А/дм}^2$.

Для насичення покриттів фосфатами було розроблено електроліт з компонентами натрію пірофосфату ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) та натрію гексаметафосфату

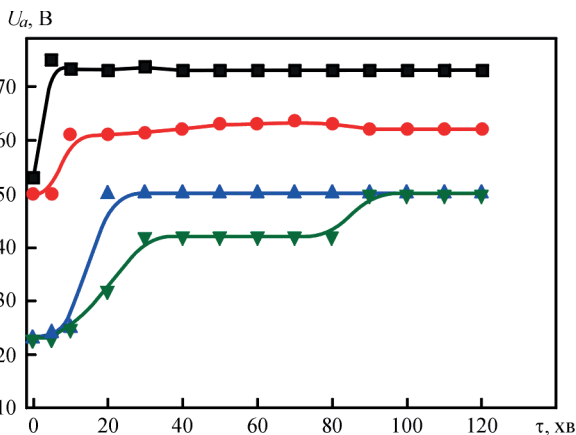


Рис. 2. Електрофізичні параметри ПЕО-сплаву Ti-6Al-4V в електролітах 3 г/л KOH + 2 г/л ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$) (■, ▲) та 5 г/л KOH + 5 г/л ($\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$) (●, ▼) за час синтезу 120 хв при $I_a/I_k = 10/10$ (▲, ▼) та $20/20 \text{ А/дм}^2$ (■, ●)

($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Отримані залежності зміни напруги синтезу в часі представлено на рис. 3.

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

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

Насичення покриттів кальцієвмісним компонентами здійснювали через додавання до електроліту гідроксилапатиту (НАр) і діатоміту. Електро-

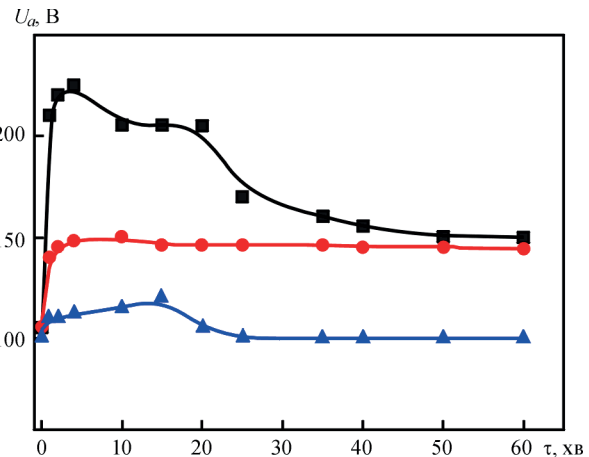


Рис. 3. Електрофізичні параметри ПЕО-сплаву Ti-6Al-4V в електроліті складу 0,5 г/л KOH + 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при $I_a/I_k = 20/20$ (■), $15/10$ (●) та $10/10 \text{ А/дм}^2$ (▲)

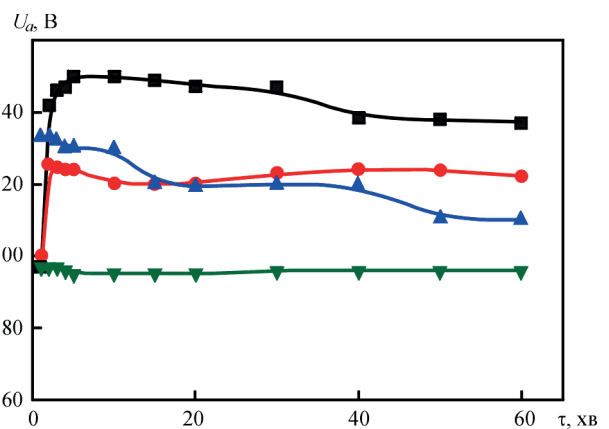


Рис. 4. Електрофізичні параметри синтезу ПЕО-покриття на титановому сплаві в електроліті 5 г/л KOH + 5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + $5\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 1 г/л НАр та 20 г/л KOH + 20 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + $20\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 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: ■ – з НАр $I_a/I_k = 10/10 \text{ А/дм}^2$; ● – з НАр $I_a/I_k = 20/20 \text{ А/дм}^2$; ▲ – з діатомітом $I_a/I_k = 10/10 \text{ А/дм}^2$; ▼ – з діатомітом $I_a/I_k = 20/20 \text{ А/дм}^2$

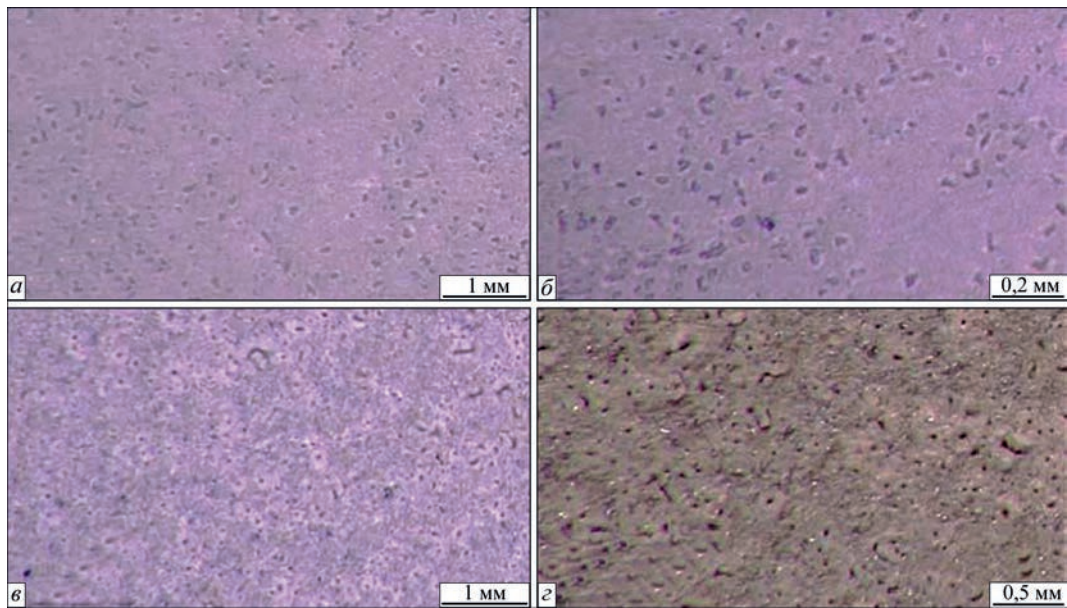


Рис. 5. Поверхня ПЕО-покриттів, синтезованих в електролітах: *a* – 5 г/л КОН + 5 г/л р.с. + 5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; *б* – 5 г/л КОН + 5 г/л р.с. + 5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 1 г/л НАр; *в* – 20 г/л КОН + 20 г/л р.с. + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; *з* – 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

фізичні параметри формування покриттів у таких електролітах представлено на рис. 4. Виявлені залежності дали змогу встановити, що покриття формуються рівномірно із введенням гідроксилапатиту та діатоміту. Отже, розроблені електроліти забезпечують задовільну провідність. Як видно з представлених залежностей, пробій оксидної плівки в електроліті з НАр вимагає високого запасу енергії, що не можна сказати про формування покриттів в електроліті з діатомітом, де відсутнє стрімкоподібне зростання напруги на аноді. Надання системі вищого співвідношення густини струмів, а саме, 20/20 А/дм² у порівнянні з 10/10 А/дм², призводить до зменшення напруги, за якої відбувається синтез покриття, приблизно на 25 В. Така ж закономірність зберігається і для синтезу покриттів в електроліті з діатомітом (рис. 4).

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

Для встановлення міри активності іонів водню в середовищі електролітів або їх ступеня кислотності визначали рівень рН середовища до процесу синтезу покриттів і після закінчення проведення поверхневої обробки титанового сплаву. Отже, було виявлено, що перед початком синтезу рН електролітів становив 12,6. При завершенні процесу нанесення покриття на поверхню металу рівень рН незначно зростає та становить 12,8.

Поверхня покриттів, отриманих внаслідок ПЕО, вкрита кратерами та порами і має досить високу шорсткість (рис. 5). Це пояснюється осо-

бливостями процесу синтезу, який характеризується постійним утворенням пробійних каналів і зниканням їх протягом всього часу ПЕО. Дослідження морфології поверхні та її шорсткості дали можливість встановити, що покриття синтезовані в електроліті з діатомітом (електроліт 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) мають більшу шорсткість поверхні ($R_a = 40$ мкм, $R_z = 239$ мкм), тоді як покриття, які синтезувались в електроліті складу 20 г/л КОН + 20 г/л р.с. + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, мають шорсткість $R_a = 5...137$ мкм та $R_z = 28...100$ мкм. Тривалість обробки також впливає на шорсткість поверхні. Так, покриття, які оброблялись довше в два рази (60 проти 30 хв)

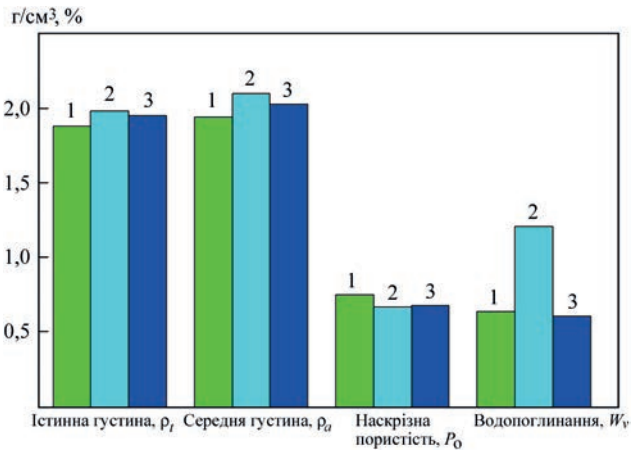


Рис. 6. Результати істинної густини, середньої густини, пористості та водопоглинання ПЕО-покриттів, синтезованих в різних електролітах: 1 – 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с. + 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$; 2 – 20 г/л КОН + 20 г/л р.с. + 1 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 г/л діатоміт; 3 – 3 г/л КОН + 2 г/л р.с. + 3 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$

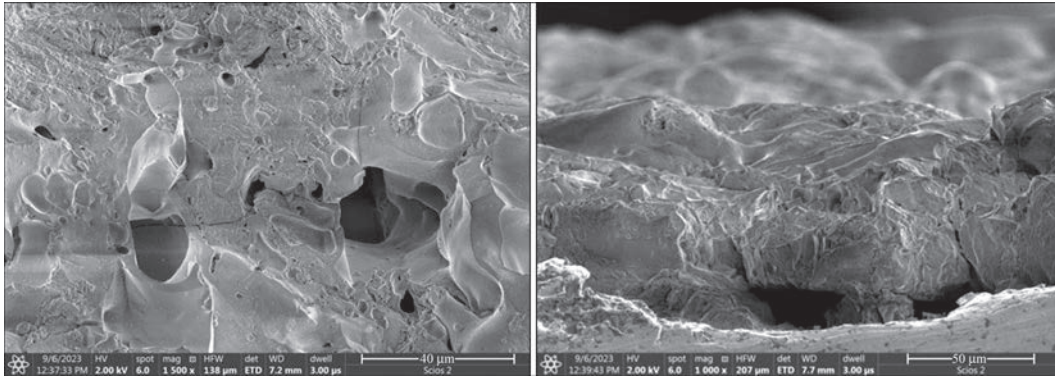


Рис. 7. Фрактограма покриття за різних збільшень, синтезованого на титановому сплаві в середовищі 20 г/л р.с. + 20 г/л КОН + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 г/л діатоміт при $I_a/I_k = 10/10 \text{ А/дм}^2$, час обробки 30 хв

мають шорсткість поверхні в 5 разів більшу. При цьому параметр шорсткості R_a внаслідок вдвічі довшого часу обробки зростає від значення 20,4 до 42,1 мкм, а параметр шорсткості R_z змінюється від 119,7 до 239,4 мкм відповідно.

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

Дослідження на водопоглинання покриттів дали можливість виявити, що найбільш пористими серед зазначених формуються покриття в середовищі з діатомітом. Водопоглинання для такого виду покриттів складає 1,21 % порівняно з покриттями, синтезованими в електроліті з фосфатами 0,64 % і в лужному електроліті, який містить лише КОН і рідке скло 0,61 %.

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

З цієї фрактограми видно, що пори в покритті мають різний розмір, оплаваються і таким чином перекривають одна одну. Такий результат є позитивним, так як м'язові тканини мають змогу впроваджуватись в пори, що призводить до швидшого приживлення такого імплантату в живому організмі та скорочення реабілітаційного періоду.

Висновки

1. За умов синтезу на титановому сплаві біопокриттів методом плазмоелектролітного оксидування встановлено вплив співвідношення густини анодного до катодного струмів на значення

напруги на аноді. Виявлено, що за $I_a/I_k = 10/5 \text{ А/дм}^2$ в електроліті складу 2 г/л КОН + 3 г/л рідкого скла напруга на аноді в процесі ПЕО є найменшою, а саме, $\sim 83 \text{ В}$, у той час як серед підібраних експериментально співвідношень I_a/I_k найвище значення напруги на аноді забезпечується при $I_a/I_k = 50/40 \text{ А/дм}^2$.

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

3. У фосфатних електролітах покриття синтезується рівномірно за співвідношення $I_a/I_k = 15/10 \text{ А/дм}^2$.

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

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

6. Встановлено, що ПЕО-покриття формуються з найвищою наскрізною пористістю в електроліті складу 0,5 г/л КОН + 0,5 г/л р.с. + 0,5 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, яка становить 0,75 %.

7. Дослідженнями виявлено, що покриття, які синтезуються на титановому сплаві в електроліті складу 20 г/л р.с. + 20 г/л КОН + 20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 г/л діатоміт, характеризуються високим водопоглинанням, яке становить 1,21 %, що вдвічі перевищує такий показник для покриттів, які утворились у фосфатному електроліті та в електроліті без додавання додаткових компонентів.

Список літератури/References

- Imbirovych, N., Boyarska, I., Povstyanoy, O. et al. (2023) Modification of oxide coatings synthesized on zirconium alloy by the method of plasma electrolytic oxidation. *AIP Conference Proceedings*, 2949(1), 020011. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0165655>
- Povstyanoy, O., Imbirovich, N., Redko, R. et al. (2024) Numerical evaluation of the properties of highly efficient titanium porous materials. Eds by V., Tonkonogyi, V. Ivanov et al. In: *Advanced Manufacturing Processes InterPartner 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham., 307–317. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42778-7_28
- Duan, H., Yan, C., Wang, F. (2007) Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution. *Electrochim. Acta*, 52(12), 5002–5009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.021>
- Tillous, K., Toll-Duchanoy, T., Bauer-Grosse, E. et al. (2009) Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74. *Surf. Coat. Technol.*, 203(19), 2969–2973. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.021>
- Curran, J.A., Clyne, T.W. (2005) Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf. Coat. Technol.*, 199(2-3), 168–176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.037>
- Petrovskiy, A.A., Malyshev, V.N., Fedorov, V.A., Markov, G.A. (1984) Wear kinetics of coatings made by microarcing oxidation. *Trenie i Iznos*, 5, 350–354.
- Student, M., Pohorelyuk, I., Padgurskas, J. et al. (2023) Influence of plasma electrolytic oxidation of cast Al-Si alloys on their phase composition and abrasive wear resistance. *Coatings*, 13(3), 637. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13030637>
- Yang, X., Ma, A., Liu, J. et al. (2019) Microstructure and corrosion resistance of yellow MAO coatings. *Surface Eng.*, 35(4), 334–342. DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1445939>
- Mori, Y., Koshi, A., Jinsun Liao, J. et al. (2014) Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes. *Corrosion Sci.*, 88, 254–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.038>
- Nykyforchyn, H.M., Agarwala, V.S., Klapkiv, M.D., Posuvailo, V.M. (2008) Simultaneous reduction of wear and corrosion of titanium, magnesium and zirconium alloys by surface plasma electrolytic oxidation treatment. *Advanced Materials Research*, 38, 27–35. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.38.27>
- Pauporté, T., Finne, J., Kahn-Harari, A., Lincot, D. (2005) Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range. *Surface and Coatings Technology*, 199(2-3), 213–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.003>
- Timoshenko, A.V., Magurova, Yu.V. (2005) Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes. *Surf. Coat. Technol.*, 199(2-3), 135–140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.036>
- Zhou, H., Li, F., He, B. et al. (2007) Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates. *Surf. Coat. Technol.*, 201(16-17), 7360–7367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.010>
- Shokouhfar, M., Dehghanian, C., Baradaran, A. (2011) Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.*, 257(7), 2617–2624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.032>
- Stojadinovic, S., Vasilic, R., Petkovic, M. et al. (2010) Luminescence properties of oxide films formed by anodization of aluminium in 12-tungstophosphoric acid. *Electrochim. Acta*, 55(12), 3857–3863. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.01>
- Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A. et al. (2004) Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 49(13), 2085–2095. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.027>
- Stojadinović, S., Rastko, V., Petkovic, M., Zekovic, L. (2011) Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surf. Coat. Technol.*, 206(2-3), 575–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.090>
- Sundararajan, G., Rama Krishna, L. (2003) Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surf. Coat. Technol.*, 167(2-3), 269–277. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00918-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00918-0)
- Brewer, W.D., Bird, R.K., Wallace, T.A. (1998) Titanium alloys and processing for high speed aircraft. *Mater. Sci. and Engin.: A*, 243(1-2), 299–304. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00818-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00818-6)
- Leyens, C., Peters, M. (2003) *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527602119>
- Yao, Z.Q., Ivanisenko, Yu., Diemant, T. et al. (2010) Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation. *Acta Biomater.*, 6(7), 2816–2825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.053>
- Hench, L.L. (1998) Biomaterials: A forecast for the future. *Biomaterials*, 19, 1419–1423. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00133-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00133-1)
- Jae-Young Rho, Liisa Kuhn-Spearing, Peter Zioupos (1998) Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering & Physics*, 20(2), 92–102. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1)
- Dabdoub, S.M., Tsigarid, A.A., Kumar, P.S. (2013) Patient-specific analysis of periodontal and peri-implant microbiomes. *J. of Dental Research*, 92(12), 1685–1755. DOI: <https://doi.org/10.1177/0022034513504950>
- Fakhr Nabavi, H., Aliofkhazraei, M. (2019) Morphology, composition and electrochemical properties of bioactive-TiO₂/HA on CP-Ti and Ti6Al4V substrates fabricated by alkali treatment of hybrid plasma electrolytic oxidation process (Estimation of porosity from EIS results). *Surf. Coat. Technol.*, 375, 266–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.032>
- Azmat, A., Asrar, S., Channa, I.A. et al. (2023) Comparative study of biocompatible titanium alloys containing non-toxic elements for orthopaedic implants. *Crystals*, 13, 467. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13030467>
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. (2009) Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants. A review. *Progress in Mater. Sci.*, 54, 397–425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- Zyman, Z.Z., Rokhmistrov, D.V., Glushko, V.I. (2010) Structural and compositional features of amorphous calcium phosphate at the early stage of precipitation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 21(1), 123–130. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3856-4>
- Furko, M., Balázs, K., Balázs, C. (2023) Calcium phosphate loaded biopolymer composites – A comprehensive review on the most recent progress and promising trends. *Coatings*, 13, 360. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13020360>
- Colombo, P.V., Tanner, A.C.R. (2019) The role of bacterial biofilms in dental caries and periodontal and peri-implant diseases: A historical perspective. *J. Dent. Res.*, 98(4), 373–385. DOI: <https://doi.org/10.1177/0022034519830686>
- Mazinani, A., Nine, M.J., Chiesa, R. et al. (2021) Graphene oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance. *Materials & Design*, 20, 109443. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109443>
- Arash Fattah-alhosseini, Maryam Molaei, Navid Attarzadeh et al. (2020) On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review. *Ceramics Intern.*, 46(13), 20587–20607 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206>
- Totosko, O.V., Stukhlyak, P.D., Mykytyshyn, A.H., Levytskyi, V.V. (2020) Investigation of electrospray hydraulic shock influence on adhesive-cohesion characteristics of epoxy coatings. *Functional materials*, 27(4), 760–766. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm27.04.760>

34. Shu-Chuan Liao, Chia-Ti Chang, Chih-Ying Chen et al. (2020) Functionalization of pure titanium MAO coatings by surface modifications for biomedical applications. *Surf. Coat. Technol.*, **394**, 125812. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125812>
35. Topal, E., Rajendran, H., Zgłobicka, I. et al. (2020) Numerical and experimental study of the mechanical response of diatom frustules. *Nanomaterials*, **10**, 959. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10050959>
36. Dunleavy, C.S., Golosnoy, I.O., Curran, J.A., Clyne, T.W. (2009) Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 3410–3419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.004>
37. Wang, H.Y., Zhu, R.F., Lu, Y.P. et al. (2014) Preparation and properties of plasma electrolytic oxidation coating on sand-blasted pure titanium by a combination treatment. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, **42**, 657–664. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.005>
38. Kang, B.S., Sul, Y.T., Johansson, C.B. et al. (2012) The effect of calcium ion concentration on the bone response to oxidized titanium implants. *Clinical Oral Implants Research*, **23**, 690–697. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2011.02177.x>
39. Wang, M.S., Lee, F.P., Shen, Y.D. et al. (2015) Surface, bio-compatible and hemocompatible properties of meta-amorphous titanium oxide film. *Int. J. of Applied Ceramic Technology*, **12**, 341–350. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijac.12184>

TITANIUM ALLOYS BY THE METHOD OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION IN ALKALINE ELECTROLYTES SATURATED WITH PHOSPHATES AND BIO-ADDITIVES

N.Yu. Imbirovych¹, O.Yu. Povstyanoy¹, K.J. Kurdzydowski², V.V. Tkachuk¹

¹Lutsk National Technical University. 75 Lvivska Str., 43018, Lutsk, Ukraine. E-mail: n.imbirovych@lntu.edu.ua

²Bialystok University of Technology. 45A, Wiejska Str., 15-351 Bialystok, Poland

Environmentally friendly electrolytes have been developed to ensure the formation of coatings based on titanium alloys by plasma electrolytic processing, which contain phosphates in the form of sodium pyrophosphate ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) and sodium hexamethosphosphate ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), calcium-containing components in the form of calcium hydroxide and hydroxylapatite, as well as a bio-additive in the form of diatomite in different concentrations. The study of the stages of PEO coating formation is presented with the help of time dependences of the voltage change on the anode during the processing. The presented dependencies made it possible to establish the optimal ratio of I_a/I_k current density, under which uniform coatings are formed. The end-to-end porosity of the synthesized PEO-coatings in different modes was determined through experimental studies. It is shown that coatings formed in an electrolyte with phosphates are characterized by the maximum rate of such porosity (0.75 %), while high water absorption is characteristic of coatings formed in an electrolyte with diatomite, which is 1.21 % against 0.6 %. Such values satisfy the conditions of biocompatibility of the materials. 39 Ref., 7 Fig.

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

Отримано 17.07.2024

Отримано у переглянутому вигляді 02.09.2024

Прийнято 20.11.2024

ЗВАРЮВАННЯ ПРИ БУДІВНИЦТВІ СПОРТИВНИХ КОМПЛЕКСІВ ДЛЯ НОВИХ ВИДІВ СПОРТУ

Сквош* – це вид спорту, який не дуже знайомий не тільки пересічному українцю, але й багатьом у світі. Між тим *Mathpes Squash Court*, що є професійним відкритим сквош комплексом в Нью-Йорку, може це змінити. Розташований на задньому дворі діючого цеху з виробництва сталі, цей проєкт має на меті підвищити популярність цього виду спорту та зробити його доступнішим і помітнішим.

Зазвичай сквош-корти встановлюються в закритих приміщеннях та зроблені з дерева, скла або бетону. Але виклик, зроблений епідемією COVID-19, було прийнято. І спеціалісти з компанії *Jacobschang Architecture* з Нью-Йорку запропонували своє бачення сквош-корту на відкритому повітрі. Для такого типу проєкту, який немає покрівлі і знаходиться під впливом кліматичних умов Нью-Йорку, вони використали сталь.

Скляні корти виправдовують себе лише на відкритому повітрі за умов короткочасних турнірів. У той же час сталеві конструкції найбільш привабливі для їх постійного використання в різних кліматичних умовах.

Передня та бокові панелі сталевого сквош-корту виготовляються з гарячекатаної вуглецевої сталі завтовшки 5/16 дюйма, що зварюються в стик, добре відшліфовуються, покриваються спеціальним лаком та монтуються за допомогою зварювання на сталеві стовпи і поперечини. Підлога виготовлена теж зі сталі за технологією корабельної палуби з використанням водостійкої фарби. Задня стінка корту зроблена з загартованого скла для зручності глядачів та суддів.

Професійні гравці, які випробовували сталевий корт, відзначили, що він відповідає всім умовам класичних кортів. Тому вже у червні 2023 р. сталеві сквош-корти були акредитовані Професійною асоціацією гравців у сквош як такі, на яких можна проводити професійні турніри. А вже восени 2023 р. чемпіонкою турніру *Intsel Steel Pro Outdoor Invitational* на цьому корті стала наша співвітчизниця Аліна Бушма (на фото в центрі).

*Сквош – це ігровий вид спорту з м'ячем та ракеткою, що ведеться на корті, оточеному стінками з чотирьох сторін. Дебютує як Олімпійський вид спорту в Лос-Анджелесі в 2028 р.

