

УДК 620.197.2:677.631.2

МОРФОЛОГІЯ ТА ПОРУВАТІСТЬ ПОВЕРХНІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПІСЛЯ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО ОКСИДУВАННЯ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ З ДІАТОМІТОМ

Н. Ю. ІМБІРОВИЧ¹, О. І. ЗВІРКО², К. Я. КУЖИДЛОВСЬКИЙ³

¹ Луцький національний технічний університет;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Білостоцький технічний університет, Польща

Морфологія поверхні та поруватість є важливими функціональними властивостями біосумісних оксидокерамічних покриттів, синтезованих на титанових сплавах. З'ясовано дію складу електроліту для плазмо-електролітного оксидування титанового сплаву Ti–6Al–4V на шорсткість та поруватість сформованих покриттів. До базового лужного водного розчину на основі калію та кальцію гідроксидів, натрію силікату, пірофосфату та гексаметофосфату додавали кальцію гідроксилапатит та діатоміт. Показано, що додавання кальцію гідроксилапатиту сприяє формуванню поруватіших покриттів. Виявлено, що в результаті підвищення у 4 рази концентрації компонентів електроліту та додавання діатоміту (20 g/l) синтез покриттів стабілізується та формуються покриття з вищою шорсткістю (у 3–4 рази) та поруватістю (в 1,9 раза) порівняно з покриттями, синтезованими в електроліті без діатоміту. Збільшення удвічі тривалості синтезу у середовищі з діатомітом сприяє подальшому підвищенню шорсткості покриття.

Ключові слова: плазмо-електролітне оксидування, титанові сплави медичного призначення, шорсткість, поруватість, діатоміт.

Surface morphology and porosity are important functional properties of biocompatible oxide ceramic coatings synthesized on titanium alloys. The effect of the composition of the electrolyte for the plasma-electrolytic oxidation of the Ti–6Al–4V titanium alloy on the roughness and porosity of the formed coatings is clarified. Calcium hydroxylapatite and diatomite were added to the basic alkaline aqueous solution based on potassium and calcium hydroxides, sodium silicate, pyrophosphate and hexamethosphosphate. It is shown that the addition of calcium hydroxylapatite contributes to the formation of coatings with higher porosity. It is found that as a result of a 4-time increase in the concentration of electrolyte components and the addition of diatomite (20 g/l), the coating synthesis is stabilized and coatings with higher roughness (in 3–4 times) and porosity (in 1.9 times) are formed compared to coatings, synthesized in an electrolyte without diatomite. Doubling the duration of synthesis in an environment with diatomite contributes to a further increase in the coating roughness.

Keywords: plasma-electrolytic oxidation, medical titanium alloys, roughness, porosity, diatomite.

Вступ. Титан та його сплави вважають перспективними інженерними матеріалами для аерокосмічної, криогенної, нафтохімічної, медичної та інших галузей, оскільки вони володіють високою питомою міцністю, корозійною тривкістю, низькою густиною тощо. Для практичного застосування у медицині поверхню титанових сплавів модифікують різними методами для підвищення їх біосумісності. Перспективним методом є плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) з утво-

ренням оксидокерамічних покриттів [1–3], які характеризуються високою корозійною тривкістю, твердістю, зносостійкістю та адгезією [4–12]. Особливістю методу ПЕО – можливість керувати фізико-механічними властивостями покриттів зміною складу електроліту і робочих режимів. Для поліпшення біосумісності імплантатів важливим є формування на поверхні поруватих покриттів з підвищеною шорсткістю [13–18]. Висока поруватість оксидокерамічних покриттів здебільшого негативно впливає на їх конструктивну міцність [1, 2] та корозійну тривкість [19], однак, для сплавів біомедичного застосування вона відіграє позитивну роль, забезпечуючи надійну інтеграцію імплантату з кістковою тканиною [16, 17, 20, 21]. Звідси посилена увага науковців до можливостей управління вказаними чинниками. Мета роботи – вивчити вплив складу електроліту (його концентрації та діатоміту) на морфологію та поруватість синтезованих ПЕО покриттів на титановому сплаві Ti–6Al–4V.

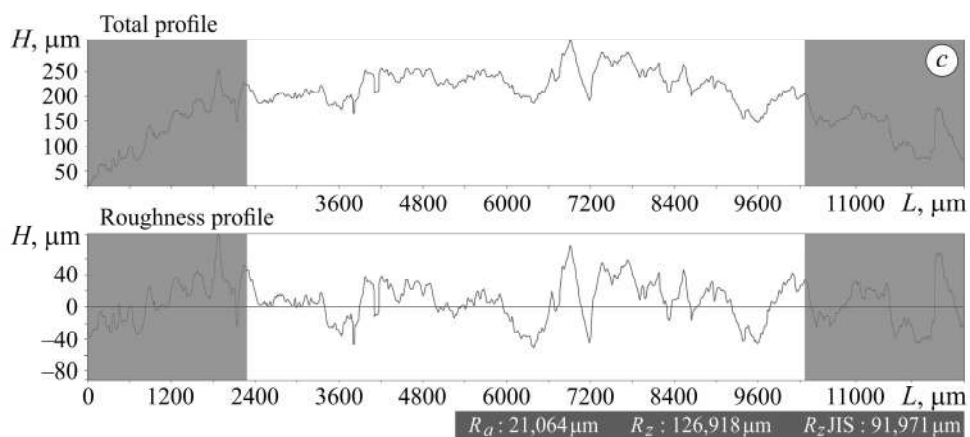
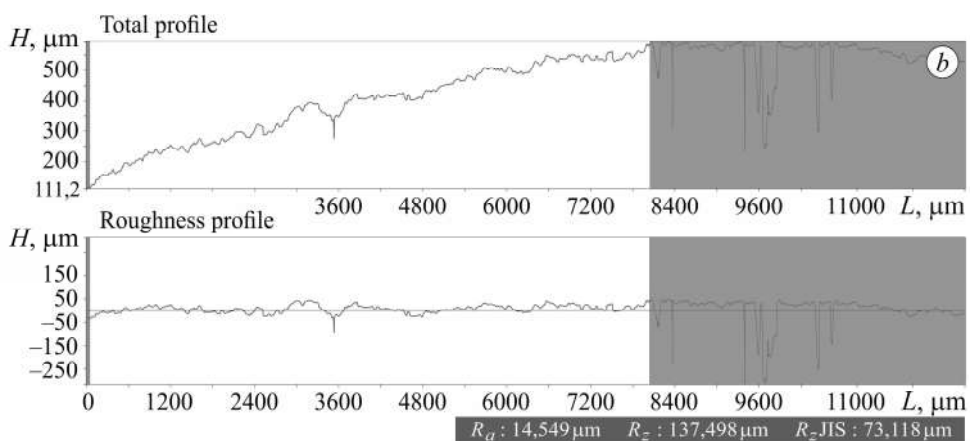
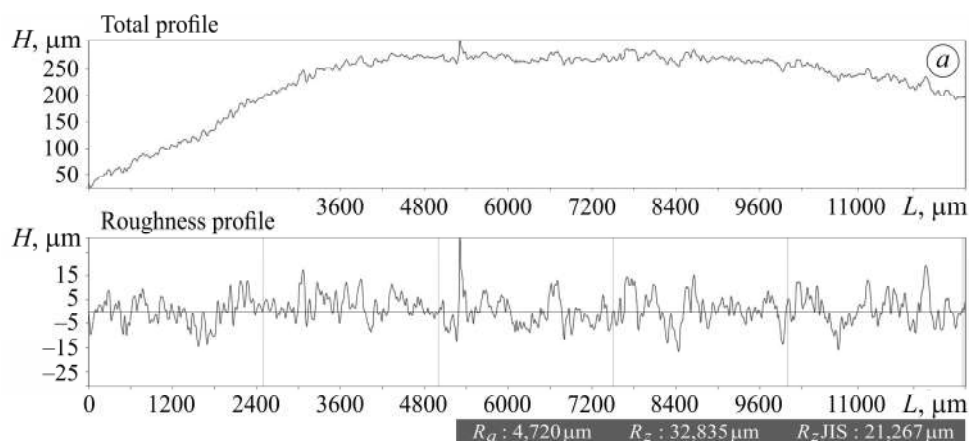
Методики експериментів. Об'єкт досліджень – оксидокерамічне покриття на титановому сплаві Ti–6Al–4V (клас 5), синтезоване ПЕО. Випробовували круглі зразки діаметром 20 mm, завтовшки 5 mm. Електролітом слугував водний розчин на основі калію гідроксиду (KOH), кальцію гідроксиду ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 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; 5; 20 g/l). 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). Застосовували режими ПЕО з різними співвідношеннями анодного та катодного струмів, відповідно, I_a та I_c , а також тривалістю обробки t .

Поверхню після ПЕО досліджували за допомогою мікроскопа Tagarno Prestige FHD. Шорсткість поверхні вивчали за допомогою профілограм, отриманих на тримірному лазерному сканівному мікроскопі Keyence VHX 7000; її аналізували відповідно до ДСТУ ISO 4287:2012 за такими параметрами шорсткості: R_a – середнє арифметичне відхилення профілю та R_z – висота нерівностей профілю на 10 точках. Оцінювали відкриту поруватість P_o та водопоглинання W_v покриттів гідростатичним зважуванням, а густину покриття (істинну ρ_t та середню ρ_a) – пікнометричним методом.

Результати досліджень та їх аналіз. Дослідження шорсткості покриттів, синтезованих ПЕО на титановому сплаві Ti–6Al–4V за різного складу електролітів, показали (рис. 1), що додавання діатоміту до електроліту та підвищення концентрації складників вплинуло на параметр шорсткості модифікованої ПЕО поверхні сплаву. Виявлено, що значення R_z для покриттів, сформованих під час ПЕО упродовж 30 min за співвідношення $I_a/I_c = 5/5 \text{ A/dm}^2$ в електроліті складу (g/l) 0,5 KOH + 0,5 $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 0,5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,5 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, становило 32,84 μm , на противагу покриттям, які отримано в електроліті 20 KOH + 20 $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 20 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 20 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 20 діатоміту, де параметр шорсткості $R_z = 126,92 \mu\text{m}$ (див. таблицю). Отже, природний кремнезем (основний компонент діатоміту) сприяє утворенню поверхні з розвинуеною морфологією.

З підвищенням густини струму синтезу до 10 A/dm^2 в електроліті складу (g/l) 0,5 KOH + 0,5 $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ + 0,5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,5 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ шорсткість покриття за показником R_z зросла на ~ 76%, а для покриття, синтезованого в електроліті з діатомітом, вона знизилась на ~ 70%. Пояснити такий ефект можна, опираючись на працю [9], в якій встановили, що для умов інерційного включення частинок під час ПЕО (що відповідає умовам цього дослідження) необхідною умовою є реакційне їх включення, тобто для системи необхідна висока енергія, яку можна забезпечити розрядами, які виникають внаслідок високої густини

струму, що призводить до підвищення температури електронів плазми під час ПЕО (> 3000 K). Отже, очевидним є те, що отримавши вищу густину струму, система витрачає частину своєї енергії на розчинність кристалів SiO_2 в електроліті. Підвищення температури в зоні пробійного каналу пришвидшує їх плавлення, а отже, і поліпшує їх реакційну здатність, що, очевидно, зумовлює зменшення адсорбційної здатності, а тому і шорсткості поверхні. Відомо [22], що зі зростанням температури системи амплітуда коливань атомів збільшується, а це своєю чергою впливає на їх поверхневу дифузію, самодифузію, а також на температуру плавлення та сприяє руйнуванню кристалічної ґратки твердого тіла і воно починає плавитись.



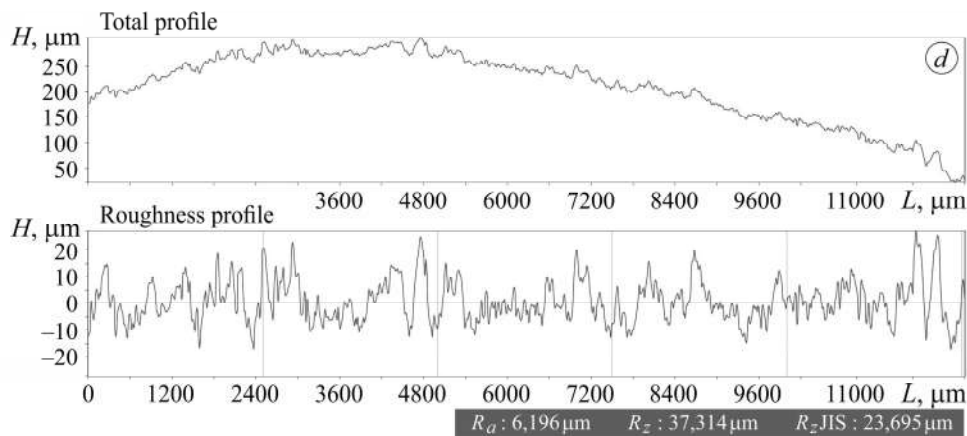


Рис. 1. Профілограми поверхні покриттів, синтезованих ПЕО на титановому сплаві Ti-6Al-4V в електроліті 0,5 g/l KOH + 0,5 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 0,5 g/l Ca(OH)₂ + 0,5 g/l Na₄P₂O₇ + 0,5 g/l Na₆P₆O₁₈ (a, b) та 20 g/l KOH + 20 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 20 g/l Ca(OH)₂ + 20 g/l Na₄P₂O₇ + 20 g/l Na₆P₆O₁₈ + 20 g/l діатоміту (c, d) упродовж 30 min за різного співвідношення I_a/I_c : a, c – 5/5 A/dm²; b, d – 10/10 A/dm².

Fig. 1. Surface profilograms of coatings synthesized by plasma-electrolytic oxidation (PEO) on Ti-6Al-4V titanium alloy in electrolyte of 0.5 g/l KOH + 0.5 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 0.5 g/l Ca(OH)₂ + 0.5 g/l Na₄P₂O₇ + 0.5 g/l Na₆P₆O₁₈ (a, b) and 20 g/l KOH + 20 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 20 g/l Ca(OH)₂ + 20 g/l Na₄P₂O₇ + 20 g/l Na₆P₆O₁₈ + 20 g/l diatomite (c, d) for 30 min at different ratio of I_a/I_c : a – 5/5 A/dm²; b – 10/10 A/dm².

Отже, враховуючи вищеописане, можна зробити висновок, що введення в електроліт діатоміту (SiO₂) з розміром частинок 1...5 μm спричиняє потребу в більшій енергії, яка постачається через розряди, для плавлення частинок (тут діатоміту) в пробійному каналі задля подальшої можливості їх вступу в реакцію з компонентами електроліту та матрицею. Таким чином, абсолютно логічним є те, що в результаті система, яка містить частинки, отримує значно менше енергії на виході, а тому очевидно, що початкова густина струму синтезу не збігається з кінцевим її значенням і є менша. Відповідно дві системи (з окремими частинками і без них) є абсолютно різні. Підвищення шорсткості покриття, синтезованого в електроліті з діатомітом, можна пояснити тим, що на розчинність частинок потрібно затратити додаткову енергію. Це, зокрема, впливає з рівняння Кельвіна-Томсона, де розчинність кристалів для електроліту, який дисоціює в розчині з n кількістю йонів, визначаємо за формулою

$$n \ln \left(\frac{C_D}{c} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (1)$$

Тут C_D – розчинність речовини в дисперсному стані; c – розчинність масивних кристалів; V_m – молярний об'єм конденсованої фази; σ – міжфазний натяг; R – газова стала; T – температура; r – радіус частинки.

Для системи, яка містить частинки (діатоміт) і на які затрачається різна кількість енергії, важливим є механізм їх плавлення та розчинення. Як зазначено вище, система з більшим запасом енергетичного стану призводить до прискорення реакційної здатності частинок, що негативно впливає на їх адсорбційну здатність. Очевидно, що саме такий механізм взаємодії компонентів електроліту з матрицею є визначальним за формування морфологічного стану поверхні. Тому покриття, які синтезовані в середовищі з діатомітом за співвідношення густин струмів 10/10 A/dm² при $t = 30$ min, характеризуються R_a та R_z на ~ 70% меншими.

**Шорсткість поверхні покриттів, синтезованих ПЕО
на титановому сплаві Ti-6Al-4V в електролітах різного складу**

Хімічний склад електроліту	t, min	I _a / I _c , A/dm ²	R _a	R _z
			μm	
0,5 g/l KOH + 0,5 g/l Na ₂ O(SiO ₂) _n + 0,5 g/l Ca(OH) ₂ + + 0,5 g/l Na ₄ P ₂ O ₇ + 0,5 g/l Na ₆ P ₆ O ₁₈	30	5/5	4,720	32,835
	30	10/10	14,549	137,498
20 g/l KOH + 20 g/l Na ₂ O(SiO ₂) _n + 20 g/l Ca(OH) ₂ + + 20 g/l Na ₄ P ₂ O ₇ + 20 g/l Na ₆ P ₆ O ₁₈ + 20 g/l діатоміту	30	5/5	21,064	126,918
	30	10/10	6,196	37,314
	60	10/10	45,554	252,842

Водночас підвищенням тривалості ПЕО за I_a/I_c = 10/10 A/dm² вдалося досягнути розвиненішої поверхні покриття, синтезованого в електроліті з діатомітом (рис. 2 та таблиця). Зокрема, шорсткість покриття, синтезованого впродовж 60 min, за показниками R_z та R_a підвищується у ~ 6,8 та ~ 7,3 раза, відповідно, порівняно з шорсткістю покриття, синтезованого протягом 30 min.

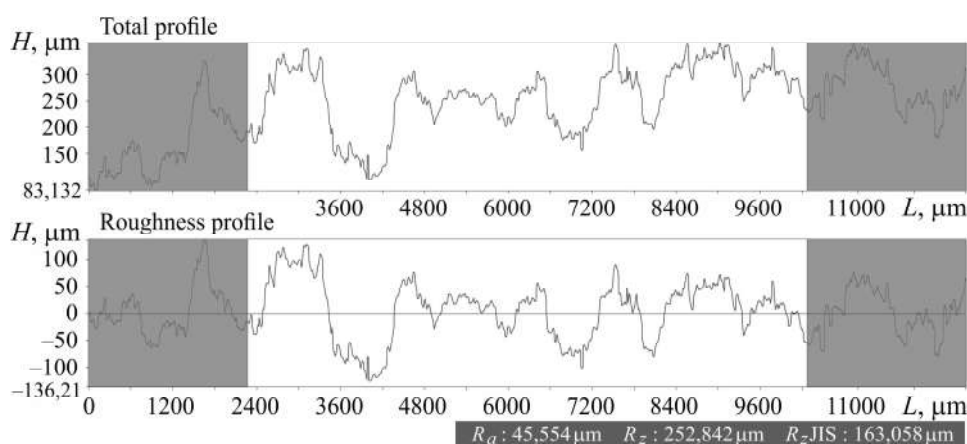


Рис. 2. Профілограма поверхні покриття, синтезованого ПЕО на титановому сплаві Ti-6Al-4V в електроліті 20 g/l KOH + 20 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 20 g/l Ca(OH)₂ + 20 g/l Na₄P₂O₇ + 20 g/l Na₆P₆O₁₈ + 20 g/l діатоміту за I_a/I_c = 10/10 A/dm² впродовж 60 min.

Fig. 2. Surface profilogram of coating synthesized by PEO on Ti-6Al-4V titanium alloy at I_a/I_c = 10/10 A/dm² in electrolyte 20 g/l KOH + 20 g/l Na₂O(SiO₂)_n + 20 g/l Ca(OH)₂ + 20 g/l Na₄P₂O₇ + 20 g/l Na₆P₆O₁₈ + 20 g/l diatomite during 60 min.

Візуально-оптичним аналізом поверхні покриттів, синтезованих ПЕО на титановому сплаві Ti-6Al-4V в електролітах різного складу, встановлено (рис. 3), що за додавання до електроліту 1 g/l кальцію гідроксилапатиту (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) розмір пор та їх кількість у сформованому покритті зростає порівняно з випадком без нього. Водночас ПЕО в електроліті без кальцію гідроксилапатиту зумовлює утворення щільного, компактного оксиду через розряди низької інтенсивності. Морфологія поверхні покриттів (рис. 3a, b) свідчить про рівномірний розподіл пор у них.

Зі збільшенням концентрації компонентів електроліту від 5 до 20 g/l та додаванням діатоміту (20 g/l) покриття, синтезоване на титановому сплаві Ti-6Al-4V за I_a/I_c = 5/5 A/dm² (тривалість синтезу t = 30 min), характеризується розвинені-

шою поверхнею, а саме: вищою шорсткістю (див. рис. 1с і таблицю) та порува-
тістю (рис. 3с).

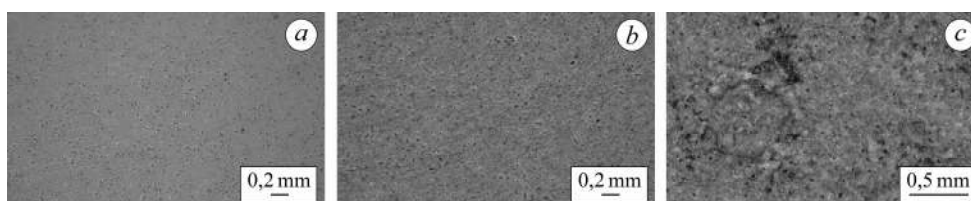


Рис. 3. Поверхня покриттів, синтезованих ПЕО на титановому сплаві Ti-6Al-4V за $I_a/I_c = 5/5 \text{ A/dm}^2$ в електроліті складу (g/l): 5 KOH + 5 Na₂O(SiO₂)_n + 5 Ca(OH)₂ + 5 Na₆P₆O₁₈ + 5 Na₄P₂O₇ (a), з додаванням 1 g/l Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (b) і складу (g/l): 20 KOH + 20 Na₂O(SiO₂)_n + 20 Ca(OH)₂ + 20 Na₄P₂O₇ + 20 Na₆P₆O₁₈ + 20 діатоміту (c) тривалістю $t = 20$ (a, b) і 30 min (c).

Fig. 3. Surface of coatings synthesized by PEO on Ti-6Al-4V titanium alloy at $I_a/I_c = 5/5 \text{ A/dm}^2$ in electrolyte of composition (g/l): 5 KOH + 5 Na₂O(SiO₂)_n + 5 Ca(OH)₂ + 5 Na₆P₆O₁₈ + 5 Na₄P₂O₇ (a), with addition of 1 g/l Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (b) and of composition (g/l): 20 KOH + 20 Na₂O(SiO₂)_n + 20 Ca(OH)₂ + 20 Na₄P₂O₇ + 20 Na₆P₆O₁₈ + 20 diatomite (c) with a duration $t = 20$ (a, b) and 30 min (c).

Згідно з отриманими результатами, додавання у робочий електроліт діатоміту призводить до утворення високопоруватої поверхні, яка містить дещо меншу кількість відкритих пор (різниця 0,08%), однак, її водопоглинання становить 1,21%, що в 1,9 раза більше порівняно з покриттями, які синтезовані в електроліті без діатоміту (рис. 4).

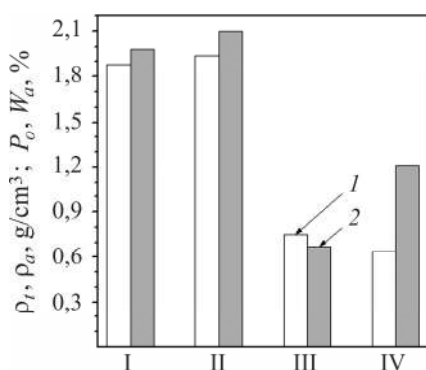


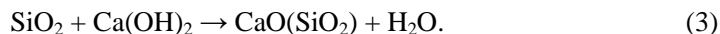
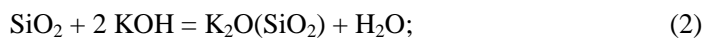
Рис. 4. Істинна ρ_t (I) та середня ρ_a (II) густина, поруватість P_o (III) та водопоглинання W_v (IV) покриттів, синтезованих ПЕО за $I_a/I_c = 10/10 \text{ A/dm}^2$ на титановому сплаві Ti-6Al-4V в електролітах складу (g/l): I – 0,5 KOH + 0,5 Na₂O(SiO₂)_n + 0,5 Ca(OH)₂ + 0,5 Na₄P₂O₇ + 0,5 Na₆P₆O₁₈; 2 – 20 KOH + 20 Na₂O(SiO₂)_n + 20 Ca(OH)₂ + 20 Na₄P₂O₇ + 20 Na₆P₆O₁₈ + 20 діатоміту.

Fig. 4. True ρ_t (I) and average ρ_a (II) density, porosity P_o (III) and water absorption W_v (IV) of coatings synthesized by PEO at $I_a/I_c = 10/10 \text{ A/dm}^2$ on Ti-6Al-4V titanium alloy in electrolyte of composition (g/l):

I – 0.5 KOH + 0.5 Na₂O(SiO₂)_n + 0.5 Ca(OH)₂ + 0.5 Na₄P₂O₇ + 0.5 Na₆P₆O₁₈;
2 – 20 KOH + 20 Na₂O(SiO₂)_n + 20 Ca(OH)₂ + 20 Na₄P₂O₇ + 20 Na₆P₆O₁₈ + 20 diatomite.

Крім того, додавання діатоміту до електроліту стабілізує синтез: напруга незначно змінюється упродовж всього ПЕО. Зокрема, початкова напруга синтезу покриття в електроліті складу (g/l) 20 KOH + 20 Na₂O(SiO₂)_n + 20 Ca(OH)₂ + 20 Na₄P₂O₇ + 20 Na₆P₆O₁₈ + 20 діатоміту за $I_a/I_c = 10/10 \text{ A/dm}^2$ становила 90 V, синтез відбувався без стрибкоподібного її зростання на аноді в перші хвилини ПЕО, що здебільшого спостерігали в області пробою діелектричної оксидної плівки [1, 8], а після 10 min зафіксували зниження напруги до 70 V, яка була стабільною впродовж подальших 20 min. Це, очевидно, пов'язано з підвищенням провідності електроліту через збільшення вмісту силікатів у розчині за додавання

діатоміту (SiO_2). Зокрема, в результаті можливого перебігу реакції нейтралізації у водному лужному електроліті, що містить KOH та $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюються калію і кальцію силікати:



ВИСНОВКИ

Досліджено морфологію та поруватість синтезованих ПЕО покриттів на титановому сплаві Ti-6Al-4V у лужному електроліті на основі калію та кальцію гідроксидів, натрію силікату, пірофосфату та гексаметофосфату за концентрацій 0,5; 5; 20 g/l та з додаванням кальцію гідроксилапатиту (1 g/l) та діатоміту (20 g/l). Виявлено, що в результаті ПЕО в електроліті за додавання кальцію гідроксилапатиту формується покриття з вищою поруватістю (більшим розміром пор та їх кількістю), ніж без нього. Зі зростанням співвідношення густин струмів від 5/5 до 10/10 A/dm^2 в електроліті без діатоміту шорсткість покриття підвищується в ~ 3 –4 рази. Діатоміт в електроліті сприяє підвищенню шорсткості покриття в $\sim 3,9$ –4,5 раз за співвідношення густин струмів 5/5 A/dm^2 , а його збільшення до 10/10 A/dm^2 підвищує реакційну здатність частинок діатоміту в покритті, внаслідок чого шорсткість поверхні зменшується на $\sim 70\%$. На шорсткість покриттів впливає також тривалість синтезу: внаслідок її збільшення від 30 до 60 min за 10/10 A/dm^2 у середовищі з діатомітом шорсткість покриття зростає у $\sim 6,8$ –7,3 раз. Зі збільшенням концентрації компонентів електроліту від 5 до 20 g/l та додаванням діатоміту (20 g/l) покриття, синтезоване на титановому сплаві Ti-6Al-4V , характеризується вищою поруватістю (в 1,9 раз) порівняно з покриттями, синтезованими в електроліті без діатоміту. У присутності діатоміту напруга на аноді після перших 10 min стабілізується і залишається незмінною до закінчення ПЕО, що, очевидно, пов'язано з підвищенням провідності електроліту через збільшення вмісту силікатів.

1. Klapkiv M. D., Povstyana N. Yu., and Nykyforchyn H. M. Production of conversion oxide-ceramic coatings on zirconium and titanium alloys // *Materials Science*. – 2006. – **42**, № 2. – P. 277–286. DOI: 10.1007/s11003-006-0081-x
2. *Properties of ceramic oxide coatings on magnesium and titanium alloys synthesized in electrolytic plasma* / N. Y. Imbirovich, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, O. Y. Povstyanoi // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2015. – **54**, № 1–2, A007. – P. 47–52. DOI: 10.1007/s11106-015-9678-7
3. *Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding* / O. A. Galvis, D. Quintero, J. G. Castaño, H. Liu, G. E. Thompson, P. Skeldon, and F. Echeverría // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – **269**. – P. 238–249. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.036
4. *Spark anodizing of β -Ti alloy for wear-resistant coating* / H. Habazaki, T. Onodera, K. Fukushima, H. Konno, and K. Toyotake // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – **201**, № 21. – P. 8730–8737. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.041
5. *Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids* / S. Stojadinović, R. Vasilčić, M. Petković, and Lj. Zeković // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – **206**, № 2–3. – P. 575–581. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.090
6. *Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-4 formed in different electrolytes with AC current regime* / Y. Cheng, E. Matykina, P. Skeldon, and G. Thompson // *Electrochim. Acta.* – 2011. – **56**, № 24. – P. 8467–8476. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.034
7. *Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II* / M. Shokouhfar, C. Dehgha-

- nian, M. Montazeri, A. Baradaran // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – **258**, № 7. – P. 2416–2423. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.064
8. Aliasghari S., Skeldon P., and Thompson G. E. Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – **316**. – P. 463–476. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.037
 9. *Insights* into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition / X. Lu, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer // *Corr. Sci.* – 2015. – **101**. – P. 201–207. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.016
 10. Student M. M. and Pohrelyuk I. M. Modification of the surfaces of aluminum and titanium alloys aimed at the improvement of their wear resistance and tribological characteristics // *Materials Science.* – 2021. – **57**, № 3. – P. 377–386. DOI: 10.1007/s11003-021-00552-z
 11. Tkachuk O. V., Proskurnyak R. V., and Holovchuk M. Y. Morphology of hydroxyapatite coatings formed on VT1-0 titanium as a result of combined treatment // *Materials Science.* – 2022. – **58**, № 1. – P. 75–79. DOI: 10.1007/s11003-022-00633-7
 12. *Морфологія та корозійні властивості гідроксиапатитного покриття, сформованого на титановому сплаві VT6* / I. M. Погрелюк, О. В. Ткачук, Р. В. Проскурняк, О. В. Кузнецов, Я. М. Гнілицький // *Фіз.-хім. мех. матеріалів.* – 2022. – **58**, № 6. – С. 89–95.
 13. *Control* of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy / D. Quintero, O. Galvis, J. A. Calderón, M. A. Gómez, J. G. Castaño, F. Echeverría, and H. Habazaki // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – **283**. – P. 210–222. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.052
 14. *Surface* modification of titanium and its alloys for the enhancement of osseointegration in orthopaedics / A. A. John, S. K. Jaganathan, E. Supriyanto, and A. Manikandan // *Corr. Sci.* – 2016. – **111**, № 6. – P. 1003–1015. DOI: 10.18520/CS/V111/I6/1003-1015
 15. *Biofunctional* surfaces by plasma electrolytic oxidation on titanium biomedical alloys / S. A. Yavari, B. S. Necula, L. E. Fratila-Apachitei, J. Duszczuk, and I. Apachitei // *Surf. Eng.* – 2016. – **32**, № 6. – P. 411–417. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000101
 16. *Influence* of hydrothermal treatment on the surface characteristics and electrochemical behavior of Ti-6Al-4V bio-functionalized through plasma electrolytic oxidation / M. Fazel, H. R. Salimijazi, M. Shamanian, I. Apachitei, and A. A. Zadpoor // *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – **374**. – P. 222–231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.088
 17. *Graphene* oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance / A. Mazinani, M. J. Nine, R. Chiesa, G. Candiani, P. Tarsini, T. T. Tung, and D. Losic // *Mater. Des.* – 2021. – **200**. – Article number 109443. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109443
 18. *Pohrelyuk I. M., Tkachuk O. V., and Proskurnyak R. V.* Corrosion resistance of the Ti-6Al-4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9 % NaCl // *J. Frict. Wear.* – 2011. – **63**, № 6. – P. 35–40. DOI: 10.1007/s11837-011-0090-6
 19. *Investigation* of the corrosion resistance of porous permeable materials with protective coatings / O. Povstyanoy, N. Imbirovych, V. Posuvailo, O. Zabolotnyi, and T. Artyukh // *Lecture Notes in Mechanical Engineering.* – Cham: Springer, 2023. – P. 306–316. DOI: 10.1007/978-3-031-16651-8_29
 20. *Bone* regeneration performance of surface-treated porous titanium / S. A. Yavari, Y. van der Stok, Y. C. Chai, R. Wauthle, Z. T. Birgani, P. Habibovic, M. Mulier, J. Schrooten, H. Wejnans, and A. A. Zadpoor // *Biomaterials.* – 2014. – **35**, № 24. – P. 6172–6181. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.04.054
 21. *Titanium* matrix composites reinforced with biogenic filler / I. Zglobicka., R. Zybala, K. Kaszyca, R. Molak, M. Wiczorek, K. Recko, B. Fiedoruk, and K. J. Kurzydowski // *Sci. Rep.* – 2022. – **12**. – Article number 8700. DOI: 10.1038/s41598-022-12855-5
 22. *Qi W. H. and Wang M. P.* Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – **88**, № 2–3. – P. 280–284. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.04.026

Одержано 10.04.2023