

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри
Людмила ПОНОМАРЬОВА

_____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня бакалавр

зі спеціальності 102 «Хімія»,
освітньо-професійної програми «Прикладна хімія»,
на тему: «Електрохімічні особливості методу плазмової електрооксидзації».

Здобувачки групи ПХ-01 Муквич Владислави Юріївни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на
відповідне джерело.

Владислава МУКВИЧ

(підпис)

Керівник Доцент кафедри ТПХ, к.х.н., Пшеничний Р.М.

(підпис)

Суми – 2024

РЕФЕРАТ

Бакалаврська кваліфікаційна робота складається зі вступу, 3 розділів і загальних висновків. Загальний обсяг роботи 44 сторінки, зокрема 14 рисунків, 2 таблиці, 29 літературних джерел.

Предметом бакалаврської роботи є електрохімічні особливості методу РЕО, включаючи процеси окиснення-відновлення, вплив різних параметрів процесу на формування та властивості утворених оксидних покриттів.

Робота складається з трьох частин: 1. Огляд літературних джерел; 2. Матеріали та методика експерименту; 3. Визначення закономірностей процесу плазмової електрооксидації.

Об'єктом дослідження є метод плазмової електролітичної оксидації, що використовується для модифікації поверхонь металевих матеріалів.

Головною метою цієї кваліфікаційної роботи є дослідження поверхні матеріалів, які були оброблені методом плазмової електролітичної оксидації та визначення зміни в морфології, структурі, хімічному складі та фізичних властивостях цих поверхонь після застосування методу.

У роботі виконано дослідження методу плазмової електрооксидації, впливу попередньої обробки зразку та прикладеної сили струму на морфологію утвореного покриття.

Ключові слова: плазмова електрооксидація, покриття, обробка.

ABSTRACT

Bachelor's qualification work consists of an introduction, 3 chapters, and general conclusions. The total volume of the work is 44 pages, including 14 figures, 2 tables, and 29 references.

The subject of the bachelor's thesis is the electrochemical characteristics of the PEO method, including oxidation-reduction processes, the influence of various process parameters on the formation and properties of the resulting oxide coatings.

The work consists of three parts: 1. Literature review; 2. Materials and methods of the experiment; 3. Determination of the patterns of the plasma electrolytic oxidation process.

The object of the research is the method of plasma electrolytic oxidation, which is used for surface modification of metallic materials.

The main objective of this qualification work is to investigate the surface of materials processed by the method of plasma electrolytic oxidation and to determine the changes in morphology, structure, chemical composition, and physical properties of these surfaces after the application of the method.

In this work is executed the method of plasma electrolytic oxidation, the effect of sample pretreatment, and applied current strength on the morphology of the resulting coating.

Key words: plasma electrolytic oxidation, coating, treatment.

ЗМІСТ

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА	1
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	8
1.1 Традиційне анодування і плазмова електролітична оксидація	8
1.2 Використання технології РЕО в медицині	9
1.3 Етапи і умови проведення плазмової електролітичної оксидації	11
1.4 Метали та сплави, що обробляються методом РЕО	14
1.5 Добавки, що включають до покриттів РЕО	15
1.6 Механізм утворення покриття	18
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	23
2.1 Фізико-хімічні характеристики речовин	23
2.2 Метод нанесення покриття	25
2.3 Методи і методики досліджень	31
РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ПЛАЗМОВОЇ ЕЛЕКТРООКСИДАЦІЇ	32
3.1 Поверхні титанових зразків, отриманні у результаті обробки	32
3.2 Вплив попередньої обробки поверхні на утворення покриття	34
3.3 Вплив відношення сили струми до площі поверхні на утворення покриття	37
ВИСНОВКИ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41

ВСТУП

Актуальність

Протягом останніх десятиліть наука про модифікацію поверхонь відіграє значну роль у розвитку сучасної медицини. Сучасні дослідники відкривають нові перспективи, працюючи над створенням покриттів, які візьмуть на себе активну роль у функціонуванні медичних пристроїв.

Нові покриття можуть включати біологічно активні агенти, такі як білки, ліки, фактори росту та інші речовини, що дають змогу налагодити складні процеси, що відбуваються на межі контакту між медичними пристроями та середовищем в якому вони знаходяться. Це відкриває широкі можливості для створення нових медичних пристроїв та удосконалення вже відомих технологій, які можуть забезпечити більш ефективне та персоналізоване лікування, а також зменшити ризики ускладнень та побічних ефектів для пацієнтів.

Однією з технологій, яка привертає значну увагу наукової спільноти, є метод плазмової електролітичної оксидації (PEO). Метод PEO відомий своєю здатністю створювати тонкі, але міцні шари оксиду на поверхні металевих матеріалів за допомогою плазмових розрядів. Поєднуючи переваги PEO з вищезгаданими передовими підходами до модифікації поверхні, цей метод застосовується для створення покриттів, які не лише контролюють фізичні властивості поверхні, але і можуть взаємодіяти з біологічним середовищем.

Покращення розуміння електрохімічних процесів, що відбуваються під час плазмової електролітичної оксидації, має велике значення для подальшого розвитку цієї технології. Це дозволить розробити більш ефективні методи контролю формування покриттів, впливати на їхні властивості та розробляти нові застосування для цієї технології, включаючи медичні імпланти. Таким чином, дослідження електрохімічних процесів та механізмів PEO для модифікації поверхні медичних виробів є актуальним напрямком досліджень, у контексті потреб сучасного суспільства та цілей сталого розвитку.

По-перше, шляхом застосування РЕО можна досягти покращення властивостей медичних імплантів. Це означає, що імплантати можуть бути більш міцними, стійкими до корозії та зношування, а також мати покращену біологічну сумісність з тканинами організму. Такі покращення можуть сприяти підвищенню тривалості служби імплантів, зниженню ризику ускладнень та необхідності в повторних втручаннях.

По-друге, враховуючи цілі сталого розвитку (ЦСР), досягнення покращення якості та доступності медичних імплантів є важливим завданням сьогодення. Наприклад, ЦСР 3 "Міцне здоров'я та благополуччя" Генеральної асамблеї ООН визначають необхідність покращення якості медичної допомоги та забезпечення доступності цих послуг для всіх верств населення.

Таким чином, застосування передових технологій модифікації поверхонь, зокрема методу РЕО, для покращення якості та доступності медичних імплантів відповідає не лише потребам сучасного суспільства, але й сприяє досягненню цілей сталого розвитку, спрямованих на поліпшення якості життя та забезпечення загального благополуччя.

Мета дипломної роботи полягає у встановленні електрохімічних механізмів та закономірностей методу плазмової електролітичної оксидації зубних імплантів виготовлених з титанового сплаву.

Для здійснення зазначеної мети необхідно виконати наступні **завдання**:

1. Провести огляд наукових публікацій та робіт, пов'язаних з методом плазмової електролітичної оксидації.
2. Визначити основні поняття, принципи роботи, технічні параметри та галузі застосування методу.
3. Дослідити поверхні матеріалів, які були оброблені методом плазмової електролітичної оксидації. Визначити зміни в морфології, структурі, хімічному складі та фізичних властивостях цих поверхонь після застосування методу.

4. Визначити недоліки існуючих методів плазмової електролітичної оксидації. Проаналізувати обмеження та дефекти, які можуть виникнути при застосуванні даного методу.

Об'єктом дослідження є метод плазмової електролітичної оксидації, що використовується для модифікації поверхонь металевих матеріалів.

Предметом дослідження є електрохімічні особливості методу РЕО, включаючи процеси окиснення-відновлення, вплив різних параметрів процесу на формування та властивості утворених оксидних покриттів на титановому сплаві.

Методи дослідження:

Дослідження структури утвореного покриття проводили за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії.

Практичне значення результатів:

Отримані у ході виконання роботи результати та висновки, щодо удосконалення процесу РЕО для створення оксидних покриттів на поверхні титанових зубних імплантів, впроваджені у виробництво Nano Prime Spółka Z.o.o, зокрема параметри та виявлені закономірності, які були отримані під час виконання дипломної роботи.

Подяка:

Авторка роботи виражає вдячність професору Войцеху Сімці, політехніка Сілезька, кафедра хімії неорганічної, аналітичної та електрохімії, за допомогу в дослідженні зразків методом електронної мікроскопії.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Традиційне анодування і плазмова електролітична оксидація

Анодування або анодне оксидування є класичною технікою обробки поверхні металів та їх сплавів для утворення захисного оксидного шару [1]. У цьому процесі рівномірна напруга або струм використовуються між двома електродами в електролітичному розчині для створення товстого шару оксиду на металевій підкладці анода. Анодування спочатку було застосовано в промислових масштабах протягом 1923 року для захисту гідролітаків, виготовлених з алюмінію, від корозії [2]. Процес анодування щавлевою кислотою був запатентований у 1923 році (в Японії) і використовувався в основному для архітектурних застосувань. Процес анодування, як правило, здійснюється при низькій робочій температурі та високій щільності струму. Тут структуру поверхні та хімічний склад поверхневої оксидної плівки можна модифікувати шляхом налаштування таких параметрів, як концентрація та склад електроліту, електричні параметри та склад підкладки.

Процес плазмової електролітичної оксидації (PEO) — це вдосконалена версія техніки анодування, яка використовує більш високий потенціал для сприяння хімічній, термічній і плазмовій реакції на підкладці з метою формування товстого щільного покриття з керамічного оксиду. Процес PEO також дозволяє формувати нові поверхні з різними кольорами та текстурами, які в кінцевому підсумку забезпечують підвищену стійкість до зношування та корозії, термічну стабільність, діелектричні властивості, кращу біоактивність та біосумісність [3].

Явища плазмового електролітичного розряду вперше були описані Слугіновим приблизно в 1880 році [4]. У 1920-х роках їх систематично досліджували Гюнтершульце та Бетц як аспект розробки електролітичних конденсаторів [5]. На початку 1970-х років Браун і його співробітники вивели

метод на основі описаного явища для створення керамічних конверсійних шарів на алюмінієвих підкладках у лужних електролітах, який вони назвали анодним іскровим осадженням (ASD). У 1980-х і 1990-х роках робочі групи Снежко, Маркова, Курце та інших сприяли подальшому прогресу, що привело до перших практичних застосувань.

З тих пір технологічне та комерційне впровадження плазмової електролітичної оксидації PEO в практику спеціалізованими компаніями вдалося: Keronite (GB), Meotec, Innovent, AaST, Cermanod (DE), Hirtenberge (AT). Tekniker (ES) IBC (USA), MAO Environmental Production Technology (CN), відповідна спеціалізована література почала тематично розділятися. Враховуючи величезну дослідницьку діяльність у галузі PEO, поточні огляди все частіше стосуються ключових тем, таких як спеціальні матеріали підкладки, включення частинок, вибрані технологічні властивості і характеристики розрядових явищ [6; 7].

Процес PEO виникає в результаті анодного окиснення металів. Коли металевий електрод анодно поляризований в електроліті, можливі різні реакції. Металевий електрод, який нерозчинний в електроліті, призводить до виділення кисню (електроліз води). Якщо металевий електрод розчиняється в електроліті, утворюються солі, що складаються з матеріалу електрода та компонентів електроліту, і електрод буде переходити в розчин. Третя можлива реакція - це реакція матеріалу анода з киснем, що надходить з електроліту, з утворенням тонкої пасивної плівки, яка сама по собі не є або ледве розчинна в електроліті. Пасивні плівки зазвичай складаються з оксидів або гідроксидів матеріалу анода, але також відомо, що утворюються більш складні сполуки компонентів підкладки та електроліту [8].

1.2 Використання технології PEO в медицині

Металеві біоматеріали в основному використовуються в медичних пристроях для реконструкції кісток, таких як протези для заміни суглобів. Сучасні матеріали цього класу, як правило, повинні не тільки залишатися

біоінертними для імплантованого організму, але й проявляти специфічну поведінку щодо тканинного середовища. Специфічна дія поверхні імплантату, спрямована на мобілізацію організму для зв'язування матеріалу безпосередньо з кісткою за допомогою гідроксиапатиту, синтезованого остеобластами без утворення фіброзної тканини зазвичай описується як біоактивність. Така реакція зазвичай зустрічається для біокераміки та біоскла, особливо багатих сполуками Ca та P. Тому було запроваджено великий набір методів (наприклад, плазмове напилення, магнетронне розпилення, електрофоретичне осадження або золь-гель) для отримання біоактивних керамічних покриттів на металевих імплантатах. Серед цих методів можна назвати плазмове електролітичне окиснення (PEO), також відомий як мікродугове окиснення (MAO) або мікроплазмове окиснення (MPO). Процес можна описати як варіант анодування, за допомогою металевого аноду (наприклад, Mg, Ti, Nb, Zr, Al та їхніх сплавів), який анодно поляризується за межами напруги пробою діелектрика, що призводить до утворення плазми на оброблюваній поверхні. Існування плазми забезпечує можливість створення значних шарів оксиду, товщина (до кількох сотень мкм) і пористість (зовнішня і внутрішня), яких збільшує поверхню області, доступної для вrostання кістки. Локальне нагрівання оксиду сприяє утворенню фаз характерних для високотемпературних процесів. Крім того, комбінована дія сильного електричного поля і швидке зростання покриття дає можливість вводити компоненти електроліту всередину оксиду [9].

Матеріали для імплантатів мають відповідати певним вимогам, таким як біосумісність (гемосумісність, цитосумісність), нетоксичність, хімічна стабільність і стійкість до корозії. Маючи помірну густину і хорошу питому міцність, титан є матеріалом вибору для імплантатів. Крім того, титан і його оксиди не є біологічно активними. Таким чином, не відбувається хімічного зчеплення титанового імплантату з кістковою тканиною, що вигідно для тимчасових імплантатів, наприклад, для лікування переломів [10].

1.3 Етапи і умови проведення плазмової електролітичної оксидації

РЕО можна використовувати для створення стабільної оксидної плівки з різних розчинів, для забезпечення захисту від корозії та біофункціональних властивостей поверхні металу. Форму та розмір пор, утворених в оксидній плівці РЕО, можна контролювати за допомогою прикладеного потенціалу та густини струму, складу та концентрації електроліту, температури та рН розчину тощо.

У процесі РЕО на процес утворення пор впливають різні умови, і механізм пояснюється наступним чином. Етапи РЕО полягають у формуванні нарощуваної пасивної плівки на підкладці шляхом подачі надзвичайно високої напруги на електроліт. Зі збільшенням товщини оксидного шару напруга між підкладкою та електролітом зростає. Слабка частина оксидного шару зазнає діелектричного пробою через високу напругу. Оксидний шар, розплавлений високою температурою, створеною в області мікророзряду, має тенденцію викидатися з поверхні розділу покриття підкладки на поверхню покриття, що призводить до швидкого затвердіння та рекристалізації охолоджуючим електролітом. Зрештою, можна отримати покриття, що складаються з комплексних сполук у різних електролітах.

Поверхні імплантатів, оброблених РЕО, складаються з мікропор, рівномірно розподілених на поверхні. Ця рівномірна пориста поверхня важлива для скорочення часу загоєння після імплантації та забезпечення поверхні, яка сприяє росту та диференціації клітин. Ці поверхні з мікропорами на зубному імплантаті забезпечують хороше середовище між кістками та межею імплантату для зв'язування кістки [11].

Процес РЕО працює при істотно вищій напруженості електричного поля в порівнянні з традиційним анодуванням. Внаслідок цього процесу на поверхні обробленого зразка виникають плазмові розряди. В каналах цих розрядів, паралельно процесу окиснення, відбувається транспортування речовин з електроліту і їх взаємодія з матеріалом підкладки. Також слід зазначити, що

покриття, сформовані методом РЕО, мають розвинену (згорнуту) морфологічну структуру поверхні, це може значно збільшити можливість зчеплення тканин тіла та імплантату [12].

Процес створює компактні, товсті та однорідні оксидні покриття на легких металах, таких як алюміній, титан і магній. Цей процес значно покращує зносостійкість і корозійну стійкість легких металів і привернув увагу в різних галузях промисловості. Проте виготовлені структуровані покриття, композиції та функціональні властивості відрізняються залежно від металів, компонентів електроліту та електричних умов (прикладеної напруги, вхідного струму та форми сигналу). Проводилися активні дослідження з удосконалення процесу та властивостей та з'ясування механізму утворення покриття. На рис. 1 показано процес формування РЕО-покриття.

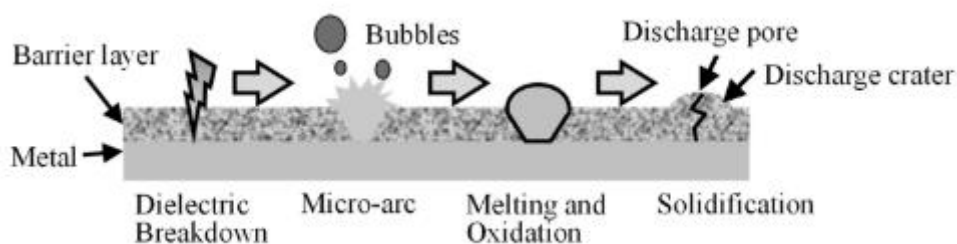


Рисунок 1.1- Формування РЕО-покриття

Окремі мікродуги локально плавляться та викидають матеріал анода з поверхні з супутнім виділенням газу у вигляді бульбашок навколишнього середовища. Після згасання мікродуг викинутий матеріал охолоджується, конденсується та твердне на аноді та утворює розрядний кратер на аноді. Точка викиду на аноді залишається як розрядна пора в центрі розрядного кратера. Поведінку мікродуг і бульбашок можна пояснити умовами обробки. Поведінка мікродуг і бульбашок контролює структуру поверхні та функцію РЕО-покриття. Тому необхідно з'ясувати вплив прикладеної напруги та вхідного струму між електродами на процес РЕО для контролю поведінки мікродуг і бульбашок.

Товщина покриття під час звичайного процесу окиснення анода може бути оцінена за густиною струму та часом обробки за законом Фарадея. Хоча це

стосується процесу РЕО, необхідно оцінити зміну густини вхідного струму під час процесу. Тому товщину покриття краще оцінювати за загальною густиною заряду, що проходить через анод під час процесу РЕО. Збільшення товщини покриття оцінювалося за загальною густиною заряду і може бути виражене як

$$dx = \frac{M}{n\rho F} I dt = \frac{M}{n\rho F} dQ$$

де x – товщина покриття, M – середня молекулярна маса оксидного шару, n – валентність, ρ – густина оксидного шару, F – постійна Фарадея, I – густина анодного струму, t – час обробки, Q – повна густина заряду, що пройшов через анод [13].

У процесі РЕО у водному електроліті є кілька основних недоліків, а саме використання високих струмів і напруг, що є вирішальним, оскільки розміри оброблених зразків обмежені потужністю, що подається від джерела живлення. Крім того, процес РЕО у водних електролітах має кілька недоліків, таких як нагрівання електроліту, висока густина струму та поява небажаних домішок у новоутвореному покритті через розкладання електроліту. Також слід зазначити, що покриття має двошарову пористу структуру і містить домішки зі складу електроліту, що погіршує механічні, антикорозійні та цитотоксичні властивості покриття [14].

Незважаючи на чудову зносостійкість і підвищену стійкість до корозії, РЕО має кілька недоліків, які обмежують його широку комерціалізацію. Його робота споживає занадто багато енергії. Для підтримки стану мікродуги для сплавів на основі Al необхідні висока напруга і струм (400-700 В і 8-10 А*дм²), дещо нижчі, для сплавів на основі Mg і Ti. Лише частина спожитої електроенергії спрямовується на окиснення металу. Інші паралельні процеси вимагають енергії, такі як іонізація плазми, випаровування води, електроліз води, джоулеве нагрівання та надлишкове виділення газу. Відповідно, РЕО здебільшого застосовується до зразків з невеликою площею (менше 0,5 м²), щоб споживання електроенергії контролювалося на прийнятному рівні. Обробка великих

заготовок обмежена елементами з високою доданою вартістю в оборонній та авіаційній промисловості [15].

1.4 Метали та сплави, що обробляються методом РЕО

Пористі оксидні шари, сформовані на металах і сплавах за допомогою плазмового електролітичного окиснення, були розроблені та використовуються десятиліттями в медицині та для технічних цілей. Наступні метали — Ti, Ta, Nb, Zr, Al і Mg — зараз у центрі уваги для обробки РЕО, що може допомогти покращити їхні біомедичні та механічні властивості. Окрім окремих металів, вибрані дво-, три- та чотирикомпонентні титанові сплави, такі як Ti-xMo, Ti-xZr-xNb і Ti-xTa-xNb-xZr, зараз піддають РЕО обробці. На відміну від сплаву Ti-6Al-4V, який зазвичай використовується в медицині, ці нові та вдосконалені титанові сплави не містять ванадію. Вони характеризуються низьким модулем Юнга та біосумісними елементами сплаву, і після обробки РЕО можуть використовуватися для медичних застосувань, таких як перспективні металеві імплантати до кістки [16].

Більшість імплантатів, які використовуються в ортопедії та стоматології, виготовлені зі сплаву Ti-6Al-4V з більшою пружною жорсткістю та відносно високим модулем пружності (110 ГПа), який у 4-6 разів перевищує кортикальну кістку (30 ГПа). Добре відомо, що зменшення модуля пружності індукує кращу передачу напруги вздовж межі кістка-імплантат і може обмежити втрату кісткової тканини гребня. Невідповідність модулів форми призводить до надмірного мікроруху між імплантатами та кісткою, що перешкоджає утворенню кістки та сприяє вrostанню фіброзної тканини [17].

Титан існує в одній з двох алотропних форм, α або β , з температурою фазового перетворення 883 °C. Температуру перетворення можна змінити додаванням легуючих елементів. Такі елементи, як Al, O та N, стабілізують α -фазу шляхом підвищення температури бета-перетворення, а бета-титанові сплави стабілізуються ізоморфними та евтектоїдними стабілізаторами, такими

як Mo, V, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni та Cu. Залежно від типу та кількості фазових стабілізаторів, структури сплавів класифікуються на три основні категорії: альфа (α), альфа плюс бета ($\alpha + \beta$) і бета (β) фаза [18].

1.5 Додатки, що включають до покриттів РЕО

Для оптимізації процесу РЕО та покращення якості утвореного покриття до робочого електроліту додають різні додатки.

Фосфат-іони сприяють збільшенню електрохімічної поляризації, оскільки утворюють бар'єрні плівки на поверхні основного металу. Коли борати знаходяться в розчині під час мікроплазмових розрядів, на поверхні зразка утворюються тверді і термостійкі бороксидні сполуки. Фтористі сполуки підвищують твердість синтезованого покриття. Коли порошок оксиду алюмінію вводиться в розчин, частинки порошку можуть бути включені в композицію покриття.

Фтор є бажаним елементом через його антибактеріальну дію. Він здатний порушувати метаболізм бактерій і посилювати проліферацію та диференціацію клітин остеобластів. Антибактеріальні властивості не тільки мають вирішальне значення для запобігання карієсу зубних імплантатів, але вони також перешкоджають початковим післяопераційним інфекціям після встановлення ортопедичних імплантатів, що завжди призводить до відмови імплантату. Комбінація гідроксоапатиту або трикальційфосфату з фтором відома як фторапатит (FAp), і нещодавно підтверджено, що вона несе потенціал посилення мінералізації та кристалізації гідроксоапатиту на поверхні покриття. Таким чином, FAp значно підвищить ефективність і довговічність зубних імплантатів і протезів.

Іонізація електроліту призводить до іонізації сполук фториду кальцію та трикальцій фосфату в іони, такі як Ca^{2+} , HPO_4^{2-} або PO_4^{3-} , OH^- , і F^- , які утворюють безліч іонів у розчині електроліту. Потім ці іони включаються в шар TiO_2 , що сприяє зародженню та кристалізації гідроксоапатиту, трикальційфосфату та

фторапатиту за допомогою мікророзрядів на поверхні покриття. Крім того, електричне притягання під час процесу притягує аніони фтору та фосфору до підкладки та сприяє утворенню гідроксоapatиту та фторапатиту [19].

Існують різні підходи до введення біоактивних компонентів у РЕО-покриття, хоча в усіх випадках цьому процесу передуює модифікація хімічного складу електроліту. Найбільш широко використовуваною та глибоко дослідженою технікою є додавання розчинних солей, таких як ацетат кальцію та β -гліцеринфосфат. Такі добавки дозволяють отримувати покриття з потрібними властивостями, однак їх використання часто супроводжується численними недоліками. Наприклад, необхідність ретельного багатоступінчастого підбору параметрів окиснення (напруга, концентрація електроліту, тривалість процесу тощо) для досягнення особливого складу фази покриття з урахуванням розчинення добавок кальцію та фосфору завжди призводить до утворення тих самих іонів у електролітній ванні, які під час процесу РЕО мають тенденцію включатися подібним чином. Інший недолік пов'язаний з невідповідністю атомного співвідношення елементів, що вводяться в електроліт, з елементами в підготовленому РЕО-покритті та посилюється погано передбачуваною кореляцією між цими характеристиками. Нарешті, розробка оптимального складу електроліту може бути проблематичною через (а) необхідність враховувати вплив солей на провідність, рН, насиченість і в'язкість і (б) потребу в додаткових сполуках, таких як органічні розчинники, кислоти, основи, буфери або комплексоутворювачі. Відповідно до РЕО електролітів вводять значну кількість побічних компонентів, які погіршують біологічні властивості покриття [20].

Механізм включення частинок у покриття досить складний і включає різні явища. Такими можна назвати електрофоретичний транспорт за допомогою поля в електроліті та поверхневу адсорбцію електрода, тоді як розплавлені матеріали захоплюють частинки в зоні розряду. Нарешті, це призводить до термічної та хімічної взаємодії. Одним із найбільш застосовуваних методів розробки

керамічних покриттів є електрофоретичне осадження (EPD). У цьому методі міграція заряджених керамічних частинок утворює покриття, у той час як вони підвішені в рідкому середовищі поверх провідної підкладки протилежного заряду, створеного електричним полем постійного струму. Негативно заряджені частинки осідають на аноді, тоді як позитивно заряджені частинки осідають на катоді. У методі РЕО частинки з негативним зарядом мігрують в електроліті до підкладки анода. Дзета-потенціал, розмір частинок, температура плавлення та ступінь агломерації є одними з найважливіших факторів, що впливають на включення частинок. Дзета-потенціал вказує на те, якою мірою колоїдні частинки взаємодіють одна з одною, і визначає ступінь сил відштовхування між цими частинками в суспензії. Дзета-потенціал змінюється відповідно до рН, що означає, що його значно негативний потенціал зазвичай виникає при підвищенні рН. Здається, що частинки з низькою температурою плавлення та малими розмірами більш схильні до реакційного з'єднання порівняно з частинками з високою температурою плавлення та великими розмірами. На агломерацію частинок може впливати тип електроліту та їхня концентрація в електроліті [21].

Аргентум має відмінні антибактеріальні властивості, але також може викликати цитотоксичність. Купрум та Цинк, з іншого боку, демонструють нижчий рівень антибактеріальної поведінки, але є важливими мікроелементами. Крім того, було виявлено, що вони підвищують цитосумісність поверхонь імплантів. Таким чином, поєднання цих елементів може призвести до правильного балансу між антибактеріальною поведінкою, хімічною біосумісністю та остеогенною реакцією.

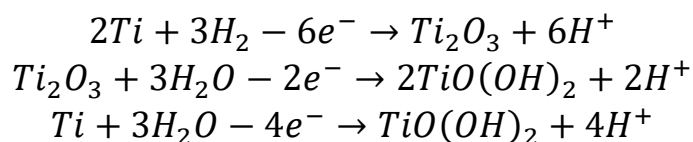
Завдяки додаванню антибактеріальних елементів до електроліту РЕО ці елементи стають частиною перетвореного поверхневого шару та створюють поверхню, що демонструє антибактеріальну поведінку. Завдяки щільному впровадженню антибактеріальних засобів у поверхню вивільнення цих іонів можна контролювати та запобігти небажаній циркуляції агентів, тим самим уникаючи нанотоксичних ефектів.

Присутність Ca та P в електроліті може призвести до утворення гідроксиapatиту, який утворює понад 60% кісткової тканини та пов'язаний із співвідношенням Ca/P 1,67. Ацетат кальцію та гліцерофосфат кальцію, а також CaCO₃ і C₁₂H₂₂CaO₁₄ використовують як первинне джерело Ca. P зазвичай додають у формі гліцерофосфату кальцію, β-гліцерофосфату, H₃PO₄, K₄P₂O₇, NaH₂PO₄, NaPO₃ або Na₅P₃O₁₀. Іншим елементом, який використовується приблизно в 30% досліджень, є Na у формі NaOH, NaH₂PO₄, NaPO₃, Na₅P₃O₁₀ або Na₂SiO₃. Додавання Na робить поверхню шорсткою та підвищує співвідношення Ca/P, що, посилює реакцію остеогенних клітин. Було виявлено, що імплантація Na за допомогою плазмової імерсії стимулює остеогенну диференціацію клітин. Крім того, KOH використовується як альтернативна основа для NaOH, враховуючи його подібний вплив на остеогенну диференціацію [22].

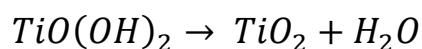
1.6 Механізм утворення покриття

Як правило, процес корозії на поверхні металу/оксиду протікає відповідно до наступних реакцій:

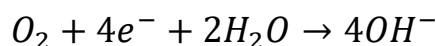
Анодні реакції:



З наступною реакцією дегідратації:

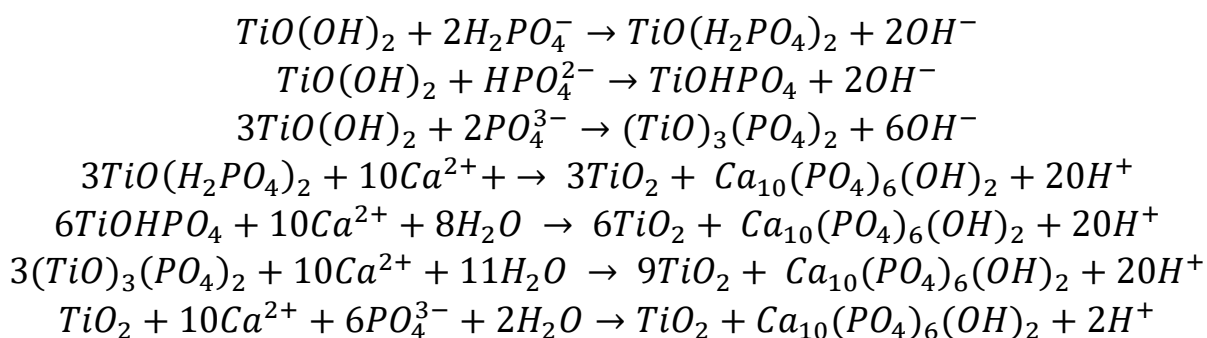


Катодна реакція (деполяризіція кисню):



Анодний процес можна розділити на кілька стадій з утворенням проміжних продуктів реакції. На першій стадії процесу корозії відбувається окиснення і гідроліз з утворенням метастабільних субоксидів титану Ti₂O₃. На другому етапі відбувається окиснення та гідроліз метастабільного Ti₂O₃ до утворення найбільш стабільного гідроксидного комплексу TiO(OH)₂, тобто переходу в найбільш стабільний ступінь окиснення з Ti³⁺ у Ti⁴⁺. Взаємодію іонів

металу також можна представити як одностадійну реакцію з утворенням гідроксидного комплексу. На завершальній стадії процесу внаслідок дегідратації відбувається відщеплення молекул води, утворення аморфного TiO_2 . Катодний процес включає деполаризацію кисню, яка зазвичай відбувається в електролітах, рН яких близький до нейтрального. Отримані раніше $TiO(OH)_2$, TiO_2 взаємодіють з компонентами електроліту за адсорбційно-хімічним механізмом з утворенням гідроксоапатиту за такими реакціями:



L. Frauchiger та ін. виявили, що фосфат-аніони можуть вступати в реакції обміну з гідратованою поверхнею з утворенням складних фосфатів титану, які реагують з іонами кальцію з утворенням гідроксоапатиту і TiO_2 . Крім того, аморфний TiO_2 може адсорбувати іони Ca^{2+} та PO_4^{3-} з утворенням гідроксоапатиту. Тому логічно припустити, що введені раніше прекурсори апатиту позитивно впливають на біоактивність і швидкість остеоінтеграції при формуванні покриття [23].

У типовому процесі РЕО робочий електрод (анод) разом із протиелектродом (катодом), як правило, з нержавіючої сталі з більшою площею поверхні, занурюють у відповідний електроліт. Зовнішнє джерело живлення підключено до двох електродів, що забезпечує енергію, необхідну для процесу нанесення покриття. При досить високій різниці потенціалів у кілька сотень вольт електроліт дисоціює на аніони та катіони. Аніони дрейфують до робочого електрода (наприклад, Ti, Al, Zr і Mg), тоді як катіони мігрують до катода. На аноді окиснення поверхні починається з утворення ізоляційного шару на робочому електроді, який викликає невелике падіння прикладеного струму. При подальшому збільшенні прикладеної напруги інтенсивне електричне поле між

електродами створює мікродуговий плазмовий розряд на анодній поверхні, перетворюючи її на мікропористий тонкий оксидний шар. Потім відбувається осадження інгредієнтів електроліту. Покриття формується на всій підкладці (аноді), зануреній в розчин електроліту, без зміни об'ємних властивостей матеріалу підкладки. Крім того, склад оксидної плівки можна контролювати шляхом регулювання компонентів в електроліті та концентрації електроліту [24].

На початковій стадії процесу РЕО, яка зазвичай вважається стадією традиційного анодного окиснення, напруга лінійно зростає з часом обробки, а розчинення підкладки та утворення пасивної плівки на межі електроліт - поверхня підкладки здійснюються одночасно. У цей час на зразку не утворюється розрядна іскра, лише явища гальванолюмінесценції та емісії. Після досягнення критичної напруги пробою найслабша частина пасивної плівки руйнується, що супроводжується появою плазмових розрядів, і реакція переходить від стадії традиційного анодного окиснення до стадії плазмового електролітичного окиснення.

Після початкової стадії на кожній кривій напруга - час з'являється перегин, так що швидкість збільшення робочої напруги починає поступово зменшуватися. Загальноприйнято вважати, що перегин на кривій напруги пов'язаний з початком діелектричного пробою плівки [25].

З подальшим збільшенням часу окиснення розмір іскри збільшується, тоді як густина зменшується, а напруга залишається відносно стабільною з невеликими коливаннями, пов'язаними з безперервним утворенням і руйнуванням оксидної плівки на третій стадії процесу. Традиційно, передбачається, що оксид титану, що утворюється на стадії діелектричного пробою, розглядають як бар'єрний шар, компактний з обмеженими дефектами. Також зазначено, що оксид титану, який утворюється на стадії, має великий вплив на подальшу поведінку росту РЕО покриття. Дефектна ділянка діоксиду титану, що утворюється, може бути кращим місцем для виникнення мікродугових розрядів, коли напруга перевищує критичну точку, що згодом

може вплинути на хімічний склад, однорідність і товщину отриманого РЕО-покриття. Крім того, коли наночастинки (НЧ) застосовували як електролітичні компоненти, попередньо утворений оксид титану також міг суттєво впливати на їхнє включення. На додаток до впливу на мікроструктурні особливості отриманого РЕО-покриття, оксид титану, що утворюється, неминуче впливає на його корозійну стійкість, оскільки він може діяти як ефективний фізичний бар'єр для уповільнення проникнення агресивних іонів до субстрату [26].

Загалом, густина струму є найважливішим параметром, що впливає на властивості та мікроструктуру покриття. Крім того, прикладена напруга є фундаментальним фактором у процесі РЕО, оскільки вона значно впливає на деякі властивості плівки, подібно до морфології поверхні та кристалічної структури. Під час процесу РЕО можуть використовуватися різні електричні умови, такі як змінний, постійний струм. Коли процес здійснюють на змінному струмі, порівняно з постійним, то він працює ефективніше, а покриття мають чудову якість. Вищі частоти та прямокутні сигнали поступово використовуються в комерційній та дослідницькій сфері. Для підбору оптимальних параметрів процесу встановлюють певні рівні струму як в катодній, так і в анодній частині циклу та відповідну напругу. У будь-якому випадку існують різні альтернативи, включаючи контроль прикладеної напруги або ємності в системі. Ці умови зазвичай впливають на якість розряду і, таким чином, на властивості покриття. У техніках РЕО характеристики мікророзряду можна контролювати за допомогою режиму струму, тобто зміною частоти струму, амплітуди, робочого циклу та форми сигналу. Було виявлено, що серед трьох основних режимів струму, які використовуються в РЕО, наприклад постійного, змінного та імпульсного струму, змінний струм характеризується найвищою гнучкістю у керуванні процесом [27].

Як електричний, так і йонний струми відіграють вирішальну роль у процесі РЕО, і для реалізації переваг у процесі росту оксиду необхідний їх збалансований внесок. При малих густинах струму домінуючим є внесок електронного струму.

Велика кількість розрядних каналів при такому стані погіршує характеристики покриттів, збільшуючи пористість і шорсткість поверхні. Ці розряди забезпечують достатньо енергії для підвищення температури, сприяючи утворенню як стабільних рутілових, так і метастабільних анатазних фаз. Збільшуючи густину струму, швидкість включення іонного струму збільшується, що призводить до утворення щільних анатазних покриттів з високими темпами росту та меншою шорсткістю та пористістю [28].

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Фізико-хімічні характеристики речовин

У цій роботі ми використовували зразки, виконані з титану класу 4 (HEMPEL SPECIAL METALS SP. Z. O. O., Польща), що належить до «чистих» класів титану, і виготовлений відповідно нормам стандартів ASTM F67 і ISO 5832-2.

ASTM F67 — це стандартна специфікація для нелегованого титану та титанового сплаву для хірургічних імплантатів. Вона охоплює хімічні та механічні вимоги до чотирьох класів титану та титанових сплавів, позначених як класи 1, 2, 3 та 4. Метою стандарту ASTM F67 є забезпечення відповідності матеріалів для хірургічних імплантатів із титану та титанових сплавів набору мінімальних вимог щодо їхнього використання в медичних цілях.

ISO 5832-2:2018 визначає характеристики та відповідні методи випробування нелегованого титану для використання у виробництві хірургічних імплантатів, що наведені нижче у вигляді таблиць 2.1 і 2.2.

Таблиця 2.1 – Склад титану класу 4

Елемент	N	C	H	Fe	O	Ti
Максимально допустима масова частка	0,05	0,08	0,0125	0,5	0,4	Баланс

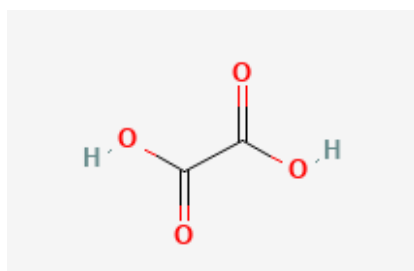
При розгляді хімічного складу титану класу 4 можна відзначити, що в титані цієї марки збільшений вміст Оксигену і Феруму, порівняно з 1 і 2 класом. Зменшений вміст Оксигену і Феруму в цих марках призводить до зниження їх міцності, що не може вважатися сприятливим для використання виробів виготовлених з цих класів титану у медичних цілях.

Таблиця 2.2 – Механічні властивості титану класу 4

Клас	Стан	Міцність на розрив, мінімум МПа	Межа текучості, мінімум МПа	Подовження після перелому, мінімум %	Зменшення площі, мінімум %
4А	Відпалений	550	483	15	25
4В	Холодної обробки	680	520	10	—

Однією з переваг цього класу є низька пластичність і можливість холодного формування. Вищезазначені властивості титану дають змогу використовувати його в різних сферах промисловості. Найбільш поширеними сферами застосування «чистого» титану є аерокосмічна, хімічна та медична промисловості.

Щавлева кислота - безбарвна, кристалічна, токсична органічна сполука, що належить до карбонових кислот. Безводна щавлева кислота існує у вигляді двох поліморфів. В одній формі водневий зв'язок призводить до ланцюгоподібної структури, тоді як структура водневого зв'язку в іншій формі визначає структуру, подібну до листа. Оскільки безводний матеріал є водночас кислим і гідрофільним, його використовують для естерифікації.

*Рисунок 2.1* – Структурна формула щавлевої кислоти

Кислота розчинна у воді і слабо розчинна в етанолі. Щавлева кислота є слабкою з pK_a 4,25. Використовується як засіб для видалення іржі, як засіб для видалення накипу з котлів і труб та для видалення металів із руд. Саме

здатність реагувати з металами дозволяє використовувати щавлеву кислоту для попередньої обробки поверхні титану.

Корунд – оксид алюмінію, тверда біла речовина, що не має запаху. Нерозчинний у воді, є амфотерною речовиною, яка реагує як з кислотами, так і з основами. Він широко використовується як абразив, у тому числі як набагато менш дорогий замінник промислового алмазу. Багато видів наждачного паперу використовують кристали оксиду алюмінію. Крім того, його низьке теплотрощереження та низька питома теплоємність роблять його придатним до використання у шліфувальних операціях, особливо для відрізнних інструментів.

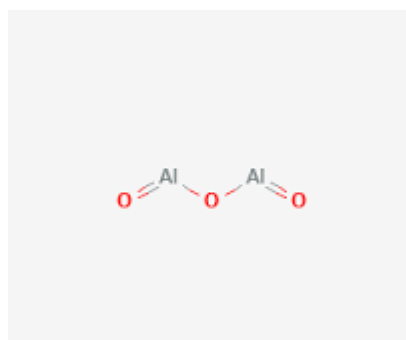


Рисунок 2.2 — Структурна формула корунду

Електроліт для РЕО. Основними компонентами електроліту для процесу РЕО є донори фосфат-іонів та катіонів Ca²⁺. Електроліт не має містити твердих домішок, оскільки можливе їх включення до утвореного покриття. Ці кристалічні домішки порушують пористу структуру покриття і знижують його спорідненість з людськими тканинами. Основними параметрами для електроліту є рН, електропровідність та температура. У діапазоні 10-15 °С рН не має перевищувати 6, а електропровідність може коливатися у діапазоні від 85 мС/см до 125 мС/см.

2.2 Метод нанесення покриття

Правильна обробка та підготовка поверхні металу перед процесом РЕО є критично важливими для забезпечення формування якісного та рівномірного покриття. Поверхневі забруднення можуть негативно впливати на процес РЕО,

спричиняючи перебігу побічних хімічних реакцій та включення домішок, знижуючи якість та рівномірність покриття. Усі перелічені вище аспекти мають потенційний негативний вплив на процес остеоінтеграції, який є критично важливим для успішної імплантації. Поверхневі забруднення та домішки можуть порушити контакт між імплантатом і тканинами організму, що може призвести до відторгнення імплантату і подальших ускладнень. Властивості контактної поверхні є чи не більш важливим, ніж їх конструкція імплантів. Основними характеристиками зовнішньої поверхні імплантату, що безпосередньо контактує з живою тканиною є ступінь їх шорсткості і пористості, хімічна, біологічна чистота. Перелічені властивості значною мірою визначають здатність імпланту до біологічної інтеграції з кістковою тканиною. Нерівномірне утворення покриття на поверхні імплантату може вплинути на його здатність до інтеграції з тканинами людського організму та може призвести до зниження стійкості імплантату. Таким чином, важливо враховувати всі аспекти обробки та підготовки поверхні металу для забезпечення оптимальної остеоінтеграції імплантатів.

Існує декілька основних методів підготовки імплантів: механічна, хімічна, термічна та обробка плазмою. Розробка технології обробки ґрунтуються на поєднанні методів обробки у різних варіаціях з метою досягнення максимально близьких до оптимальних характеристик поверхні імплантатів. Такий підхід дозволяє досягти балансу між текстурою, мікроструктурою та хімічним складом поверхні, що є критичним для успішної інтеграції імплантатів з тканинами організму. На сьогоднішній день існує цілий ряд технологій отримання поверхні імплантатів з необхідними характеристиками. Найпоширенішими серед цих технологій на сьогоднішній день є технології Sand-blasted, Large grit, Acid-etched (SLA) або Resorbable Blast Media (RBM) поверхонь на титанових заготовках.

У процесі підготовки імплантів для дослідження використовувалися три різних підходи до підготовки поверхні імплантів. Перший тип імплантів був підданий лише хімічній обробці, травленню у розчинні кислоти. Другий тип

імплантів піддали лише механічній піскостуминній обробці. Нарешті, третій тип імплантів був оброблений як хімічно, так і механічно, поєднуючи обидва підходи для досягнення оптимальних характеристик поверхні. Такий підхід дозволив оцінити ефективність кожного методу підготовки та їхній вплив на структуру утвореного покриття.

Травлення металевих поверхонь кислотними розчинами є широко використовуваною методикою для очищення поверхні металевих матеріалів від оксидних шарів, забруднень та інших можливих домішок. Основними неорганічними кислотами, які використовуються для травлення, є хлоридна кислота HCl , нітратна кислота HNO_3 та сульфатна кислота H_2SO_4 . Цей метод обробки передбачав взаємодію поверхні імплантатів з кислотою при нагріванні, з метою видалення забруднень, що можуть перешкоджати формуванню покриття або взаємодії з тканинами організму, та утворення на поверхні нерівностей для покращення osteoconductive властивостей майбутнього покриття. Щоб концентрація розчину кислоти не змінювалася внаслідок упарювання, розчин кислоти не доводили до кипіння.

Струменево-абразивне оброблення або ж піскоструменеве обдубвання (піскування) — це механічна холодна обробка поверхні абразивним матеріалом. Струмінь абразиву направляється на виріб під тиском 1,5—3 атм стисненого повітря через сопло піскострумененевого апарата, що зображений на рисунку 4. Під час подачі корунду зразок обертало, щоб забезпечити рівномірну обробку поверхні.



Рисунок 2.3 — Піскоструменева машина

Третій метод підготовки зразків полягав у комбінуванні механічної та хімічної обробки. Це включало в себе поєднання обробки зразка корундом з подальшим травленням, що дозволяло досягти покращення властивостей поверхні імпланту, що забезпечують вrostання тканин, ріст клітин-попередників кістки (прогеніторів) і розвиток кісткової формації. Для того, щоб зберегти макрошорухуватість, отриману під час механічної обробки, під час травлення агресивні неорганічні кислоти, замінили на слабшу щавлеву кислоту.

Після завершення попередньої підготовки титанових зразків їх інсталиували на установку, що схематично зображена на рисунку 5. Жовта пластина, що проводить електричний струм від зовнішнього джерела струму, з'єднана з титановими прутами, на які в свою чергу встановлюються зразки. Ця конструкція дозволяє одночасно обробляти декілька імплантів та рівномірно розподілити струм, що подається. Перевагою обробки кількох зразків одразу є економія електроенергії та зменшення часу експлуатації джерела живлення.

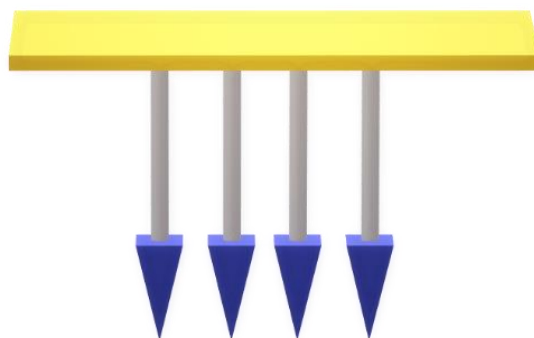


Рисунок 2.4 — Схематичне зображення установки для анодування

Імпланти з попередньо підготованою поверхнею спочатку промивали в ультразвуковій ванні при температурі 40 °С. Ця процедура необхідна для видалення залишків кислоти після хімічної обробки або корунду після механічної обробки і забезпечує чистоту поверхні перед подальшою обробкою. Після промивання зразки занурюювали у ванну з електролітом. Важливо, що титанові прутки на які інсталюються зразки не мають контактувати з електролітом, оскільки це впливає на розподіл сили струму на одиницю площі поверхні.

Після увімкнення зовнішнього джерела струму (Sorensen SGA 1000-15, USA), розпочинається процес плазмової електроокисації (PEO).



Рисунок 2.5 — Зовнішнє джерело струму

Цей процес відбувається протягом декількох хвилин. Після спадання та стабілізації значення сили струму, як було описано у першому розділі, подача струму вимикалася.

Після завершення процесу РЕО зразки знову промивали у воді протягом хвилини, щоб видалити залишки електроліту з пор покриття.

Експеримент проводили двічі з різним співвідношенням сили струму до одиниці площі поверхні для порівняння результатів та вивчення впливу цього параметра на утворення покриття.

Під час проведення процесу РЕО важливо підтримувати сталу температуру робочого розчину. У процесі формування мікродугових розрядів електроліт нагрівається, що може призвести до його перегрівання і відповідно до зміни його електропровідності та рН, що негативно впливає на перебіг утворення покриття. Тому, для забезпечення стабільного температурного режиму, необхідно забезпечити постійну циркуляцію та охолодження електроліту під час проведення експерименту. Це допомагає зберегти оптимальні умови для утворення покриття, забезпечуючи його якість та однорідність.

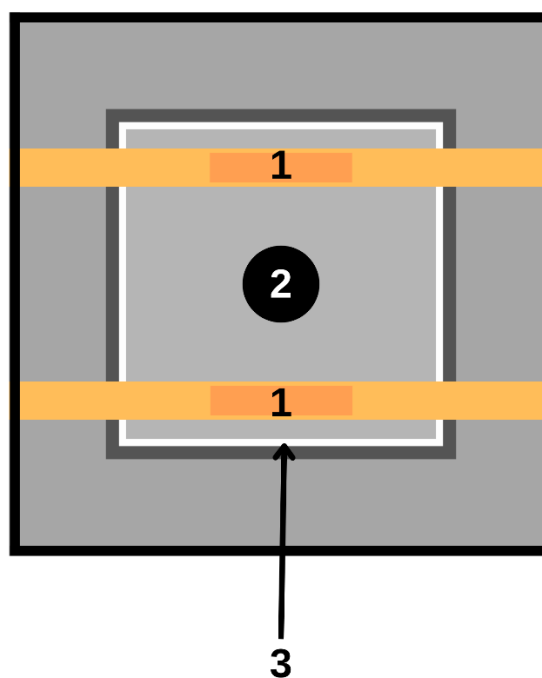


Рисунок 2.6 — Схематичне зображення ванни для РЕО

Ванна для РЕО складається з двох ван, зовнішньої та внутрішньої, катоду (цифра 3 на рисунку) та місце для встановлення установки з імплантатами (цифри 1 на рисунку) У внутрішню ванну, через трубу (цифра 2 на рисунку) надходить

охолоджений електроліт, що повністю покриває катод та імпланти, та стікає у глибшу зовнішню ванну з якої надходить на охолодження до чілера. Таким чином у ванні забезпечується необхідний для процесу температурний режим.

2.3 Методи і методики досліджень

Якісний аналіз рельєфу зразків проводили за допомогою метода *скануючої електронної мікроскопії*. Цей метод використовується для отримання зображень високої роздільної здатності та детальної інформації про поверхню зразків. Цей різновид електронної мікроскопії, використовує сфокусований промінь електронів для сканування поверхні зразка та створення зображень зі значно вищою роздільною здатністю порівняно з оптичною мікроскопією. Перевагою цього методу є велика глибина різкості, що дозволяє дослідити форму та глибину пор на отриманих зразках.

РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ПЛАЗМОВОЇ ЕЛЕКТРООКСИДАЦІЇ

3.1 Поверхні титанових зразків, отриманні у результаті обробки

У ході виконання роботи було виготовлено дев'ять зразків: три металевих зразки, без подальшої обробки, три зразки з РЕО-покриттям при відношенні сили струму до площі $0,15 \text{ A/cm}^2$ та три зразки з РЕО-покриттям при відношенні сили струму до площі $0,17 \text{ A/cm}^2$.

Морфологія усіх зразків була досліджена методом скануючої електронної мікроскопії на базі Сілезької політехніки м. Глівіце, Польща.

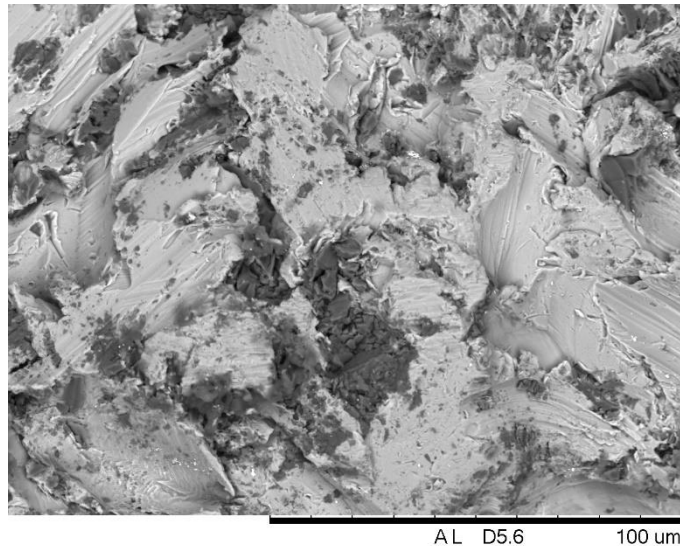


Рисунок 3.1 — Поверхня зразку після піскування

На рисунку 3.1 можемо побачити, що результатом піскування є поверхня титанового імплантату, що має грубу морфологію та численні заглиблення, що забезпечує макрошорхуватість контактної поверхні титанового імплантату. Шорсткість відіграє важливу роль у адгезії, проліферації та диференціації остеобластів. Важливою вимогою для регенерації кістки на титановому зубному імплантаті є чистота, оскільки забруднення може негативно впливати на процес остеointegraції. Залишки абразивного матеріалу можуть сприяти мікробному забрудненню і, як наслідок, вони можуть поставити під загрозу стабільність

зубних імплантатів, збільшуючи ризик запальних реакцій у навколишніх м'яких тканинах.

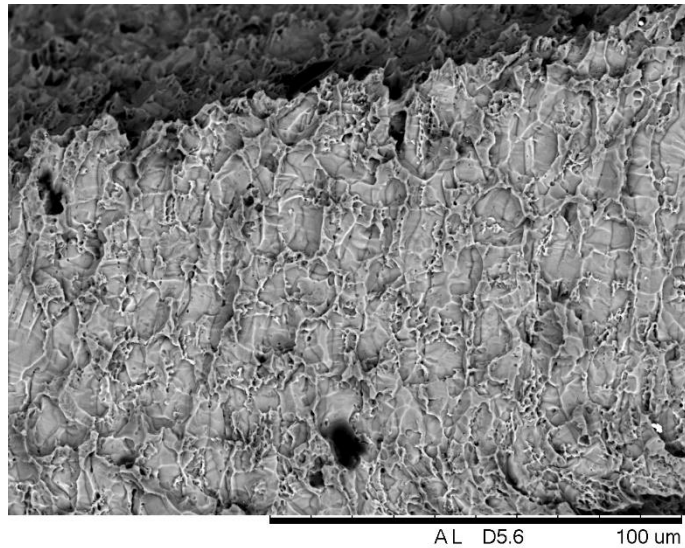


Рисунок 3.2 — Поверхня зразку після травлення

Хімічне травлення забезпечує створення складної геометрії металеві підкладки імпланту та розчинення верхнього шару металу разом із поверхневими забрудненнями. У результаті реакції між щавлевою кислотою та титаном утворюється розчинний оксалат титану, що переходить у розчин і не осідає на поверхні зразку, що видно на рисунку 3.2. Порівняно з поверхнею, обробленою методом піскоструминної обробки, рельєф металу, що було витравлено в кислоті, має помірну шорсткість, невелику кількість заглиблень та більший рівень чистоти поверхні.

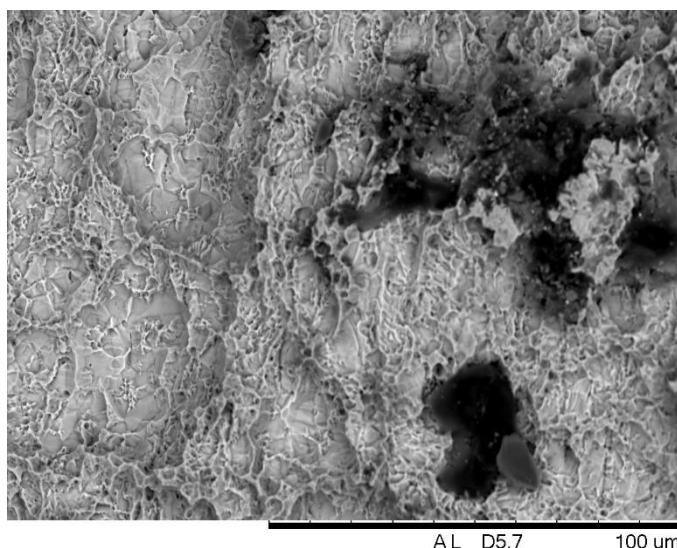


Рисунок 3.3 — Поверхня зразку після комбінованої обробки

На рисунку 3.3 знімок поверхні імпланту, що оброблена абразивом і щавлевою кислотою. Поверхня є гладкішою та більш заокругленою, ніж та, що оброблена лише піскоструминним методом, і має порожнини, що утворилися внаслідок витравлення залишків абразиву кислотою, нерівномірно розподілених по поверхні. Ці заглибини збільшують контактну площу на якій відбудеться подальший процес.

3.2 Вплив попередньої обробки поверхні на утворення покриття

Вдалий пористий металевий матеріал імпланту покращує функцію кісток і стимулює регенерацію кісткової тканини в пошкоджених областях. Таким чином, ключові властивості пористих металевих матеріалів для імплантатів включають правильний аналіз пористості, розміру пор і сполучності пор. Ці структурні особливості істотно впливають на фізичні та біологічні характеристики матеріалів металевих імплантатів, які необхідні для отримання задовільних клінічних результатів.

Згідно з дослідженнями, мінімальний розмір пор, необхідний для стимуляції вrostання кістки, знаходиться в діапазоні 100–150 мкм. Вважається, що пори розміром 200–400 мкм сприяють адгезії, міграції та проліферації

остеобластів. Вважається, що імпланти з порами більше 300 мкм значно прискорюють формування нової кістки та капілярів. Пори розміром 150-900 мкм дозволяють відходам і поживним речовинам дифундувати в клітинну мережу. Було показано, що ідеальний розмір пор знаходиться в діапазоні 300–600 мкм у дослідженнях кількох елементів розвитку кісток, васкуляризації, механічної міцності та проникності [29].

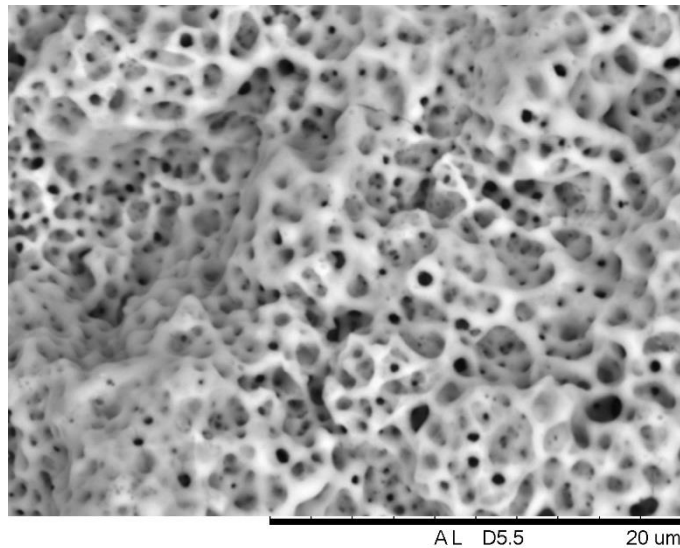


Рисунок 3.4 — Покриття на піскованній поверхні

Оскільки піскована поверхня мала грубий рельєф, то на рисунку 3.4 бачимо, що утворене покриття має нерівномірно розподіленні глибини і вершини. У нижньому лівому куті знімку кількість пор менша, їх розмір менший порівняно з іншими ділянками знімку. В утвореному покритті переважають пори, що менші за 20 мікрометрів.

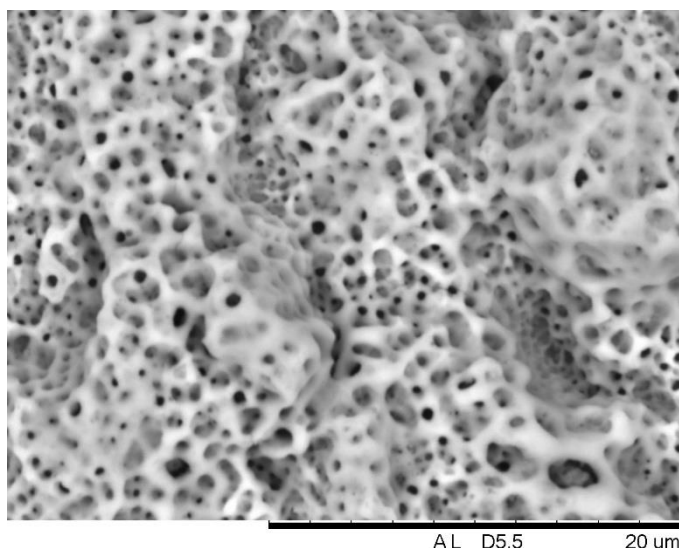


Рисунок 3.5 — Покриття на травленій поверхні

Аналізуючи рисунок 3.5 бачимо, що на травленій поверхні покриття утворило хвилясті заглибини, що розташовані паралельно, та вершини. Пори розподілені рівномірно по усьому периметру зразка. Структура покриття більш губчаста, ніж на попередньо піскованій поверхні. Така морфологія покриття підвищує адгезію, ріст і остеогенез стовбурових клітин, що призводить до покращення регенерації кісток і кровоносної системи, при імплантації. Як і на попередньому знімку, розмір пор переважно менший 20 мікрометрів.

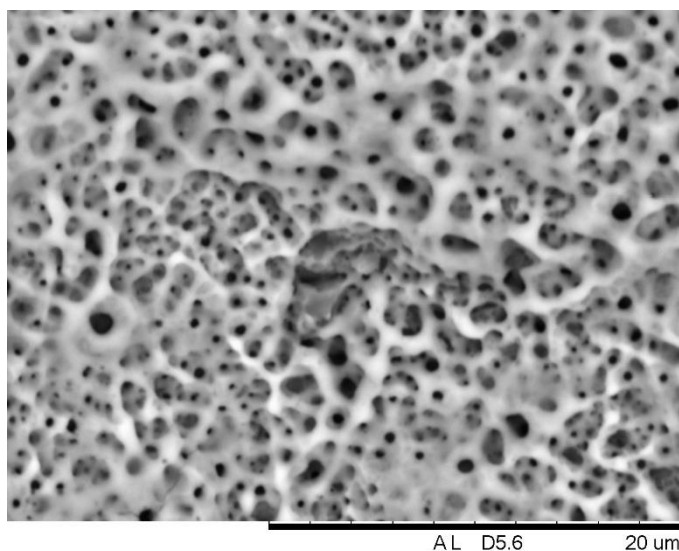


Рисунок 3.6 — Покриття на комбіновано обробленій поверхні

На рисунку 3.6 — поверхня, що була оброблена і механічним, і хімічним методами, пориста структура більш розвинена, ніж на зразках що обробленні

лише одним методом, та має найбільшу кількість великих пор. Губчаста структура покриття має найбільшу глибину. З'єднання пор має виражену зірчасту форму, яка найбільше простежується серед усіх розглянутих вище зразків.

Підсумовуючи аналіз отриманих знімків, можна зазначити, що комбінована обробка, яка включає як механічну, так і хімічну обробку, виявилася оптимальною для формування розвиненого пористого покриття на поверхні імплантатів. Використання обох методів дозволяє досягти більшого рівня контролю над морфологією та рельєфом поверхні, що сприяє поліпшенню адгезії та остеоінтеграції імплантату з біологічними тканинами організму. Такий підхід може бути ключовим у вирішенні викликів, пов'язаних з покращенням результатів клінічного застосування імплантатів.

3.3 Вплив відношення сили струми до площі поверхні на утворення покриття

На рисунку 3.7 знімки зразків, що були попередньо були оброблені комбінованим методом. Розрахунок співвідношення сили струму до площі поверхні зразків проводився за формулою:

$$I_B = \frac{I_3}{S_{зр} * n_{зр}}$$

Де I_3 — загальна прикладена сила струму, $S_{зр}$ — площа одного зразка, а $n_{зр}$ — кількість зразків, що піддавали обробці.

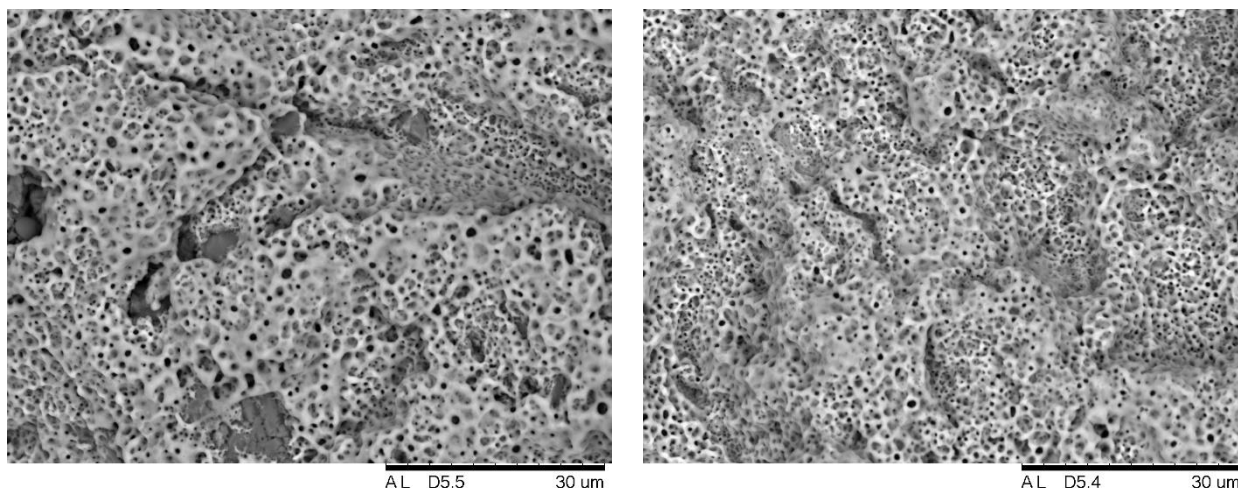


Рисунок 3.7 — Покриття утворенні на комбіновано обробленій поверхні при співвідношенні сили струму до одиниці поверхні $0,15 \text{ A/cm}^2$ (зліва) і $0,17 \text{ A/cm}^2$ (справа)

На лівому знімку покриття візуально більш диференційоване, відстань між порами більша ніж на зразку справа. Розмір пор варіюється, у той час як на знімку справа переважають густо розміщені малі пори. Зразок, що піддавався обробці РЕО при співвідношенні сили струму до площі поверхні $0,15 \text{ A/cm}^2$ має розвиненішу губчасту структуру.

На основі аналізу наявних знімків можна зробити висновок, що збільшення прикладеної сили струму супроводжується погіршенням властивостей утвореного покриття. Це може бути пов'язано зі збільшенням інтенсивності реакцій на поверхні, які можуть спричинити надмірне збільшення пористості чи нерівномірне формування оксидного шару. Однак, для більш точної оцінки впливу розподілу сили струму на якість утвореного покриття, необхідно провести додаткові дослідження, охопивши ширший діапазон значень цього параметру. Врахування різних рівнів сили струму дозволить отримати більш повну картину впливу цього фактору на морфологію, структуру та інші важливі властивості утворених покриттів.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного огляду наукових публікацій та робіт, пов'язаних з методом плазмової електролітичної оксидації, можна зробити висновки щодо широкого інтересу до цього методу. Пористі оксидні покриття, які формуються на металах і сплавах завдяки методу плазмового електролітичного окиснення, розробляються і успішно використовуються в медицині та у промисловості. Особливу увагу досліджень зосереджено на таких металах, як Ti, Ta, Nb, Zr, Al і Mg. Серед перерахованих металів, вирізняють титан, що завдяки своїм фізичним властивостям, біосумісності, нетоксичності, хімічній стабільності і стійкості до корозії є найкращим матеріалом для виробництва медичних девайсів та деталей машин.

За результатами роботи можна зробити наступні висновки:

1. У результаті проведених досліджень визначені основні поняття, принципи роботи та технічні параметри методу плазмової електрооксидації. Дані параметри включають в себе попередню обробку поверхні, оптимальні умови та параметри процесу для отримання рівномірного покриття на всій площі металевої підкладки.
2. При аналізі методу плазмової електролітичної оксидації виявлено, що недостатній контроль параметрів процесу, таких як температура, час, сила струму тощо, може призвести до порушення однорідності покриття, недостатня товщина покриття, що може призвести до зниження якості та надійності покриття, незадовільних фізичних властивостей та хімічного складу.
3. Піскоструминна обробка, травлення або їх поєднання можуть призвести до утворення різних структур на поверхні титанових імплантатів, у тому числі змін мікронного масштабу, таких як

ямочки, і змін ультрамікронного масштабу, таких як хвилі або западини.

4. Для досягнення розвинених пористих покриттів з порами різних розмірів, які розташовані рівномірно на поверхні зразка, найоптимальнішим варіантом обробки є комбінування механічної та хімічної обробки. Такий підхід дозволяє досягти необхідної морфології та структури покриття, забезпечуючи високу якість і однорідність утворення пор.
5. Зміна прикладеної сили струму впливає на морфологію утвореного покриття. Проте, для більш точної оцінки впливу розподілу сили струму на якість утвореного покриття необхідно провести додаткові дослідження, охопивши ширший діапазон значень цього параметру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tian P., Liu X. Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications. *Regenerative biomaterials*. 2014. Vol. 2, no. 2. P. 135–151. URL: <https://doi.org/10.1093/rb/rbu013> (date of access: 16.03.2024).
2. Surface treatment of materials for adhesive bonding. Elsevier, 2014. URL: <https://doi.org/10.1016/c2013-0-12914-5> (date of access: 16.03.2024).
3. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications / S. Sikdar et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 6. P. 1375. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11061375> (date of access: 16.03.2024).
4. Sluginov, N.P. On luminous phenomén, observed in liquids during electrolysis. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1880, 12, 193–203
5. Güntherschulze, A.; Betz, H. *Electrolytic Capacitors*, 2nd ed.; Cram: Berlin, Germany, 1952.
6. Clyne, T.W.; Troughton, S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *Int. Mater. Rev.* 2018, 64, 127–162. [CrossRef]
7. Tsai, D.S.; Chou, C.C. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation. *Metals* 2018, 8, 105.
8. Introduction to plasma electrolytic oxidation—an overview of the process and applications / F. Simchen et al. *Coatings*. 2020. Vol. 10, no. 7. P. 628. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings10070628> (date of access: 16.03.2024).
9. Electrochemical impedance and polarization corrosion studies of tantalum surface modified by DC plasma electrolytic oxidation. *Materials*. 2018. Vol. 11, no. 4. P. 545. URL: <https://doi.org/10.3390/ma11040545> (date of access: 16.03.2024).

10. Introduction to plasma electrolytic oxidation—an overview of the process and applications / F. Simchen et al. *Coatings*. 2020. Vol. 10, no. 7. P. 628. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings10070628> (date of access: 16.03.2024).
11. Paek S.-Y., Choe H.-C. Surface characteristics of dental implant doped with si, mg, ca, and P ions via plasma electrolytic oxidation. *Korean journal of metals and materials*. 2022. Vol. 60, no. 4. P. 263—271. URL: <https://doi.org/10.3365/kjmm.2022.60.4.263> (date of access: 16.03.2024).
12. Bioactive coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation: composition and properties / D. V. Mashtalyar et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 18. P. 4121. URL: <https://doi.org/10.3390/ma13184121> (date of access: 16.03.2024).
13. Yasui T., Hayashi K., Fukumoto M. Behaviors of micro-arcs, bubbles, and coating growth during plasma electrolytic oxidation of β -titanium alloy. *Materials*. 2022. T. 16, № 1. C. 360. URL: <https://doi.org/10.3390/ma16010360> (дата звернення: 16.03.2024).
14. Hydroxyapatite coating on ti-6al-7nb alloy by plasma electrolytic oxidation in salt-based electrolyte / A. Schwartz et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 20. P. 7374. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15207374> (date of access: 16.03.2024).
15. Tsai D.-S., Chou C.-C. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation. *Metals*. 2018. Vol. 8, no. 2. P. 105. URL: <https://doi.org/10.3390/met8020105> (date of access: 16.03.2024).
16. Hryniewicz T. Plasma electrolytic oxidation of metals and alloys. *Metals*. 2018. Vol. 8, no. 12. P. 1058. URL: <https://doi.org/10.3390/met8121058> (date of access: 16.03.2024).

17. Ag nanoparticle-decorated oxide coatings formed via plasma electrolytic oxidation on zrb alloy / O. Oleshko et al. *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 22. P. 3742. URL: <https://doi.org/10.3390/ma12223742> (date of access: 16.03.2024).
18. Anodic oxidation of the Ti—13Nb—13Zr alloy / M. Mosiałek et al. *Journal of solid state electrochemistry*. 2014. Vol. 18, no. 11. P. 3073—3080. URL: <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2446-7> (date of access: 16.03.2024).
19. Bio-Functional coating on Ti6Al4V surface produced by using plasma electrolytic oxidation / A. Zakaria et al. *Metals*. 2020. Vol. 10, no. 9. P. 1124. URL: <https://doi.org/10.3390/met10091124> (date of access: 16.03.2024).
20. Modification of physicochemical properties and bioactivity of oxide coatings formed on Ti substrates via plasma electrolytic oxidation in crystalline and amorphous calcium phosphate particle suspensions / V. Grebņevs et al. *Applied surface science*. 2022. Vol. 598. P. 153793. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153793> (date of access: 16.03.2024).
21. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: a review / A. Fattah-alhosseini et al. *Ceramics international*. 2020. Vol. 46, no. 13. P. 20587—20607. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206> (date of access: 16.03.2024).
22. Antibacterial titanium implants biofunctionalized by plasma electrolytic oxidation with silver, zinc, and copper: a systematic review / I. A. J. van Hengel et al. *International journal of molecular sciences*. 2021. Vol. 22, no. 7. P. 3800. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms22073800> (date of access: 16.03.2024).
23. Hydroxyapatite coating on ti-6al-7nb alloy by plasma electrolytic oxidation in salt-based electrolyte / A. Schwartz et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 20.

P. 7374. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15207374> (date of access: 16.03.2024).

24. The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation / S. A. Adeleke et al. *Ceramics international*. 2018. Vol. 44, no. 2. P. 1802—1811. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.114> (date of access: 16.03.2024).
25. Huang Z.-u. Effect of nanosized silicon dioxide additive on plasma electrolytic oxidation coatings fabricated on aluminium. *International journal of electrochemical science*. 2020. P. 11191–11202. URL: <https://doi.org/10.20964/2020.11.24> (date of access: 23.03.2024).
26. Growth mechanism of titania on titanium substrate during the early stage of plasma electrolytic oxidation / X. Zhang et al. *Surface and coatings technology*. 2020. Vol. 400. P. 126202. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126202> (date of access: 23.03.2024).
27. Pesode P., Barve S. Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: a review. *Materials today: proceedings*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.294> (date of access: 23.03.2024).
28. Mortazavi G., Jiang J., Meletis E. I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied surface science*. 2019. Vol. 488. P. 370–382. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.250> (date of access: 23.03.2024).
29. Porous construction and surface modification of titanium-based materials for osteogenesis: a review / R. Wang et al. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 2022. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.973297> (date of access: 11.05.2024).