



Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Медичний інститут



**5067 Методичні рекомендації**  
з курсу «Сучасні європейські тенденції  
в галузі біомедичної вищої освіти: біонаноматеріали»  
для студентів, аспірантів та інших здобувачів вищої освіти  
всіх спеціальностей  
денної форми навчання

**Розділ «Методи модифікації металевих поверхонь»**



Суми  
Сумський державний університет  
2021



With the support of the  
Erasmus+ Programme  
of the European Union



Erasmus+  
Jean Monnet Modules

Методичні рекомендації з курсу «Сучасні європейські тенденції в галузі біомедичної вищої освіти: біонаноматеріали». Розділ «Методи модифікації металевих поверхонь» / укладач О. М. Олешко. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – 67 с.

Кафедра громадського здоров'я МІ СумДУ



With the support of the  
Erasmus+ Programme  
of the European Union



Erasmus+  
Jean Monnet Modules

## ЗМІСТ

	С.
1 Методи модифікації металевих поверхонь.....	4
1.1 Методи сухого осадження.....	4
1.2 Методи електролітної модифікації.....	6
2 Наукові принципи плазмової електрооксидзації.....	10
2.1 Механізм виникнення мікророзрядів.....	10
2.2 Вивільнення газу.....	11
2.3 Катодні розряди.....	14
2.4 Явище гальванолюмінесценції.....	15
2.5 Температура плазми.....	17
2.6 Електрофорез.....	21
2.7 Споживання енергії.....	22
3 Розвиток мікроструктур неорганічного шару.....	25
3.1 Мікродефект.....	25
3.1.1 Механізми утворення мікродефекту.....	26
3.1.2 Характеристика мікродефекту.....	29
3.2 Мікроструктурна трансформація, індукована плазмою.....	32
3.2.1 Морфологія поверхні.....	33
3.2.2 Аморфність та кристалічність неорганічного шару.....	38
3.3 Фазовий перехід.....	40
3.3.1 Фазовий перехід неорганічного шару Mg-сплаву.....	41
3.3.2 Фазовий перехід неорганічного шару Al-сплаву.....	45
3.3.3 Фазовий перехід неорганічного шару Ti-сплаву.....	48
3.4 Роль неорганічних частинок.....	51
3.4.1 Роль оксиду металу.....	53
3.4.2 Роль частинок вуглецю.....	57
3.4.3 Роль інших частинок.....	58
Список використаної літератури.....	61



# 1 МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

Виділяють два основні типи методів модифікації металевих поверхонь: методи сухого покриття, що охоплюють усі типи осадження пари, і методи мокрого покриття, що охоплюють усі типи методів анодування.

## 1.1 Методи сухого осадження

Фізичне осадження паром (ФОП) та хімічне осадження паром (ХОП) є видами методу осадження паром, що вміщує методи розпилення й осадження атомного шару. ФОП – це оброблення сухої поверхні, за якого тверді матеріали як попередники переходять у парову фазу за повного вакууму, з подальшою її конденсацією, утворюючи тверду та щільну плівку. Найпоширенішим процесом ФОП є розпилення, за якого експериментальна поверхня бомбардується плазмою аргону або азоту, вибухає і врешті-решт осідає на підкладці, утворюючи тонкий шар. Товщина шару за такого методу модифікації може досягати ~ 0,05 мм, що розвивається за допомогою механічного блокування [1].

З іншого боку, ХОП, використовуючи газоподібні фракції замість твердих матеріалів, реагують у паровій фазі, утворюючи тонкий шар. Цей процес забезпечується виключно за рахунок температурної складової, але реакції в комбінації з дією світла та плазми є більш ефективними. Морфологію поверхні, орієнтацію та особливості структур, а також товщину і склад новоствореної плівки можна коригувати, змінюючи параметри режиму чи експозиції, такі як тиск, температура, швидкість газового потоку, склад твердих частинок та відстань до основи експериментальної поверхні. Однак у разі використання ХОП кінцевий результат може бути нестабільним, що пов'язано зі швидкістю реакцій, у процесі осадження. З іншого боку, метод осадження атомного шару (ОАШ) забезпечує більш рівномірне покриття, причому можна контролювати як морфологію, так і склад



експериментальної поверхні [9]. ОАШ в поєднанні з ХОП дещо відрізняються за процесом осадження. Адже ОАШ не може бути реалізованим у газовій фазі, як наслідок уводиться в реактор послідовно шляхом продування газом  $N_2$  або  $Ar$ . Така стратегія дозволяє саморегульовальне осадження, що призводить до зростання експериментального шару з одно- до багатокомпонентних матеріалів із значним співвідношенням складових. Склад модифікованої поверхні контролюється варіюванням відносної кількості циклів кожного процесу ОАШ в послідовності осадження. Дві основні групи елементів доступні під час хімічного осадження паром: неорганічні сполуки в елементарній формі та галогеніди металів; а також органічні метали в алкідах, алкоксидах, амідах та амідинатах. За умов використання елементарних частинок отриманий шар, що осідає, може бути збагачений домішками, в цьому разі вибір дещо обмежений для деяких матеріалів. Використання галогенідів металів, що є досить реактивними, призведе до більш швидкого осадження на додаток до широкого діапазону температур. Водночас побічні реакції можуть впливати на чистоту осадженого шару. Застосування металів, які містять алкільні та алкоксидні функціональні групи, є досить специфічним, адже ці групи є дуже активними, а також обмеженими через розкладання за високої та середньої температур відповідно [2, 3].

Низка дослідницьких груп повідомляла про осадження керамічних частинок на поверхні металевих клапанів ( $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ). Наприклад, осадження гідроксіпатиту за допомогою використання методу фізичного осадження парою істотно змінює біоактивність функціональної поверхні [2]. З іншого боку, осадження  $TiN$  на  $Al$  за умов використання ФОП спричиняє зміни фізико-хімічних властивостей поверхні  $Al$ , що також призводить до поліпшення міцності сполук  $Al$  до  $Al$  [4]. В іншому випадку осадження  $SiO_x$  на поверхні магнієвих зразків за допомогою хімічного осадження паром приводить до появи тонких плівок, що містять мікроструктури без явних мікрodefektів. Результати поверхневого аналізу показали, що міжфазні поверхні



складаються з дво- або багат шарових плівок, де поверхневий шар містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  і  $\text{Mg}$ , тоді як внутрішні – містять  $\text{Mg}$  та суміш  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [5].

Хоча доступні різні вищезазначені стратегії нанесення керамічних частинок та оксидів металів із досить високими значеннями температурного режиму, але вони не придатні для ряду металів. Наприклад для  $\text{Al}$  чи  $\text{Mg}$ , що мають відносно низькі температури плавлення. Крім того, основними недоліками таких методів є незначна товщина покриття та слабовиражені його адгезивні властивості. На шляху перспективи промислового використання цих методів модифікації з'являються такі недоліки: складне оброблення, трудомістка методика, а також висока вартість реагентів та обладнання. Тому розроблення інноваційних методик модифікації металевих поверхонь є досить актуальним питанням сьогодення.

## 1.2 Методи електролітної модифікації

Широкий спектр методів сухого осадження покриттів, створених для нанесення оксидів металів на металеві поверхні, активується лише за високих температур та умов абсолютного вакууму. Тому вони не є абсолютно допустимими для низки металів, особливо тих, що мають відносно низькі температури плавлення. Крім того, хоча методи сухого нанесення й можуть утворювати тонку і контрольовану плівку з менш помітними мікродефектами, ці методи вважають неефективними для промислового виробництва з огляду на кілька основних вищезазначених недоліків [2]. Тому кілька методів вологого осадження, включаючи золь-гель – покриття, покриття з хімічним перетворенням, покриття на металевій основі та анодування, стали ефективним варіантом створення товстого захисного шару на різні металеві поверхні [6]. Серед яких анодування – простий метод на електрохімічній основі, який успішно застосовують у комерційних цілях для захисту поверхонь таких металів, як  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  та  $\text{Ti}$ , особливо в кислотних



електролітах (наприклад, сірчаному, шавлевому, фосфорному, хромовому тощо) [7]. Звичайне анодування проводять за напруги в 20–80 В, тоді як жорстке анодування працює за більш високої напруги до ~ 120 В. Низка дослідників повідомляє, що внаслідок анодування за значної напруги електричного струму збільшуються товщина і твердість покриття [4]. Проте обидва різновиди анодування все ще мають кілька недоліків, пов'язаних з екологічною чистотою електроліту, повільною швидкістю осадження та істотними вимогами до попереднього оброблення модифікованих поверхонь [8]. Таким чином, низка досліджень була присвячена розробленню складного методу на основі простого анодування з метою створення неорганічного шару на поверхні металів та їх сплавів в екологічно безпечному електроліті, а саме метод плазмової електрооксидації (ПЕО) [9]. Процес ПЕО як похідне від анодування, відбувається за значних показників напруги електричного струму (потенціалів електричного поля), причому вже існуюча пасивно створена оксидна плівка на експериментальній поверхні навряд чи витримає сильне електричне поле, отже, відбувається діелектричний пробій із супроводжувальним явищем іскроутворення над модифікованою поверхнею [5]. Для зручності розуміння основні відмінності щодо загальних характеристик обох методів наведені в таблиці 1. Отже, формування покриття під час простого анодування зумовлене лише електрохімічними реакціями, тоді як створення модифікованого шару під час ПЕО включає електрохімічні реакції, що супроводжуються процесами плазмового розряду. Необхідно зазначити, що ці процеси відбуваються одночасно на межі метал – електроліт. Дійсно, плазмові розряди є основною рушійною силою зростання новоствореного оксидного шару [3]. Процеси плазмової електрооксидації забезпечують місцеву інжекцію енергії через безліч перехідних розрядів, здатних розплавити основу та вже існуючий шар експериментальної поверхні, що дозволяє реконструювати неорганічний шар на всій його товщині [9]. Тому для виготовлення оксидних чи товстих керамічно-оксидних



шарів за допомогою ПЕО необхідний лише досить короткотривалий процес плазмової електроокисації.

Таблиця 1 – Загальне порівняння умов оброблення та властивостей покриття після звичайного анодування та ПЕО – оброблення металевих поверхонь

Стан / характеристика	Складовка	Звичайне анодування	Жорстке анодування	ПЕО
Основний параметр	Електроліт. Напряга струму. Щільність струму. Експозиція. Попередня оброблення	Сірчана, хромова, азотна кислоти тощо (рН < 5). Низька (10–50 В). Низька (5–30 мА/см <sup>2</sup> ). Помірна (10–60 хв). Критична	Помірна (20–120 В). Тривала (30–120 хв). Критична	Лужна (рН > 10). Надмірна ( $\geq 120$ В). Високий (50–200 мА/см <sup>2</sup> ). Короткий (< 10 хв). Незначна
Покриття	Товщина шару. Темп зростання. Мікроструктура. Адгезія. Мікротвердість	Тонкий. Низький. Аморфний. Високий. Низький	Товстий. Низький. Аморфний. Помірний. Помірний	Керований. Високий. Поліморфний. Кристалічний. Високий. Порівняно високий



Крім того, процес ПЕО дозволяє створювати неорганічний шар, що буде складатися не лише з оксидної основи, й із компонентів, що містяться в електроліті [10].

Попередні експерименти, описані в працях різних науковців [10, 12], показали, що неорганічний шар, утворений на сплаві алюмінію (Al 5052) за допомогою плазмової електрооксидації, мав значно вищий модуль пружності та значення твердості, ніж під час анодування та містив тверді кристалічні фази. Більше того, завдяки частковому використанню металевої підкладки під час процесу ПЕО досягається відмінна адгезія між поверхнями покриття – підкладка [8]. Отже, ПЕО має декілька переваг порівняно з анодуванням та іншими методами електроосадження, такими як просте одноетапне оброблення, порівняно низька собівартість процесу, точність коригування результату стосовно морфології поверхні та складу новоствореного шару [9].



## 2 НАУКОВІ ПРИНЦИПИ ПЛАЗМОВОЇ ЕЛЕКТРООКСИДАЦІЇ

### 2.1 Механізм виникнення мікророзрядів

З метою досягнення найкращих показників новоствореного покриття з точки зору електрохімічних, біоактивних та механічних властивостей необхідне не лише глибоке розуміння процесів оксидації, а чітке виконання низки вимог. Зазвичай безперервний рух мікророзряду, що супроводжується виділенням газу, відбувається на поверхні основи (металу) під час подання високої напруги електричного струму у відповідному електроліті, тобто є попередником процесу утворення оксидного шару на модифікованій поверхні. Отже, необхідно розглянути два механізми, пов'язані з мікророзрядом та утворенням покриття. Для характеристики механізмів виникнення мікророзряду було запропоновано декілька моделей. Першу назвали діелектричною моделлю [2]. Згідно з цією моделлю мікророзряд виникав як локальний лавиноподібний пробій оксидного шару, що діє як ізолятор. Однак у працях інших учених [4, 7] доведено, що поява мікророзрядів у вигляді лавинного ефекту залежить від складу електроліту. Поляризаційна напруга повинна прямо залежати від товщини оксидного шару, щоб підтримувати достатнє електричне поле, необхідне для індукції діелектричного пробоя оксидного шару. Однак збільшення показників напруги повільнішає після початкового пробоя діелектрика, що не було інтерпретовано в цій моделі. Наступна модель, яка називається моделлю електролізу з контактним тліючим розрядом, передбачає, що вільні електрони, які генеруються з електроліту, мають тенденцію до інжекції в газову оболонку, що утворюється на межі поділу між неорганічним шаром та електролітом [10]. Отже, тліючий розряд може запалюватися в газоподібних середовищах ( $H_2$  та  $O_2$ ), що призводить до плавлення підстиляного оксидного шару. Третя модель, яку називають моделлю розряду в порах, передбачає, що



мікророзряд генерувався розрядом газу на межі поверхня – електроліт або в мікропорах, представлених у шарі основи, тобто передбачається початок індукції діелектричного бар'єрного шару за рахунок пробоеів на дні мікропор [11]. Ця модель була підтверджена результатами оптичної емісійної спектроскопії (ОЕС) [12].

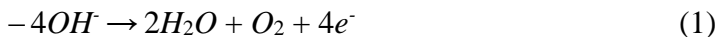
Незважаючи на те, що ріст неорганічного шару, отриманого за допомогою ПЕО, у більшості попередніх досліджень виражалося, як різкий викид розплавленого матеріалу, спричинений локальним діелектричним пробоеом оксидного шару, потрібно дати більше пояснень щодо механізму утворення ПЕО – покриття [13]. З цією метою процес утворення шару окису алюмінію на поверхні чистого Al контролювався механізмом іонної міграції. Це означає, що в результаті процесу ПЕО не відбувається осадження розплавленого матеріалу. Отже, можна зробити висновок, що механізми, пов'язані з появою неорганічного шару під час процесу ПЕО, до певної міри до цього часу не зрозумілі, а запропоновані моделі є лише теоріями для розуміння механізмів утворення мікророзрядів.

## 2.2 Вивільнення газу

Бульбашки газу, що утворюються під час плазмової електрооксидації, відіграють вирішальну роль у формуванні покриття, оскільки вони є попередниками місць розпаду для запалення плазмових розрядів. Однак склад газу, що виділився під час ПЕО, все ще є предметом значних дискусій. Наприклад, деякі науковці дослідницьких груп повідомляють, що більшість газу, що виділяється під час ПЕО, є киснем [6], тоді як інші науковці наводять аргументи про утворення на аноді значних кількостей водню [8]. Більше того, вважається, що бульбашки, утворювані після ініціювання плазмових розрядів, можуть містити багато водяної пари. Однак водяна пара в бульбашках швидко конденсується в прохолодному електроліті після гасіння плазмових розрядів. Таким чином, зібрані гази містять незначну



кількість водяної пари [5]. Проведені роботи щодо дослідження газу, який виділяється під час ПЕО, показали, що обсяг анодного газу, зібраного в умовах плазмових розрядів, був значно вищим за очікуваний обсяг, розрахований за законом Фарадея. І, як наслідок, це явище було назване аномальним виділенням газу [9]. Можна розглядати внесок плазмових розрядів у виділення газу як альтернативну теорію. Ймовірно, це відбувається в результаті термічного розкладання молекул води до водню й кисню. На склад та об'єм газу, що виділяється під час ПЕО, впливають кілька факторів, пов'язаних із параметрами електричного струму та складом електроліту. Існує думка, що анодний газ, який виділюється під час оброблення ПЕО алюмінію в лужних розчинах, здебільшого складається з кисню (> 93–95 %) з незначними обсягами водню (~ 2–3 %) [14]. Також були виявлені сліди азоту та води. Кисень як газ походить від окиснення іонів  $\text{OH}^-$  або води (на початкових стадіях ПЕО) та розкладання води (на пізніх стадіях відповідно) (рівняння (1) та (2)):



Крім того, було встановлено, що обсяги газоподібних продуктів, що виробляються під час ПЕО, мають тенденцію до значного збільшення із зростанням прикладеної щільності струму. Одночасно зі збільшенням кількості  $\text{KOH}$  в електроліті різко зменшується об'єм виділених газів. Більший об'єм газоподібних продуктів порівнянно з очікуваним рівнянням Фарадея пояснюється радіолізом електролітів та термічним розкладанням молекул води після колапсу плазмових розрядів [6]. Основна причина аномального виділення газів зумовлена радіолітичним ефектом плазмових розрядів на електроліт. Однак пізніше описане аномальне виділення газу переважно завдяки перекисному окисненню, внаслідок взаємодії іонів  $\text{OH}^-$  та радикалів на межі електроліту, що призводить до утворення одного моля газоподібного кисню та одного протона [3]. Є



припущення, що безпосереднє термічне розкладання води в розвантажувальних каналах буде основною причиною аномального виділення газу [7]. Це пов'язано з тим, що висока щільність струму, яка за оцінками, становить  $\sim 10^4$  А/см<sup>2</sup> у розрядному каналі, призведе до термічного розкладання води та внутрішньої частини оксидного шару, що спричинить аномальне виділення газу.

Відомо, що анодна газова суміш складається в основному з водню та кисню, але на пізніх стадіях процесу ПЕО водень наявний у значно вищому відсотку, ніж кисень [8]. Анодні реакції та виділення їх газоподібних продуктів є результатом як електрохімічного, так і термохімічного процесів плазмової електроокисації. Вчені виявили, що за мінімальної щільності струму 3 А/дм<sup>2</sup> ефективність перетворення Al на його оксид (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) близька до 100 % щодо отриманої кількості газоподібного водню. Але зі збільшенням щільності струму ефективність зростання оксиду зменшується, а пористість зростає. Отже, кількість виділення водню буде збільшуватися, індуюючи надзвичайно пористе покриття. У біполярному режимі катодний імпульс сприяє виділенню водню внаслідок зменшення води, а не за допомогою термохімічного перетворення, таким чином покращуючи ефективність, зменшуючи пористість та ерозію. Отже, вищий ступінь термохімічного перетворення є причиною більшої ерозії, вищої розчинності. Отже, більшої пористості, яку можна контролювати, зменшуючи щільність струму (в режимі постійного струму), збільшуючи частоту (імпульсний режим), в такий спосіб мінімізуючи тривалість імпульсу для його приведення до близького існування розряду або за допомогою індукції негативного катодного імпульсу, який сприятиме виділенню водню в наслідок розкладання молекули води, а не за допомогою термохімічного перетворення.

Вивчення впливу електролітного складу на швидкість виділення газу під час ПЕО – оброблення вуглецевої сталі дало такі результати. Було використано три розчини електролітів, а саме 2 г/л NaAlO<sub>2</sub>, 8 г/л NaAlO<sub>2</sub> та 8 г/л NaAlO<sub>2</sub> + 2 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,



тоді як щільність струму та робочий цикл були зафіксовані 160 мА/см<sup>2</sup> та 5 % відповідно. Установлено, що середня швидкість виділення газу становить 0,01, 0,03 і 0,31 см<sup>3</sup>/с для 2 г/л NaAlO<sub>2</sub>, 8 г/л NaAlO<sub>2</sub> та 8 г/л NaAlO<sub>2</sub> + 2 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> відповідно. Менша кількість газу у разі алюмінатних електролітів пояснюється тим, що плазмові розряди в цих електролітах не з'являються. Це дає можливість припустити, що більшість газів утворюються електрохімічним шляхом. На відміну від цього більший об'єм газу, який спостерігається у випадку 8 г/л NaAlO<sub>2</sub> + 2 г/л NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, пояснюється високою температурою плазми, яка може спричинити термічне розкладання води, що призводить до аномального виділення газу [5]. Хоча багато досліджень мали на меті проаналізувати газоподібні продукти, що виділяються під час ПЕО, точне вимірювання складу газу було б необхідним для встановлення джерела надмірного виходу газу.

## 2.3 Катодні розряди

Нещодавні дослідження показали, що за певних умов розряди можуть спостерігатися впродовж катодної фази циклу, хоча до цього часу не вдалося пояснити механізми, які відповідають за виникнення таких розрядів. Проте в недавніх працях були обговорені основні фактори, що спричиняють появу таких розрядів [15]. Питання утворення катодних розрядів та звичайних анодних розрядів, умов, що можуть призвести до цих процесів, а також їх вплив на характеристики покриття залишаються актуальною тематикою для вивчення.

Згідно з одержаними даними катодні розряди можна спостерігати, застосовуючи біполярний режим струму з частотою 100 Гц під час оброблення ПЕО магнієвого сплаву в розчині NH<sub>4</sub>F [14]. Було встановлено, що катодні розряди зазвичай різко виникають, коли струм проходить від анодного до катодного полюса. Оскільки іони F<sup>-</sup> мають тенденцію накопичуватися на межі поділу метал / ізолятор, а катіони NH<sub>4</sub><sup>+</sup> схильні до накопичення на межі поділу шар – електроліт, діелектричний



пробій шару залежатиме від електричного поля в керамічному покритті та від накопичених зарядів із кожного боку шару. В результаті поява катодних розрядів пов'язана з послідовним накопиченням іонів  $F^-$  та пробоям. В іншому дослідженні запропоновано теорію виникнення механізмів катодного пробоя, пов'язаного з ПЕО – обробленням сплаву Mg в електроліті  $NH_4F$  у режимі біполярного струму [11]. У разі анодного зміщення зразок, оброблений у розчині електроліту, одночасно кородував та окиснювався, що призвело до утворення тонкого оксидного шару, який в основному складався з  $MgO$  та  $MgF_2$ . Однак у разі застосування катодного зміщення електричні заряди накопичуються з обох боків утвореного діелектричного шару, що локально збільшує електричне поле. Коли місцеве значення електричного поля досягає поля пробоя, відбувається діелектричний пробій, і виникають катодні розряди. Таким чином, велика кількість зарядів, накопичених навколо місць пробоя, має тенденцію проходити в ділянках структурних дефектів модифікованої поверхні. Отже, швидка евакуація зарядів може зупинити процеси анодування до завершення катодного періоду. Тобто використання  $NH_4F$  як електроліту під час модифікації Mg в біполярних умовах може привести до повноцінного створення оксидного діелектричного шару лише за наявності абсолютно гладкої поверхні.

## 2.4 Явище гальванолюмінесценції

Гальванолюмінесценція (ГЛ), також відома як електролюмінесценція, належить до електромагнітного випромінювання, переважно у видимому діапазоні, під час анодування або ПЕО – оброблення металів у відповідному розчині електроліту [6]. Хоча ГЛ вперше помітили і найбільш вичерпно досліджували на Al [11], подібне випромінювання світла спостерігали під час ПЕО – оброблення Mg [16], Ti [8], Zr [5] і танталу (Ta) [15] тощо.



Було вивчено залежність ГЛ від попереднього оброблення поверхні Al-підкладки, а також типу електроліту, застосованого під час плазмової електроокисації [9]. ПЕО-процес проводили або в неорганічному електроліті, що складається з 0,1 М борної кислоти і 0,005 М бури, або в органічному електроліті з 0,1 М тартратом амонію. Перед ПЕО поверхню алюмінієвих зразків готували трьома різними методами: знежирювали в ацетоні, хімічно очищали в змішаному розчині  $\text{CrO}_3$  чи забезпечували так званий процес «кислотного травлення» в розчині  $\text{H}_3\text{PO}_4$  впродовж 600 с за температури 353 К і електрополірували 240 с у хлорній кислоті та розчині етанолу за температури 283 К. Вимірювання ГЛ в умовах використання плазмової електроокисації проводили за допомогою системи спектрографа, здатної вимірювати інтенсивність слабого світла в діапазоні довжин хвиль від 390 нм до 720 нм. Результати засвідчили, що знежирені зразки демонстрували найсильнішу інтенсивність ГЛ, тоді як ГЛ була нижчою і майже нульовою для хімічно очищених та електрополірованих зразків відповідно. Такі результати пояснювали наявністю вад, що виявлялися тріщинами, борознами чи домішками в оксидному шарі, який є джерелом гальванолюмінесценції. Крім того, кілька спектральних піків, пов'язаних із переходом електронів в атомах Al, O, H та Na, спостерігали в діапазоні 390–720 нм спектрів ГЛ в умовах пробою. Однак такі піки також спостерігалися, коли оброблення ПЕО проводили в електроліті тартрату амонію. Автори зазначали, що повинен бути взаємозв'язок між гальванолюмінесценцією нижче від пробою та іскрою плазми, яка виникала вище від напруги пробою.

Явище гальванолюмінесценції під час процесу плазмової електроокисації сплаву AZ31 Mg у розчині  $\text{KOH}$  та  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  було досліджено іншою групою дослідників [12]. Оброблення ПЕО проводили в гальваностатичних та потенціостатичних умовах, де використовували фіксовану щільність ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) та напругу (200, 250, 300 і 350 В) електричного струму. Збільшення потенціалу та інтенсивності





люмінесценції з часом покриття класифікували за трьома стадіями. Хоча з I стадії було очевидно, що потенціал лінійно збільшувався з часом унаслідок розвитку оксидного шару як ізолятора на поверхні підкладки, спостерігалася низька інтенсивність гальванолюмінесценції. Під час II стадії потенціал повільно збільшувався з часом, що пов'язано з появою невеликих мікророзрядів через діелектричний пробій оксидного шару. Розмір мікророзрядів зазвичай збільшувався зі збільшенням часу покриття на III стадії, впродовж якої потенціал досягав стабільного значення. У результаті загальна інтенсивність люмінесценції (іскриста люмінесценція та ГЛ) була значно збільшена.

Деякі автори відносять гальванолюмінесценцію до променевої рекомбінації збуджених електронів за наявності дефектів в оксидному шарі [17]. Крім того, вони дійшли висновку, що інтенсивність ГЛ може бути значно збільшеною, якщо ПЕО-оброблення проводити на підкладці з шорсткою поверхнею.

## 2.5 Температура плазми

Унаслідок складної природи розрядного каналу фактична температура під час процесу плазмової електрооксидації в значною мірою змінюється для різних умов [13]. Тому багато досліджень мали на меті розрахувати температуру плазми під покриттям з ПЕО. Вимірювання ОЕС зазвичай використовують для характеристики плазми, а саме детальну інформацію про температуру плазми, електронну густину та склад плазми можна одержати в процесі ПЕО Al [14], Mg [16] і Ti [17].

Для вимірювання температури електронів плазми ( $T_e$ ) під час ПЕО зазвичай використовують відносні інтенсивності спектральних ліній конкретних атомних або іонних видів, беручи до уваги припущення про місцеву теплову рівновагу, яке передбачалося для розрахунку температури плазми під час ПЕО за умови використання режиму постійного струму [5]. На підставі



результатів ОЕС чистого Al, покритого ПЕО, оцінювали  $T_e$  на основі відносної спектральної інтенсивності тих самих атомних або іонних видів [18]. Результати продемонстрували, що на  $T_e$  сильно впливають тип плазмових розрядів, що розвиваються внаслідок застосування різної щільності струму, частота робочого циклу під час процесу плазмової електроокисації. Наприклад, вплив трьох різних щільностей струму, таких як 0,06; 0,1 та 0,15 А/см<sup>2</sup>, на значення  $T_e$  вивчали на підставі результатів ОЕС [6]. Було встановлено, що значення  $T_e$  для зразка, покритого 0,15 А/см<sup>2</sup>, були більшими, ніж аналоги, сформовані за 0,06 і 0,1 А/см<sup>2</sup>. Однак доведено, що оцінка  $T_e$  знаходиться в межах 4 500–10 000 К [15]. На підставі результатів ОЕС було продемонстровано, що параметри електричного струму також впливають на значення  $T_e$ , які перебували в діапазоні 4 000–7 000 та 4 000–5 500 К для покриття, утвореного на чистому Al з однополярним та біполярним поточними режимами відповідно [10].

Застосування ОЕС для вимірювання  $T_e$  під час процесу ПЕО сплаву AJ62 Mg в умовах біполярного струму дозволило одержати такі результати [16]. На початку процесу ПЕО  $T_e$  становило близько 5 500 К, що було пов'язано з високою щільністю розрядів на ранніх стадіях. Потім значення  $T_e$  було знижене до 4 500 К, із подальшим збільшенням до 5 000 К і знову знижене до 4 500 К у разі збільшення часу покриття з 10 до 25 та до 40 хв відповідно. Незважаючи на те, що внаслідок сильного розряду типу В спостерігалася велика кількість близько розміщених температурних сплесків зі значенням  $T_e$  близько 5 800 К, середнє значення  $T_e$  становило приблизно 5 000 К. Використання ОЕС для оцінювання температури електролітів плазми сплаву Al 2024, покритого ПЕО, в умовах біполярного струму дозволило виявити наявність варіації  $T_e$  з часом окиснення [9]. Тобто значення  $T_e$  зазвичай, зростає з 3 500 до 7 200 К через 14,5 хв від початку оброблення ПЕО. Потім температура швидко знижується до 3 500 К протягом 5 хв. Після



20 хв оброблення Те поступово зменшується до  $\sim 3\,000\text{ K}$ , а потім зберігає це значення до кінця оброблення ПЕО.

У попередньому дослідженні Те було визначено для покриттів ПЕО сплаву Mg-Li, отриманих за двох різних частот, 50 і 500 Гц відповідно, де Те зменшується на  $3\,100\text{ K}$  із збільшенням частоти від 50 до 500 Гц, це пояснюється тим, що тривалість одного циклу при 500 Гц була в десять разів меншою, ніж за 50 Гц [19]. Як наслідок, при кожному циклі за 500 Гц може витрачатися менше енергії, що спричинює утворення менш енергійних плазмових розрядів.

Описане детальне дослідження характеристик розрядів [20]. Вчені повідомляють, що скиди зазвичай відбувалися короткочасно чи каскадами (10–5–10–4 с) тривали загалом від 10–3 с до 10–2 с. Результати спектроскопії продемонстрували існування двох окремих областей плазми; зовнішня область за  $\sim 3\,500\text{ K}$  і центральне ядро з більшою щільністю при  $\sim 16\,000 \pm \pm 3\,500\text{ K}$ . Зразки чистого Al обробляли за допомогою ПЕО у вольфраматі або електроліті в умовах постійної щільності струму [5]. Температуру плазми було розраховано на основі спектроскопічних результатів, одержаних методом ОЕС та за графіком Больцмана. Як наслідок, Те зі значеннями  $\sim 38\,300$  та  $\sim 3\,300\text{ K}$  була оцінена за відносної інтенсивності спектральних ліній зразків, оброблених у розчинах лимонної кислоти та вольфрамату відповідно. Подібним чином, використовуючи чистий Ti, покритий ПЕО в силікатному розчині, Те, обчислена за допомогою аналізу ліній Ti, дорівнювала  $\sim 3\,700\text{ K}$  [9]. Відомо, що відносні інтенсивності Cu, Zn та H, отримані за допомогою ОЕС-спектрів латуні, покритої ПЕО в лужно-силікатному розчині, можуть давати значення температури плазми в діапазоні від  $\sim 4\,393\text{ K}$  до  $\sim 6\,911\text{ K}$  [21].

Результати ОЕС-спектроскопії, обговорені вище, означають, що значення температури електронів плазми коливаються від  $\sim 4\,500\text{ K}$  до  $\sim 11\,000\text{ K}$ , з деякими ознаками нижчої температури в периферійній області та вищої



температури в ядрі [8]. Однак через нерівномірний характер розрядів температура електронів у плазмових розрядах не буде ідентичною температурі на поверхні покриття, що безпосередньо впливає на морфологію покриття ПЕО.

З цією метою був запропонований непрямий підхід до оцінювання температури шару покриття під час розряду плазми, враховуючи температуру плавлення та фазовий перехід різних сполук, що входять до неорганічного шару, отриманого за допомогою ПЕО [22]. Досліджували включення наночастинок  $ZrO_2$  та  $TiO_2$  розміром 150–200 нм до розчину лужно-фтористо-пірофосфатного розчину. Мікроструктурні спостереження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) покриттів, отриманих у різних електролітах, чітко продемонстрували, що частинки  $ZrO_2$  помітні в покритті ПЕО, тоді як частинки  $TiO_2$  спостерігаються набагато рідше. Цей результат пояснюється тим, що температура плазми знаходиться в інтервалі між точками плавлення частинок  $TiO_2$  та  $ZrO_2$  (2 098 і 2 897 К відповідно). За цих температур частинки  $TiO_2$  зазнають плавлення та/або перетворення, утворюючи складні оксидні фази, такі як  $Mg_xTi_yO$ . У той самий час оскільки кубічна структура  $ZrO_2$  не спостерігалася в покритті та з'являлася лише за температур вище від 2 643 К, автори припускали, що температура плазми знаходилася в діапазоні 2 116–2 643 К. Для визначення температури плазми, що розвинулася під час ПЕО, додавали моноклональні наночастинки  $ZrO_2$  до електроліту під час оброблення ПЕО чистого Al [16].

Утворення частинок  $ZrO_2$  тетрагональної форми може бути результатом того, що температура під час ПЕО становила щонайменше  $\sim 1\,983$  К. Евтектичною точкою плавлення  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$   $\sim 1\,473$  К плазми, за якої моноклональні частинки  $ZrO_2$  можуть перетворюватися на тетрагональні  $ZrO_2$ . Використання цієї ж процедури дозволило виявити, що температури плазми, що виникає під час оброблення ПЕО сплаву AM50 Mg в лужно-фосфатному електроліті з частинками  $Si_3N_4$  (0,1–0,8 мкм та 1–5 мкм), недостатньо для плавлення  $Si_3N_4$  (2 173 К) [19]. На

підставі вищезазначених досліджень можна зробити висновок, що правильний підбір параметрів плазмової електроокисації, таких як щільність, частота та напруга електричного струму, впливатиме на характер розрядів плазми, що, також позначатиметься на температурі плазми. Іншими словами, контроль або зменшення сильних плазмових розрядів, таких як розряди типу В, матимуть критичний вплив на профілі температури плазми та швидкість ростання неорганічного шару, враховуючи той факт, що розряди типу В призведуть до більш високих температур порівняно з іншими типами, а саме: А, С, D та Е.

## 2.6 Електрофорез

Електрофорез належить до спонтанного руху дисперсних частинок, коли електричне поле проходить через водний електроліт [1]. Зазвичай на рух частинок за допомогою електрофорезу до підкладки під час оброблення ПЕО зазвичай впливають заряд частинок, їх концентрація та розмір [4]. Дзета-потенціал ( $\zeta$ ) вважається ключовим фактором у процесі електрофорезу, внаслідок його ролі у стабілізації частинок у конкретному розчині за допомогою вимірювання інтенсивності відштовхувальної взаємодії між частинками [8]. Що ще важливіше, дзета-потенціал визначатиме напрямок і швидкість частинок під час оброблення ПЕО [17]. Таким чином, виходячи із значення  $\zeta$ , частинки з негативним поверхневим зарядом легко рухатимуться до анода (поверхні підкладки), тоді як позитивно заряджені частинки рухатимуться до катода. Що стосується концентрації частинок, то вона однорідно диспергується в розчині, що є проблемою для промислового застосування. Хоча в більшості попередніх досліджень середній розмір частинок, що входять за допомогою електрофорезу до покриття ПЕО, становив менше ніж 10 мкм, проте, як продемонстрували дослідження, складно включити значну кількість частинок  $\text{TiO}_2$  у внутрішній шар ПЕО-покриття, коли розмір частинок був  $> 1$  мкм [7].



Відомо, що низький вміст частинок  $ZrO_2$  можна виявити у внутрішньому шарі покриття на чистому Mg після додавання частинок  $ZrO_2$  (1,5–3 мкм) до лужно-силікатного електроліту під час плазмової електроокисації [16]. Однак у декількох працях повідомлялося про однорідний розподіл частинок на ПЕО-покриттях [9, 21]. Отже, це питання залишається нез'ясованим і відкритим для дослідження.

## 2.7 Споживання енергії

Хоча плазмова електроокисація і є перспективною технікою для розроблення високоефективних неорганічних шарів, велике споживання енергії та низька ефективність покриття є основними перешкодами для комерційного застосування ПЕО [23]. Споживання енергії пов'язане з кількома явищами, що відбуваються під час ПЕО, такими як фазове перетворення, іонізація плазми, випаровування води та нагрівання електроліту [18]. Для визначення кількості енергії, споживаної під час ПЕО, багато дослідницьких груп проводили аналіз кількості енергії окремих розрядів. Було з'ясовано, що типова енергія розряду становить  $\sim 1$  мДж, а швидкість перетворення між енергією розряду та результируючим об'ємом покриття зазвичай становить  $\sim 1013$  Дж/м<sup>3</sup>, що також може бути виражене як 3 кВт/гм<sup>2</sup>/мкм [14]. Згідно з результатами проектування форми хвилі та геометрії пор, склад електроліту та режим анодування є основними підходами до досягнення цієї мети [17]. Наприклад, перехід до стану м'якої плазми є ефективним методом зменшення великих витрат енергії. Цей перехід до стану м'якої плазми, що відбувається при значеннях  $R_{pn}$  0,8 та 0,9, призводить до значного зменшення споживання енергії порівняно з випадками, коли покриття формується за більш високих значень  $R_{pn}$  [5]. Вивчення впливу відстані між анодом і катодом на ефективність процесу, використовуючи катод із формою сітки, дозволило дійти висновку, що менші відстані зменшують зниження напруги, досягаючи 25 % економії



енергії в діапазоні  $< 5$  см [11]. Достовірно відомо, що високочастотний біполярний процес ПЕО є більш енергоефективним, ніж у разі застосування змінного струму і може призвести до споживання енергії 10–15 кВт/год/мкм [14]. Вплив параметрів електричного струму на споживання енергії під час ПЕО-оброблення сплаву Al дозволило виявити, що енергія, споживана під час процесу ПЕО, зростала в 1,27 раза при збільшенні коефіцієнта подачі з 0,06 до 0,2 за час анодування впродовж 30 хв, що було пов'язано з утворенням товстого покриття [18].

Правильний підбір складу електроліту також сприяє зменшенню споживання енергії під час ПЕО. За даними досліджень ПЕО-оброблення сплаву Al-Cu-Li в концентрованому алюмінатному електроліті, що містить 56 г/л  $\text{NaAlO}_2$ , призводить до утворення твердого покриття з низьким енергоспоживанням  $\sim 1,5$  кВт/год/мкм [19]. ПЕО в електроліті, що містить 5 гр/л  $\text{NaAlO}_2$ , призводить до великих витрат енергії –  $\sim 16,7$  кВт/год/мкм. Автори пояснюють це явище нефарадеївським утворенням окису алюмінію в концентрованому алюмінатному електроліті. Нещодавно виявлено, що значення енергоспоживання 4,89; 4,7 та 2,2 кВт/год/мкм можна досягти, використовуючи лужний алюмінат, лужний фосфат та лужно-силікатний електроліт під час ПЕО оброблення алюмінієвого сплаву H18, незважаючи на те, що використовувалося джерело постійного струму [15]. Найменше споживання енергії у разі силікатного електроліту пояснюється високою електропровідністю силікатного розчину, що забезпечує нижчу напругу пробою. Включення частинок у покриття також сприяє зменшенню питомої енергії, що споживається під час ПЕО, завдяки тому, що цей матеріал не є отриманий за допомогою (енергетично дорогого) процесу окислення підкладки під час багаторазового формування розряду [12]. ПЕО-оброблення попередньо анодованих шарів може призвести до значного зменшення споживання енергії під час плазмової електроокисації сплавів Al. Наприклад, наявність



попередньо анодованих пористих шарів на поверхні алюмінієвого сплаву А356 привела до зменшення споживання енергії під час процесу ПЕО з контролюванням напруги, а також на  $\sim 35\text{--}40\%$  збільшення твердості покриття порівняно з попередньо не анодованими сплавами [6]. Це пов'язано з тим, що анодна плівка може сприяти більш швидкому переходу до режиму м'якої плазми. Використовуючи подібний підхід, розроблено енергоефективний інтелектуальний метод керування процесом анодування, що ґрунтується на діагностиці в режимі реального часу та прецизійній методиці регулювання енергії імпульсу під час оброблення ПЕО попередньо анодованих сплавів Al 6061 [24]. Значення енергії, спожитої за допомогою ПЕО, було розраховане на  $1,8\text{ кВт/год/мкм}$ , що було нижчим, ніж раніше отримані дані ( $26,7\text{ кВт/год/мкм}$ ) [17]. Цей результат корелював із використанням попередньо анодованого шару та самоадаптивним контролем параметрів оброблення. Отримання більш ефективного покриття за меншої кількості спожитої енергії зі спеціальною мікроструктурою та складом робить ПЕО більш вигідною технікою для комерційного застосування.





## 3 РОЗВИТОК МІКРОСТРУКТУР НЕОРГАНІЧНОГО ШАРУ

Електричні параметри, електролітна композиція та початкові умови субстрату істотно впливали на характеристики плазмового розряду, який спостерігається під час процесу ПЕО, що впливало на мікроструктурний розвиток неорганічного шару [3, 5, 6]. Мікроструктурна особливість такого неорганічного шару базувалася на його механізмі утворення, який можна було б поділити на кілька основних стадій: 1) негайне утворення пасивної плівки в разі контакту з електролітом; 2) лінійне зростання пасивної плівки в разі збільшення напруги; 3) руйнування пасивної плівки, що супроводжується ініціюванням плазмових розрядів одночасно із зародженням неорганічного шару; та 4) зростання неорганічного шару за допомогою процесів розплавлення, окиснення та затвердіння (кристалізації) [6]. Основні особливості та механізми, пов'язані з еволюцією мікроструктури поверхні, такі як мікродфекти, мікроструктурна трансформація, фазовий перехід та роль неорганічних агентів у зміні характеристик неорганічних шарів, будуть розглянуті в наступних підрозділах.

### 3.1 Мікродфект

Покриття з ПЕО неминуче містили низку мікродфектів, таких як мікропори, розрядні канали та мікротріщини, що утворюються на поверхні зразків або на всій товщині, в результаті впливу плазмового розряду. Такі зміни були властиві природі оброблення ПЕО, коли багаторазові каскади перехідних розрядів з високою енергією, які утворюються внаслідок послідовного пробою, створювали високий тепловий градієнт, плавлення оксиду та швидке затвердіння, що сприяло не лише зростанню товщини покриття, а й утворенню структурних дфектів [25]. Ці мікродфекти є критично важливими для структурних характеристик покриттів ПЕО, коли вони



застосовуються як корозієстійкі, зносостійкі шари або біосумісні матеріали. Отже, тверде розуміння утворення мікрodefektів та їх характеристик відіграє важливу роль для контролю компактності неорганічних шарів.

### 3.1.1 Механізми утворення мікрodefektу

Поява мікрodefektів може бути пов'язана з високою енергією плазмових розрядів, що спостерігається з таких характеристик, як розміри, інтенсивність та розподіл на поверхні анодної підкладки під час ПЕО [3, 12, 28]. Дійсно, мікрodefekти розглядається як «відбитки пальців» розрядів упродовж часу нанесення покриття [15]. Однак походження таких структурних defektів залишалось незрозумілим, оскільки численні пори на поверхні покриття з'являються по-іншому. Існує припущення, що утворення пор було пов'язане з виділенням газу в умовах високого тиску та температури під час процесу ПЕО. Такі умови дозволяли певній концентрації кисню розчинитися в розплавленому оксиді алюмінію поблизу локалізованих розрядів. Як тільки тиск і температура були достатніми для виходу кисню, сплав швидко застигав, залишаючи на поверхні покриття дрібномасштабні взаємозв'язані пори розмір більшості яких коливався в діапазоні 1–5 мкм [14]. Виявлено великі пори неправильної форми із середнім розміром 100 мкм унаслідок полірування покриття до залишкової товщини ~ 15 мкм [11]. Великі пори вважаються результатом внутрішнього виділення газу, що пов'язано з утворенням млинцеподібних структур, які утворюються внаслідок сильного мікророзряду, тобто розрядів типу В або Е, де тип Е сприяє утворенню великих внутрішніх пор замість створення розрядних каналів на всій поверхні покриття [12]. Збільшення діаметра пор млинцеподібних структур може сприяти глибокому проникненню сильного розряду в покриття, адже утворюється більша кількість газів завдяки сильнішому радіолітичному ефекту [16]. Крім того, на основі рентгенівської мікротомографії досліджувалось утворення пор на поверхні



титанового сплаву, покритого ПЕО, на декількох ділянках поверхні, що містять вузол із центральною порою та вузол без центральної пори. Відповідно до результатів рентгенівських КТ-зображень великих пор, вчені припустили, що утворення газу високого тиску в локалізованій ділянці покриття супроводжує окиснення субстрату, створюючи таким чином свіжий покривний матеріал, який розсмоктує пори. Тиск газу був здатний витіснити розплавлений оксид назовні. Таким чином, газ, що виділювався в електроліт, утворював вузлик із відкритою порою на поверхні [18]. Перед наступним мікророзрядом пори заповнювались електролітом. У таких умовах вода в складі електроліту розкладалась на кисень і водень, який згодом перетворювався на плазму з високою температурою, що призводило до великого об'ємного розширення та збільшення розміру пор [8]. Оскільки великі пори були пов'язані з безліччю окремих каскадів, сформованих в одній і тій самій ділянці, ці пори зазвичай взаємозв'язані й з'являються у вигляді розрядного каналу [17]. З іншого боку, група вчених запропонувала механізм відмінності щодо формування порового й розрядного каналів на основі явища пробою під час ПЕО, використовуючи чистий Al як підкладку в імпульсному режимі постійного струму. Для пояснення їх утворення було поділене на два варіанти. Перший, відносно слабкий розряд, що відбувся на межі поділу оксид – електроліт, утворював би відносно невеликі отвори у верхньому шарі покриття поблизу поверхні або під відносно глибокою поверхнею всередині пор. Другий, сильний розряд, що відбувся в усьому оксидному шарі, створив би розрядний канал уздовж товщини покриття [13]. Визнано, що ці канали мають кінцевий термін існування, отже, вони постійно формувались і остаточно закривалися в процесі ПЕО. Підраховано, що щільність каналу зменшується експоненціально зі збільшенням часу покриття [18]. Шар покриття з високою пористістю (близько ~ 15–20 %) зазвичай не складався з великих мікропор, мабуть, тому, що пори мали тенденцію заповнюватися розплавленим матеріалом за появи нових розрядів. Це припущення передбачало, що



розплавлений оксид буде витікати з розрядних каналів не лише на вільну поверхню, а й на поверхню поблизу залишкових пор, які виникають у результаті попередніх розрядів, це призвело до зовнішнього зростання неорганічного шару [12]. Тим часом інша дослідницька група виявила, що форми кисню, які походять від електроліту, транспортуються у внутрішню частину неорганічного шару й утворюють новий внутрішній шар покриття окису алюмінію [6]. Також повідомляється про новий внутрішній шар між підкладкою та раніше сформованим шаром  $Al_2O_3$  на дні розрядних каналів після ПЕО чистого алюмінію в електроліті буро-борної кислоти впродовж декількох годин. Хоча товщина зовнішнього шару збільшувалася зі збільшенням часу оброблення, товщина бар'єрного шару (кілька сотень нанометрів) та внутрішнього шару ( $\sim 1$  мкм) залишалася незмінною під час процесу ПЕО. Детальне вивчення морфології тонкого внутрішнього шару виявило наявність однорідних півсферичних структур, що, як передбачається, є «відбитками пальців» окремих сильних розрядів, які проникали аж до межі покриття / підкладки [14]. Утворення такого нового шару внизу розрядного каналу і газу, що надійшов до каналу, створює бар'єр, який перешкоджає ініціації нових пробоїв безпосередньо над розрядним каналом [9].

На додаток до пор і розрядних каналів на поверхні покриття також виникли деякі мікротріщини, які були тісно пов'язані з градієнтом теплового напруження, що виникає внаслідок процесу твердіння та усадки розплавленого оксидного продукту під час дії холодного електроліту [19]. По-перше, збільшення товщини покриття призведе до збільшення залишкової напруги, сприяючи утворенню та поширенню мікротріщин. По-друге, збільшення вхідної енергії призведе до миттєвого підвищення температури і температурних коливань у покриттях, тому процеси плавлення, запікання, затвердіння та дифузії матеріалів покриття проходять більш нерівномірно в різних ділянках, сприяючи утворенню та поширенню мікротріщини [18]. Деякі тріщини утворилися через центральні залишкові канали, і це, ймовірно, було пов'язано з пригніченням закриття дефектів покриття, спричинених



одночасним мікророзрядом [5]. Теплове напруження всередині покриття виникає внаслідок градієнта температури, що генерується в радіальному напрямку розрядних каналів під час мікророзряду, який із часом повинен накопичуватися навколо місць розряду. Зниження напруження сприяло б утворенню тріщин, як тільки його значення було б більшим за критичний рівень. Таким чином, мікротріщину майже не було виявлено на покриттях, виготовлених за короткий час. Однак можна зробити висновок, що тріщина повинна бути пов'язана з ущільненням центральних отворів в елементах млинцеподібних структур при тривалості експозиції  $\geq 10$  хв [21]. Підсумовуючи вищезазначене, ПЕО-покриття зазвичай містять мікродефекти, представлені численними порами, каналами та тріщинами внаслідок газоутворення, розрядів і термічного напруження відповідно.

### 3.1.2 Характеристика мікродефекту

Існування мікродефектів із різними характеристиками визначає щільність і компактність неорганічного шару, що також впливає на його електрохімічні показники [1]. Локалізовані розряди під час ПЕО призвели б до утворення вулканоподібних структур на поверхні неорганічних шарів. Зовнішня поверхня неорганічного шару з вулканоподібною структурою являє собою кратер, повторно затверділий басейн, локалізовану мікротріщину та накопичені частинки. Вивчення поперечного перерізу показало, що така вулканоподібна структура вміщує зовнішню стінку з центрованим кратером, внутрішню стінку та внутрішню порожнину між ними [5]. Мікроструктурні особливості неорганічного шару будуть різними залежно від анодної основи та кількох параметрів процесу, застосовуваних під час ПЕО [15]. Існують дані досліджень, де розраховували рівень пористості ПЕО-покриття алюмінієвого сплаву AA6082 за допомогою ізотермічної адсорбції азоту та ртутної поросиметрії приблизно до 20 % від загального обсягу покриття [6]. Основу пористості становили поверхнево-з'єднані пори, розмір яких коливався від



1 мкм до 5 мкм. У деяких випадках морфологія неорганічного шару, виготовленого за допомогою ПЕО, може містити поєднання млинцеподібної структури, оточеної губкоподібною структурою, яку часто розпізнають за розміром пор діаметром від 0,1 мкм до 1 мкм. Наявність млинцеподібної структури є типовою для сплаву Al та Zr [10, 29], але в меншій мірі для сплаву Mg і Ti [14, 17]. Наприклад, істотна відмінність щодо структурних особливостей неорганічного шару, що утворюється на сплавах zircaloy-2 та Ti-6Al-4V, була досліджена після ПЕО впродовж 300 с, проведеного в силікатно-гексаметафосфатному електроліті під час оброблення ідентичних параметрів. Неорганічний шар, сформований на zircaloy-2 містить млинцеподібну структуру діаметром  $\sim 20$  мкм із моноклинним цирконієм як основною фазою. На поверхні сплаву Ti-6Al-4V переважав неорганічний шар, що має структуру, подібну до коралового рифу, і характеризується безліччю нерівних виступів. Неорганічний шар складається з кристалітів розміром 5–10 нм, закритих до стабільної рутилової фази, вбудованих в аморфний матеріал [27]. Млинцеподібна структура була пов'язана з наявністю розрядних каналів в усьому неорганічному шарі від середини млинця, що мав вигляд відкритої пори [24]. Повідомлялося, що кількість і розмір млинцеподібних структур можна змінювати відповідно до параметрів ПЕО-процесу та складу електролітів [28]. Наприклад, кількість пор зменшувалася пропорційно зі зменшенням співвідношення анодного та катодного струмів ( $R_{pn}$ ) і повністю зникла, як тільки значення  $R_{pn}$  досягла 0,2 [19]. Збільшення позитивної щільності струму призводить до збільшення розміру млинцеподібних утворів та більшої пористості неорганічного шару, що свідчить про більш бурхливе виділення газу у внутрішньому покритті за відсутності негативного імпульсу [25]. Проте інше дослідження мікроструктурного розвитку сплаву zircaloy, покритого ПЕО, проведене в різних концентраціях алюмінатного електроліту, продемонструвало, що млинцеподібні структури були типовими для неорганічних шарів, виготовлених із менш концентрованого електроліту. Наприклад, 16 і 32 г/л



NaAlO<sub>2</sub> порівняно з покриттям, приготованим у 56 г/л NaAlO<sub>2</sub> в однополярному та біполярному режимах струму. Діаметр пор неорганічного шару, сформованого за однополярного режиму, був більшим, ніж при біполярного режиму, через більший обсяг газу, що утворюється за сильніших плазмових розрядів [29]. Виявилось, що мікропори характеризували розряди типу А і С, тоді як розряд типу В призводив до утворення розрядних каналів в усій товщині від середини млинцеподібної структури. З точки зору свого мікроструктурного розвитку мікропори здебільшого демонстрували безперервний розвиток за кількістю та діаметром із збільшенням прикладеної напруги та товщини покриття. Кількість пор, швидше за все, зменшилася, тоді як середній діаметр пор збільшувався з часом [30]. Коливання щільності розрядних каналів експоненційно зменшувалося, тоді як розмір каналів збільшувався поступово, коливаючись від ~ 1,3 мкм до ~ 2,4 мкм, оскільки час покриття збільшувався з 1 хв до 30 хв.

Систематичну спробу дослідити розподіл пористості здійснювали за допомогою оцінювання мікроструктурних особливостей покриття на різних глибинах шляхом полірування зразка, покритого ПЕО, алмазним покриттям 1 мкм [31]. Зменшення товщини до ~ 69 мкм з початкової товщини ~ 94 мкм виявило взаємозв'язану мережу великих пор. Більш того, частка великих пор зменшилася з ~ 0,63 мкм до ~ 0,23 мкм після подальшого зменшення товщини ~ 79 мкм. Великі пори демонстрували вищий коефіцієнт Si/Al, засвідчуючи на те, що електроліт може проникати у внутрішню ділянку покриття через розрядні канали [32]. Оцінювання характеристик великих пор за допомогою КТ, щоб кількісно визначити пористість, включаючи її об'єм, розміщення та взаємозв'язаність з урахуванням морфологічних особливостей покриття, дозволило встановити таке. Ширина пори, розміщеної на поверхні кратерів, становила приблизно 5,7 мкм і призводить до великої порожнини всередині покриття, глибина якої ~ 25 мкм. Об'ємна частка пористості становила ~ 5,7 % від середнього об'єму пор ~ 314 мкм<sup>3</sup>, водночас найбільший об'єм пор – 14 526 мкм<sup>3</sup> [33]. На підставі даних



рентгенівської томографії досліджували архітектуру розрядних каналів методом реконструкції глибокої пори, отриманої в результаті розрядних каскадів, що зберігалися в тому самому місці. Було встановлено, що пориста структура навколо розрядного каналу (діаметром 50 мкм) майже повністю поширюється на всю товщину покриття (лише  $\sim 11$  мкм, крім підкладки) [34]. З іншого боку, виявлено об'єм, розмір та сферичність мікропор на покритому ПЕО сплаві Mg за допомогою мікротомографії на основі синхротрону. Дослідження показало, що пористість покриття значно зменшилася з 26,25 % до 10,88 %, тоді як кількість пор збільшилася з 16 025 до 27 868 залежно від часу обробки, а об'єм пор зменшився з  $2,10 \times 10^7$  мкм<sup>3</sup> до  $1,48 \times 10^7$  мкм<sup>3</sup> залежно від товщини покриття. Ці результати показали, що нерівні пори через наявність новоутвореного покриття трансформуються у сфероїдальні пори. Більшість об'ємів пор були меншими за  $10^4$  мкм<sup>3</sup> з відносно високою сферичністю, тоді як великі пори зазвичай мали низьку сферичність [31]. Сферичні пори були здебільшого з'єднані з поверхнею неорганічного шару через розрядні канали і розміщені з одного боку тонкого компактного шару діаметром 0,5–1,0 мкм [12]. Виявлено, що отвір у ділянці млинцеподібних структур поступово збільшується за розміром, у той час як щільність їхньої популяції зменшувалася з подовженням часу оброблення, однак деякі центральні отвори були частково закриті і була виявлена усадка. Обидва випадки з'явилися тому, що відкриті пори були закриті потоком розплавленого оксиду в місцях розряду [21].

### 3.2 Мікроструктурна трансформація, індукована плазмою

Характеристики плазмових розрядів, тобто інтенсивність та щільність, першочергово впливають на мікроструктурні особливості ПЕО покриття [19]. Плазмовий розряд із низькою інтенсивністю сприяє зовнішньому зростанню неорганічного шару, тоді як висока інтенсивність плазмового розряду сприяє швидкому внутрішньому зростанню неорганічного шару [24].





Оскільки дія плазми має прямий вплив на мікроструктурні аспекти неорганічного шару, контроль плазмових розрядів стає важливим для модифікації їх мікроструктури. Зважаючи на перспективи плазмового розряду, істотне зменшення його інтенсивності може зменшити шкідливі наслідки, пов'язані з дією розрядів [9]. Таким чином, зміна поточного режиму вплине на поведінку пробою та супутні перехідні розряди з точки зору їх розміру, щільності та інтенсивності [25]. З метою покращання якості неорганічного шару, виготовленого за допомогою ПЕО, було проведено декілька спроб контролю параметрів електроокисації за допомогою різних імпульсів струму. Наприклад, такий спеціальний режим струму, як біполярні імпульси в діапазоні частот кГц, вважався корисним для модифікації мікроструктури неорганічного шару. Установлено, що такий режим сприяв режиму м'якої плазми на межі розділу підкладка-електроліт, зменшуючи кількість руйнівних розрядів [15]. Таким чином, можна очікувати кращу якість неорганічних шарів із майже компактною структурою. Крім того, вплив розряду сприяє перетворенню аморфної структури на кристалічну через підвищення температури плазми, коли переважає інтенсивний розряд. У наступних підрозділах буде розглянуто докладніше вплив явища плазмового розряду не лише на модифікацію неорганічного шару з пористої на щільну структуру, а й також на перетворення їх фазових складових з аморфної на кристалічну структуру.

### 3.2.1 Морфологія поверхні

Загалом із збільшенням експозиції ПЕО покриття більш інтенсивні та довготривалі мікророзряди проявляються над поверхнею підкладки, що призводить до численних мікрodefektів на неорганічному шарі. Оскільки міриади руйнівних розрядів відповідають за високу пористість неорганічного шару, деякі дослідження були присвячені пригніченню утворення мікрodefektів у неорганічному шарі за



допомогою декількох підходів [25]. Як уже згадувалося, м'яка плазма могла б істотно змінити поведінку розряду, акустичний шум та оптичне випромінювання під час ПЕО істотно б змінило мікроструктурні особливості з деякими покращаннями однорідності, товщини та компактності неорганічного шару [28]. Ці вдосконалення можуть бути досягнуті за допомогою керування електричним джерелом за допомогою регулювання поточного режиму або фаз [23]. Повідомлялося, що м'який розряд плазми, що генерується в режимі біполярного струму, утворював вулканоподібну структуру, тоді як сильні розряди плазми в однополярних умовах утворювали млинцеподібну структуру. Кількість мікротріщин, що витягуються назовні від центру розрядних каналів неорганічного шару, вирощеного в умовах біполярного струму, було менше, ніж у неорганічному шарі, сформованому за умови однополярного струму [35]. Це було пов'язано з тим, що біполярні форми хвиль спричинили порушення розряду, уникаючи виникнення довготривалих розрядів із сильною інтенсивністю, що швидше за все, й сприяло утворенню розрядів типів С та А. На основі мікроструктурної інтерпретації покриття, яке генерується в системі з м'яким плазмовим розрядом, демонструється зменшення смуги пор, підтверджуючи, що розряд типу В пригнічувався за ходом росту покриття. Альтернативно, дискретні пори також значно зменшені відповідно до збільшення негативного струму. Такі дискретні пори, що утворюються у верхніх частинах оксидного покриття, сприяли утворенню вулканоподібної структури замість утворення порової смуги, засвідчуючи те, що розряд С-типу переважав особливо на зовнішній поверхні покриття [29]. Це дослідження дозволило припустити, що катодний струм біполярного режиму перешкоджатиме сильному розряду типу В і покращуватиме компактність поверхні розділу метал / покриття, перешкоджаючи утворенню пор, що призведе до відносно щільного неорганічного шару [25]. Детально досліджено використання режиму біполярного струму для отримання покриттів ПЕО на сплавах Al. Автори стверджували, що



використання висхідного краю анодного струму призвело до затримки виникнення мікророзрядів, що було вигідно для структурного розвитку неорганічного шару. В результаті значення  $R_{pn}$  стало вирішальним фактором для формування покриття. Негативний імпульс і пауза між імпульсами були запропоновані для гасіння мікророзрядів і стримування їх переходу до руйнівних розрядів. Внутрішній шар був щільним і рівномірним, без пор і тріщин, тоді як частка пор у зовнішньому шарі могла зменшуватися із зменшенням значення  $R_{pn}$ . Цей результат, імовірно, був пов'язаний зі збільшенням катодного струму, який зміг звільнити явище поляризації, спричинене анодним струмом [37]. Недавнє дослідження показало, що сплав zirlo, який зазнає дії ПЕО в алюмінатному електроліті в режимах біполярного та однополярного струму, показав значну різницю в отриманих мікроструктурах [36]. Використання біполярних умов спричинило частку  $\sim 21\%$  Al, що на  $\sim 5\%$  більше, ніж у однополярного аналога. Цікаво, що хоча в біполярному покритті все ще були дві порожні пори, більшість інтервалів між зовнішнім і внутрішнім шарами були заповнені темними покривними матеріалами, які мали найвищий уміст Al 37,35% [38]. Таким чином, порівняно з однополярним режимом було встановлено, що біполярний режим утворює неорганічний шар з однорідною та відносно щільнішою структурою [16]. Дослідження продемонстрували значне поліпшення компактності неорганічного шару, виготовленого на сплаві 2024Al, методом послідовного оброблення, що включає перехід від високого  $R_{pn}$  (6,0) до низького  $R_{pn}$  (0,9). Перехід через 20 хв процесу за  $R_{pn} = 6,0$  до  $R_{pn} = 0,9$  показав значну зміну характеристик мікророзряду, де середня поверхнева щільність мікророзрядів зменшилася з 1,12 мкм до 0,28 мм/м/с відповідно. Що більш важливо, такий перехід значно збільшив загальну товщину з  $\sim 70$  мкм до  $\sim 109$  мкм і знизив пористість із  $\sim 13\%$  до  $\sim 5\%$  через 50 хв ПЕО. Таке поліпшення пояснювалося накопиченням заряду, задіяним під час процесу, завдяки великій величині катодного чергування струму [30].



Проте, порівнюючи катодний та анодний струм у біполярному та однополярному режимах, що надаються субстрату  $\text{CP-Mg}$  за щільності струму 10 та 20  $\text{mA/cm}$ , припустили, що катодний струм із біполярного режиму призведе до руйнівних розрядів через те, що електричне поле, яке генерується з негативним зміщенням, сприятиме міграції катіонів до підкладки [34]. Незважаючи на те, що було проведено низку значних досліджень з метою вивчення ефекту поточного режиму для пригнічення мікроструктурних дефектів неорганічного шару, результати все ще варіювали через відсутність установленого механізму для обговорення розбіжностей. Відповідно дослідження оптимального режиму струму та інших експериментальних змінних необхідні для оптимізації ролі анодних та катодних струмів під час оброблення ПЕО.

Окрім зміни поточних режимів, деякі дослідники зосередили увагу на кількох параметрах контролю поведінки плазмового розряду під покриттям ПЕО методом модифікації електролітів за допомогою додавання органічних та/або неорганічних добавок, а також контролю вихідних особливостей субстрату, таких як розмір зернистості й топографії поверхні [17]. Очікується, що додавання декількох неорганічних або органічних добавок до електроліту зменшить структурні дефекти, які неминуче виникають під час ПЕО за допомогою зміни характеристик плазмових розрядів [5]. Запропоновано нову стратегію модифікації поведінки плазми до компактності неорганічного шару додаванням різних концентрацій  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  як агента порозифікації у  $\text{V}_2\text{O}_5$ -вмісний електроліт. Включення  $\text{V}_2\text{O}_5$  сприяло збільшенню концентрації  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Як результат, під час використання найвищої концентрації  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  була розроблена менш пориста структура [21]. Крім того, група вчених повідомила, що додавання неорганічного комплексоутворювача, такого як  $\text{Cu}$ -етилендіамінтетраоцтовий ( $\text{Cu-EDTA}$ ) для модифікації електролітного складу, виявляє зміну характеристик мікророзряду, що утворюється на поверхні сплаву  $\text{Al}$  під час ПЕО. Однорідні плазмові розряди, які розвиваються в  $\text{Cu-EDTA}$ ,

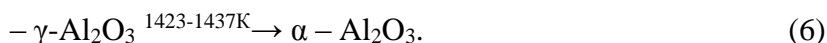
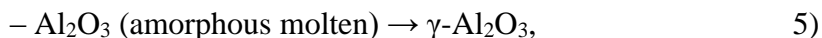


що містить електроліт, були пов'язані з однорідним розподілом електричного поля завдяки стабілізації подвійного електричного шару. Таким чином, м'який плазмовий розряд може підтримуватися, що призводить до утворення більш компактною структури [14]. Також повідомляється про інший підхід до контролю плазмових розрядів із використанням субстрату зі сплаву 6061 Al після очищення зерен до ПЕО (розмір зерен був вимірний  $\sim 1$  мкм). Зразок із дрібнозернистою структурою показав різні характеристики плазмових розрядів порівняно з підкладкою, що має розмір зерен  $\sim 50$  мкм за однакових експериментальних умов. Покриття, вирощене на субстраті з дрібнозернистою структурою, асоціювалося з меншою інтенсивністю та більш рівномірним розміром плазмових розрядів, що призвело до зменшення пористості на  $\sim 12$  % та збільшення товщини покриття на  $\sim 39$  % порівняно з аналогом із грубозернистою структурою [14]. Відповідно до цього результату на грубозернистому субстраті ( $R_a = \sim 1$  мкм) сплаву AZ31 Mg із виразним краєм і стінкою пори утворюється покриття з помітними розрядними каналами, пов'язаними з інтенсивними мікророзрядами, що переважали в порожнині пори під час росту покриття. Таким чином, на поверхні виявився нерівномірний розподіл мікророзряду. З іншого боку, тонкий розподіл мікророзряду можна було зберегти на гладкій підкладці ( $R_a = \sim 0,025$  мкм) за рахунок однорідного електричного поля, що призвело до утворення менш пористої структури без видимих розрядних каналів [9]. Підбиваючи підсумок, модифікація складу електроліту та стану субстрату є необхідними для зміни поведінки плазмового розряду, що може бути ефективним для мінімізації структурних дефектів, що утворюються під час ПЕО, де можна повністю уникнути складного процесу підбору параметрів струму.



### 3.2.2 Аморфність та кристалічність неорганічного шару

Неорганічний шар, утворений на поверхні анодної підкладки після ПЕО, зазвичай містив аморфні та кристалічні структури через різну швидкість охолодження під час його утворення [8]. Залежно від усіх складових частин, задіяних під час ПЕО, аморфна фаза зазвичай утворюється в умовах швидкого охолодження [17], тоді як утворення кристалічних фаз виникає внаслідок досягнення точок плавлення з подальшим повільним охолодженням плавлених продуктів у розрядних каналах. Наприклад, у субстраті на основі Al аморфний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спочатку перетворювався на метастабільну фазу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , перш ніж перетворювався на термодинамічно стабільну фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за температури в межах 1 073–1 473 К [21]. Походження фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  повинно бути прямим продуктом ПЕО або/і фазою кристалізації аморфної фази, як показано в рівняннях (5) та (6):



Відомо, що неорганічний шар, утворений на сплаві Al2214 Al у витриманому електроліті (1, 4, 8 год), продемонстрував збільшення частки кристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  з 35 до 43 % у внутрішньому шарі. Таке поліпшення пояснювалося плазмовими розрядами, де їх щільність на площу та одиницю часу під час процедури була зменшена з 220 см/с до  $120 \times 10^3$  см/с, демонструючи короткочасний мікророзряд із меншими розмірами, оскільки електроліт витриманий до 8 год [6]. Попередній результат показав, що повністю аморфне покриття, виготовлене на сплаві AM50 Mg, виявляло вищу швидкість корозії, ніж ті, що містять як аморфну, так і кристалічну фази  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  і  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , через те що аморфний матеріал був нестійким за наявності корозійних іонів [38]. Таким чином, збільшення кількості кристалічних фаз було б ефективним



підходом для підвищення стійкості покриття в корозійному середовищі.

Існують дані, що неорганічний шар, який утворюється на  $\beta$ -Ті сплаві після покриття ПЕО за 350 В, складається з вищих кристалічних фаз порівняно з фазою менше ніж 200 В. Цей результат може бути пов'язаний із поведінкою мікророзряду під час ПЕО, яка демонструвала відносно інтенсивні розряди, що відбувалися в тих самих місцях. Такі повторні розряди можуть підвищувати місцеву температуру, ймовірно, спричиняючи утворення висококристалічних оксидів, таких як  $Al_2TiO_5$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  та  $\gamma-Al_2O_3$  [31].

На додаток до зміни напруги багато зусиль було прикладено покращенню характеристик покриття шляхом регулювання режиму щільності струму під час процесу ПЕО. Як високі напруги, так і щільність струму, застосовані в процедурі ПЕО зазвичай приводили до збільшення інтенсивності плазмового розряду, що сприяло утворенню грубої та пористої мікроструктури. Проте використання високої щільності струму значно збагачувало б кількість кристалічної фази, оскільки інтенсивний розряд плазми сприяє включенню компонентів електроліту та перетворенню їх на кристалічну структуру. Дослідження неорганічного шару, вирощеного на  $SrTi$  в результаті дії ПЕО за допомогою варіювання електролітного складу, показало збільшення кількості кристалічного рутилу. Вміст рутилу становив 27,3; 29,2; 41,6 та 32,2 % для покриттів, виготовлених у фосфатному, боратному, цитратному та силікатному електроліті відповідно. Учені виявили, що фазове перетворення було результатом високої місцевої температури та низького теплового градієнта, спричиненого високою інтенсивністю та щільністю мікророзрядів під час ПЕО [39]. Зовсім недавно з'явилися дані про збільшення кристалічності покриття за різної щільності струму, наприклад, 30, 40, 50, 60, 80, 100 та 120 мА/см [40]. Було очевидно, що широкий пік був виявлений під кутом  $\sim 2\theta$  в діапазоні від  $13^\circ$  до  $40^\circ$ , переважно в даних, взятих із покриття, обробленого за щільності струму



нижче ніж 50 мА/см, що свідчить про значну частку аморфної фази, яка показала перекивання піків. Ідентичний результат одержано й іншими групами вчених. Відсоток кристалічної площі для зразків, оброблених за 30, 80 та 120 мА/см, оцінювався відповідно 18, 56 та 64 %. Ці результати були підтверджені аналізом ТЕМ, який забезпечив обрані схеми дифракції ділянок. Збільшення частки кристалічної фази в покритті за рахунок збільшення щільності струму може бути пов'язане з вищою швидкістю включення видів аніонів з електроліту. Варто зазначити, що хоча кількість кристалічної структури в цьому покритті вища, ніж у попередніх покриттях, кристалічна фаза зразка з найвищою щільністю струму, найімовірніше, буде розпоршена на всій аморфній фазі [41].

Трансформація аморфного до кристалічного може відбуватися за допомогою таких двох механізмів: 1) надлишок тепла, що виникає внаслідок розряду, забезпечує енергію, необхідну для фазового перетворення в аморфних, твердих областях, що оточують розрядні канали; 2) надлишок тепла може зменшити швидкість охолодження розплавленого матеріалу в розрядних каналах, сприяючи його кристалізації. Формування та еволюція фазових складів покриттів, безсумнівно, впливає на морфологічні особливості покриттів.

### 3.3 Фазовий перехід

Характеристики мікророзрядів, згадані в попередньому розділі, відіграють ключову роль у формуванні та властивостях утворюваного неорганічного шару, впливаючи на процес спікання, кристалізацію та фазове перетворення. Коротке пояснення фазового перетворення, що супроводжує процес ПЕО Mg, Al, Ti та їх сплавів, з урахуванням електричних параметрів, складу електроліту та подальшого оброблення ПЕО буде обговорено далі.





### 3.3.1 Фазовий перехід неорганічного шару Mg-сплаву

Електрохімічні реакції, що відповідають за зовнішній ріст, включали розчинення субстрату Mg, утворення Mg(OH)<sub>2</sub> та реакцію його дегідратації з утворенням MgO [12]. Різноманітні основні реакції, що відбувалися під час ПЕО сплавів Mg/Mg, перелічені так:



Під час ПЕО інтенсивні розряди плазми на межі розділу між електролітом та неорганічним шаром сприяли зовнішньому зростанню неорганічного шару, як описано в рівняннях. (7) - (9). Вважається, що дифузія кисню відповідає за внутрішній ріст шару, що підлягає закону Фіка [2]. Зважаючи на перший закон дифузії Фіка, швидкість дифузії атомів або іонів у матеріалі залежить від коефіцієнта дифузії (D) та температури, як показано в рівнянні (10):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (10)$$

де  $D_0$  – константа для даної системи (0,000043 см/с для дифузії O в MgO); Q – енергія активації (82 100 кал/моль для дифузії O в MgO); R – газова константа (1,987 кал/моль/К); T – температура (К).

Характеристики внутрішнього та зовнішнього шарів Mg-сплаву після ПЕО залежать від електричних параметрів і електролітного складу. Проведені дослідження кристалічності сплаву AZ91 Mg, обробленого ПЕО, в електроліті на основі фосфатів та силікатів. Неорганічний шар містив внутрішній шар, де аморфні структури були очевидними. З іншого боку, зовнішній



шар складається в основному з кристалічної структури, про що свідчить кільцевий малюнок сильної інтенсивності. Індексуювання картини SAED зовнішнього шару підтвердило, що зовнішній шар складався з кристалічного MgO [9].

Утворення MgO зі субстрату Mg спочатку сприяло формуванню аморфної структури. Далі, повторюваний процес плавлення-затвердіння під час ПЕО дозволив аморфному перетворитися на кристалічні структури. Це явище було більш вираженим у зовнішньому шарі порівняно з внутрішнім шаром завдяки більш тривалому впливу плазмових розрядів на поверхні зразків [34]. Отже, внутрішній шар ПЕО-покриття містив аморфну структуру, тоді як зовнішній шар мав кристалічну структуру.

З іншого боку, були задокументовані інші результати. Зовнішній шар в основному містив аморфну структуру, тоді як внутрішній шар містив кристалічну структуру. Вважалося, що аморфна структура зовнішнього шару є результатом швидкого затвердіння розплавлених оксидів за допомогою холодного електроліту. Внутрішній шар, який не був у безпосередньому контакті з холодним електролітом, тверднів відносно повільніше і мав довший час для перетворення на кристалічний. Результати були підтверджені на сплаві AJ62 Mg та на сталі з алюмінієвим покриттям [43].

Добре відомо, що вищі корозійні властивості неорганічного шару на сплаві Mg унаслідок ПЕО пов'язані з високими фракціями MgO, однак велика частка Mg(OH)<sub>2</sub> зазвичай виявляється в суміші з MgO. Було зроблено кілька спроб поліпшити фракцію MgO або зменшити частку Mg(OH)<sub>2</sub> в неорганічному шарі, включаючи оптимізацію електролітного складу, електричних параметрів та доочищення після процесу ПЕО. Дослідження показали, що фракція MgO підвищується із збільшенням вмісту KOH з 0,09 М до 0,27 М [38]. Завдяки цьому захист від корозії значно покращився порівняно із захистом із низькою концентрацією KOH.



Такого вдосконалення можна також досягти, збільшивши частоту струму під час ПЕО з 60 Гц до 2 000 Гц, спричиняючи зміну поведінки мікророзрядів [19]. Середній розмір мікророзрядів зменшувався разом із швидким переходом між анодним та катодним імпульсами під час процесу ПЕО, індукуючи утворення неорганічного шару з низькою пористістю та дрібними мікропорами. Що ще важливіше, кількість розрядних каналів, яка була подібна до розряду типу В, зменшувалась із збільшенням частоти струму з 60 Гц до 2 000 Гц [35]. Це було переважно пов'язано з тим, що інтенсивність мікророзрядів зменшувалась із збільшенням частоти струму, і, отже, більшість розрядів утворювалися на межі поділу між електролітом і шаром покриття. Тому вибір високої частоти був би бажаним для отримання однорідних шарів покриття з меншою кількістю мікропор і розрядних каналів. За допомогою XPS-аналізу пікова інтенсивність MgO, обробленого за частоти струму 2 000 Гц, була найвищою серед інших умов. Ці явища були пов'язані з дегідратацією Mg(OH)<sub>2</sub> та з утворенням MgO, що було полегшено більшою мірою під час використання поточної частоти 2 000 Гц.

Проведено відпалювання за 423 К після процесу ПЕО. В результаті процес зневоднення полегшується й отримується більше фракції MgO. Однак відпалювання за температури вище ніж 423 К може ініціювати мікротріщини через значну зміну об'єму, що виникає внаслідок процесу дегідратації [27].

За наявності електролітних добавок, таких як силікат, фосфат й фтор, виникає ймовірність утворення інших сполук під час ПЕО. Як аморфні, так і кристалічні Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> були знайдені здебільшого в зовнішній частині неорганічного шару, тоді як MgF<sub>2</sub> – в усій товщині покриття [42]. Таке рівномірне включення іонів F<sup>-</sup> в усій товщині покриття можна віднести до їх природної величини, яка, як відомо, одна з найменших у періодичній системі елементів. Рівномірне поглинання іонів F<sup>-</sup> було очевидним, адже MgF<sub>2</sub> був виявлений не лише у зовнішньому, а й у внутрішньому шарі покриття [34]. Ці результати добре узгоджуються з висновками інших дослідників



з використанням як мікро-, так і наночастинок, показуючи, що нанорозмірні частинки мають більш рівномірний розподіл порівняно з розподілом мікророзмірних частинок [27].

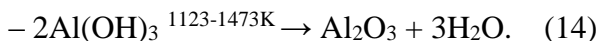
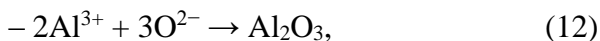
Недавнє дослідження групи вчених засвідчує, що силікатні домішки з електролітів, крім того, що ініціюють утворення нової фази  $Mg_2SiO_4$ , індукують генерацію плазмових розрядів, залишаючи «відбитки пальців» по краю мікропор, де локалізуються домішки [43]. Поглинання таких домішок було розпочато впродовж перших декількох секунд анодного окислення. Ці домішки виводять рівень енергії нижче від вихідного значення  $MgO$ , таким чином, за сильного електричного поля цей зазор буде легко перевищуватися, що спричиняє ударну іонізацію. У результаті кількість високоенергетичних електронів збільшувалося, що призвело до руйнування неорганічного шару і супроводжувалося лавинними розрядами плазми. Як наслідок, значно покращилася кристалічність області, збагаченої домішками.

Підсумовуючи, хоча  $MgO$  як основна складова неорганічного шару, отриманого після ПЕО на  $Mg$  та  $Mg$ -сплавах, має лише одну фазу, яка не могла бути перетворена на іншу фазу; однак багато чого можна зробити для модифікації покривних конструкцій відповідно до вимог щодо застосувань. Дегідратація  $Mg(OH)_2$  методом регулювання електричних параметрів та/або проведення відпалювання після обробки виявилася ефективною для підвищення відносної частки  $MgO$  в неорганічному шарі [42]. Що ще важливіше, можливе утворення нових цільових сполук, коли під час ПЕО до електролітів входять відповідні добавки, наприклад  $Mg_2SiO_4$  та  $Mg_3PO_4$ , використовуючи силікат, фосфат-солі відповідно.

### 3.3.2 Фазовий перехід неорганічного шару Al-сплаву

Послідовні електрохімічні реакції, що відбуваються під час ПЕО на сплавах Al/Al:





Контактуючи з електролітом під час ПЕО субстрат Al починає дисоціювати, утворюючи іони  $\text{Al}^{3+}$ , як показано в рівнянні (11). За наявності достатньої кількості іонів кисню буде полегшено безпосереднє утворення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рівняння (12)). В іншому разі та здебільшого він реагує з великою кількістю гідроксид-іонів, утворюючи  $\text{Al}(\text{OH})_3$  та за подальшої дегідратації утворює  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рівняння (11)–(14)).

Загалом, альфа ( $\alpha$ ) та гамма ( $\gamma$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  є найбільш домінуючими фазами, одержаними після ПЕО Al та його сплавів. Альфа – це стабільна фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  із найвищою температурою плавлення (2 323 K) і чудовою твердістю завдяки структурі, що складається з аніонів кисню в гексагональних щільно упакованих шарах із катіонами, що займають октаедричні ділянки. Гамма, навпаки, являє собою метастабільну фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що складається з шарів кубічних щільно упакованих аніонів кисню з катіонами в октаедричних і тетраедричних ділянках, що перетворюються на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  під час нагрівання в діапазоні температур 1 073–1 473 K [43].

На основі проведених досліджень типовим анодним перетворенням окису алюмінію буде  $\gamma$ - $\delta$ - $\theta$ - $\alpha$  із підвищенням температури. Хоча було відомо, що  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  є найбільш стабільною фазою, проте здебільшого було виявлено, що  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  є основним компонентом неорганічного шару після ПЕО на Al та його сплавах [43]. Можливо, це пов'язано з високою швидкістю загартування, індукованого електролітом, яке, за оцінками, становило  $3,3 \times 10^7$  K/с, що перешкоджає подальшому перетворенню  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на інші стабільні фази [32].

Перетворення  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  передбачало як перебудову катіонів, так і аніонів, яка відбувалася лише за високої температури. Виявлено, що діапазон температур 1 323–1 473 К сприяв кінетиці перетворення  $\gamma$ - на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5]. Незалежно від складу електроліту  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  є домінуючим компонентом, виявленим у зразках Al, оброблених ПЕО [17]. За наявності електролітичних добавок, таких як бензоат натрію (NaBz) та комплексоутворювачів, частка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  значно підвищена завдяки повільній швидкості охолодження, яка виникає внаслідок низької шорсткості поверхні, що стримує легше перенесення теплової енергії від поверхні субстрату до електроліту. Крім того, повідомляється, що збільшення щільності струму, робочого циклу та часу покриття сприяють підвищенню частки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6].

Проведене дослідження області поблизу межі розділу між субстратом та неорганічним шаром, що включає внутрішній і зовнішній шари [19]. Були визначені дві основні області внутрішнього шару, підшар 1 і 2. Підшар 1 показав відносно компактну аморфну структуру, тоді як для підшару 2 характерна пориста структура, що включає аморфні та нанокристалічні структури. Підшар 3, що належав до зовнішнього шару, мав нанокристалічні структури, розмір зерен яких був у межах 50–80 нм. Показники обох SAED-моделей кристалічних зерен у внутрішньому та зовнішньому шарах підтвердили належність  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . З іншого боку, коли під час ПЕО додавали  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  був домінуючою складовою в неорганічному шарі [28], що, як вважалося, було пов'язано із споживанням енергії плазми під час поглинання електролітів; таким чином, для фазового переходу  $\gamma$ -до  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  було використано менше енергії. Інші сполуки, такі як муліт ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) та фосфат Al ( $\text{AlPO}_4$ ), можуть утворювати під час ПЕО Al, коли необхідні сполуки, такі як  $\text{SiO}_3^{2-}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$ , були в електроліті [41]. Муліт утворювався за температури  $> 1\,200\text{ K}$  шляхом зародження та росту неорганічного шару, який включав реакцію між матрицею  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та свіжоутвореними домішками  $\text{SiO}_2$ , що призводить до алюмінієво-кремнієвого розплаву. Завдяки повторюваним циклам іскроутворення /



згасання мікророзрядів, які, як відомо, з'являлися в тому самому місці [38], алюмінієво-кремнієвий розплав поступово перетворювався на муліт. Збільшення вмісту іонів  $\text{SiO}_3^{2-}$  в електроліті сприяє утворенню складової муліту. Виявлено, що цей неорганічний шар на основі муліту має властивості теплових бар'єрів ( $K \approx 0,5$  Вт/м/К) порівняно з чистою матрицею з окису алюмінію ( $K \approx 2$  Вт/м/К) [34]. З іншого боку, утворення муліту значно зменшилося в разі включення наночастинок  $\text{TiO}_2$ , що перешкоджало доступу  $\text{SiO}_2$  до матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таке зменшення може бути компенсовано збільшенням фракції  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та кількості частинок  $\text{TiO}_2$  в неорганічному шарі [6].

На підставі проведених досліджень виявлено, що силікатний електроліт сприяє утворенню  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , тоді як фосфатний електроліт сприяє утворенню  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [27]. Муліт та  $\text{AlPO}_4$  були виявлені як побічні продукти зразка ПЕО, обробленого силікатним та фосфатним електролітами, відповідно. На відміну від муліту  $\text{AlPO}_4$ , який мав низьку теплопровідність, спричиняє нагрівання підшарового покриття (не для верхнього шару), що призводить до перетворення  $\gamma$ - на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Отже, значного збільшення  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не спостерігалось, коли спочатку утворений  $\text{AlPO}_4$  додатково оброблявся силікатним електролітом, оскільки шар, що містить  $\text{AlPO}_4$ , накладався мулітовим шаром як верхній шар. На відміну від цього, зразок після оброблення ПЕО з використанням силікатно-фосфатних електролітів згодом продемонстрував більшу частку  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  порівняно з фосфатно-силікатним аналогом.

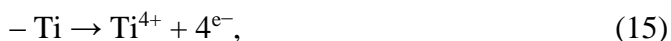
Підбиваючи підсумок,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  як основний компонент неорганічного шару після ПЕО на Al та його сплавах може бути перетворений з  $\gamma\text{-}\delta\text{-}\theta$  на фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом модуляції електричного параметра, а саме збільшенням щільності струму та часу покриття або, методом модифікації електролітного складу, а саме використання електроліту на основі силікату замість електроліту на основі фосфату. Крім того, може бути утворена нова сполука за рахунок додавання відповідних добавок під час процесу ПЕО. Зазвичай за наявності добавок або нових сполук



фазова трансформація  $\gamma$ - до  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  буде пригніченою [35]. Однак в окремих випадках можливий інший результат, коли повільна швидкість охолодження сприяє перетворенню  $\gamma$ - на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20].

### 3.3.3 Фазовий перехід неорганічного шару Ті-сплаву

Послідовні електрохімічні реакції під час утворення неорганічного шару на сплавах Ті/Ті внаслідок ПЕО наведені в рівняннях. (15) – (17):



У разі з Ті виявлено, що напруга займання ініціюється за вищої напруги, ніж напруга Al та Mg, через його високий пасивний потенціал. Наприклад, для вирощування неорганічного шару на Ті використовувалися дуже високі щільності струму 300–900 мА/см, тоді як менша щільність струму 100 мА/см зазвичай використовується в ПЕО із сплавів Al та Mg [37].

Основними структурами  $\text{TiO}_2$  є анатаз і рутил. На відміну від анатазу з більш високою об'ємною щільністю, рутил демонстрував вищу хімічну стабільність і твердість [18]. Таким чином, рутил більш бажаний для застосувань, де основний інтерес становлять такі властивості, як зносостійкість та корозійна стійкість. З іншого боку, анатаз був запропонований до використання для біоматеріалів та біоімплантантів завдяки їх здатності стимулювати ріст кісткових клітин [39]. Анатаз утворювався на ранній стадії ПЕО, а зі збільшенням температури перетворився на рутил за температури  $\sim 1\ 188\ \text{K}$  [21].

На основі характеристик щільності мікропор та кристалічності неорганічного шару було виявлено три різні шари:





щільний, тонкий (~ 70 нм) нанокристалічний шар (SL-I), середній шар із сумішшю аморфного і нанокристалічних зерен (SL-II) та верхній аморфний шар [32]. Аморфний шар над покриттям утворився внаслідок швидкого затвердіння холодного електроліту, тоді як підшар мав більше часу для затвердіння після згасання місцевих плазмових розрядів, що призводило до утворення кристалічних зерен. Змінюючи електролітний склад із використанням  $K_4P_2O_7$  та  $K_3PO_4$ , неорганічний шар виявляв різні характеристики, де з розчину  $K_3PO_4$  отримували більше рутилової фази [36]. Це явище пояснюється тим, що плазмові розряди накладали більшу теплову енергію в неорганічний шар під час процесу ПЕО в електроліті  $K_3PO_4$ . На відміну від цього частина теплової енергії може бути використана для дисоціації іонів  $P_2O_7^{4-}$  в іншому стані, запобігаючи подальшому фазовому перетворенню.

Досліджено вплив електричних параметрів на трансформацію під час ПЕО Ті та його сплавів в електроліті на основі фосфату [40]. Використовували чотири різні щільності струму: 100, 150, 200 та 250 мА/см. Результати показали, що зразок, виготовлений за 100 мА/см, виявляв найвищу частку анатазу, високу шорсткість, із середнім розміром пор ~ 2 мкм, що вважалося умовою яка найбільше підходить для стимулювання біоактивності. Крім того, за вищезазначених умов нової сполуки не було виявлено.

В алюмінатних розчинах утворювався Ті-алюмінат, тоді як у силікатних та фосфатних електролітах матриця ТіО неохоче взаємодіяла з різновидами електролітів, утворюючи нові сполуки. Частки фаз анатазу та рутилу в неорганічному шарі обчислюють за формулою в рівнянні (18) [43]:

$$- X_R = \frac{1}{1+0.8(I_A/I_R)}, \quad (18)$$

де  $I_A$  та  $I_R$  – характерні пікові інтенсивності анатазу та рутилу відповідно.

Нещодавно виявлено, що додавання аніонів борату ( $B_4O_7^{2-}$ ), силікату ( $SiO_3^{2-}$ ) та цитрату ( $C_6H_5O_7^{3-}$ ) призвело до швидкого та легшого утворення неорганічного шару на ранній стадії анодного окиснення, а також фазове перетворення з анатазу на рутил [31]. Рентгенографічний аналіз засвідчив, що швидкість фазової трансформації була позначена в порядку цитрат > силікат > борат, що відповідало характеристикам плазмових розрядів та відповідній термічній історії, що супроводжували ріст неорганічного шару в кожній пробі. Поки  $SiO_3^{2-}$  індукував утворення більшої кількості дрібних мікропор, додавання  $B_4O_7^{2-}$  і  $C_6H_5O_7^{3-}$  зменшувало пористість неорганічного шару. На відміну від анатазу та рутилу брукіт як один із поліморфів  $TiO_2$  не був ідентифікований після ПЕО, ймовірно, через низьку температуру трансформації брукіторутилу 773–873 К, таким чином, більша частина брукітів трансформувалася в інші фази [35]. Проте в інших дослідженнях виявлено структуру брукіту в усіх зразках, оброблених ПЕО, в яких використовується електроліт на основі фосфату з частотою струму та робочим циклом 1 000 Гц і 40 %, а напруга коливається від 350 В до 500 В [39].

Анатаз та рутил є важливими фазами  $TiO_2$  завдяки характерним їм властивостям. У структурно-корозійному застосуванні рутилова фаза є дуже затребуваною, але в біомедичних застосуваннях анатазна фаза є більш корисною. Перетворенню анатази на рутил сприяло підвищення щільності струму, а також використання в електролітній системі під час процесу ПЕО електролітних добавок, таких як силікат і борат. Утворення нових сполук у розчинах алюмінату було більшим, ніж в електроліті на основі силікату або фосфату, що, ймовірно, було обумовлено вищою енергією активації.

### 3.4 Роль неорганічних частинок

Наночастинки вже давно використовуються в електролітах під час ПЕО для зміни як мікроструктур, так і складу неорганічного шару. Однак механізм включення все ще перебуває на стадії обговорення, в деяких випадках без переконливих доказів. Нижче перелічені найбільш цитовані теорії, визначені провідними дослідниками [6]:

1 Наночастинки накопичуються в мікропорах, де виверження розплавленого оксиду під час плазмового розряду може викинути наночастинки [12].

2 Безперервні мікророзряди затримують наночастинки всередині розплавлених оксидів [3].

3 Електрофоретична сила рухає наночастинки на поверхню анода [20].

4 Висока температура плазмового розряду локально випаровує електроліт поблизу поверхні розділу субстрат-електроліт, залишаючи наночастинки прикріпленими до поверхні покриття [5].

5 Плазма плавить наночастинки (частково / повністю), які в подальшому поєднуються з розплавленими оксидами субстрату, утворюючи нові сполуки [42].

На відміну від загальної теорії, згідно з якою електрофоретичний рух відіграє значну роль у включенні частинок, повідомлено про можливість недостатньої швидкості переміщення частинок досить далеко до поверхні анода, обчислюючи ефективний чистий заряд, дзета-потенціал та проникність вакууму та електроліту [41]. Приблизно підраховано, що кінцева швидкість становить приблизно 7 мкм, що було б пропорційно перетягуванню частинок із невеликою часткою мікрона. З іншого боку, вчені припускали, що включенню сприяло змітання підвішених частинок у розряді відразу після колапсу плазми.

Була висунута альтернативна теорія, що ґрунтується на рентгенівських томографічних зображеннях, групою



дослідників, які оцінили обсяг електроліту, що надходить до розрядних каналів під час розрядів плазми [38]. Розміщення електролітів у порах як частина циклу розряду супроводжувалося б розширенням і подальшим колапсом плазмових бульбашок. Розрахунок проводили із застосуванням формули, показаної в рівнянні (19):

$$- V \approx \frac{\pi D^2 L}{4}, \quad (19)$$

де  $D$  і  $L$  – діаметр і довжина циліндра (пори).

Імітуючи концентрацію частинок до 4 г/л, загальна маса частинок, що надходять до циліндра, становила б приблизно  $10^{-10}$  г. Проте згідно із спостереженнями кількість частинок збільшується із збільшенням товщини покриття [34].

Однак механізм, що ґрунтується на електрофоретичній силі, є однією з найбільш досліджуваних теорій. З огляду на це, коли подається електричний струм, електрофоретична сила, яка позначена символом  $\zeta$ , рухає наночастинки до електрода з протилежним зарядом. Значення  $\zeta$  зміщується в бік негативної області зі збільшенням рН, що надає їм більшої рушійної сили для міграції від об'ємного електроліту до поверхні електрода. Включення наночастинок змінить як мікроструктуру, так і склад неорганічного шару. Такі зміни розпочинались уже на ранній стадії ПЕО. Основна фаза у верхній та проміжній областях неорганічного шару перетворюється з кристалічної на аморфну фазу [41]. Крім того, невеликі за розміром частинки (наночастинки  $\text{SiO}_2$ ) плавляться, змішуються з іншими компонентами, і це призводить до вищої частки загальної аморфної фази [28]. Незважаючи на те що дослідження щодо включення частинок уже було проведене, його результати більше зосереджувались на мікроструктурних та композиційних змінах, спричинених включенням наночастинок. Фундаментальна основа механізму включення, що використовують наночастинки

під час ПЕО, для мікроструктурних змін неорганічного шару вимагає подальших досліджень.

### 3.4.1 Роль оксиду металу

Для модифікації мікроструктури неорганічного шару під час ПЕО за допомогою інертних та реактивних компонентів використовувалися різні оксиди металів. Загалом, реактивне включення спричинило істотні зміни мікроструктур більше, ніж інертне включення, хоча здебільшого випадків обидва види викликали утворення щільних мікроструктур [23]. Оксиди металів із високими температурами плавлення часто зазнавали інертного включення там, де вони входили до вихідного стану; таким чином, окрім структурних змін, склад неорганічного шару, що виникає в результаті утворення нової сполуки, є менш опрацьованим. Оксиди металів з низькими температурами плавлення; з іншого боку, легко вступали в реакцію з матрицею окису алюмінію (у разі Al та його сплавів), утворюючи нову сполуку, що має відмінну характеристику від її матриці. Однак однакові наночастинки можуть зазнавати різних механізмів поглинання залежно від електричного параметра, складу електроліту та початкового стану наночастинок, що використовуються.

Відомо, що висока щільність струму полегшує появу реактивного включення, тоді як менша щільність струму викликає появу інертного включення. Наприклад, вивчали наночастинки  $ZrO_2$  на сплавах Mg, але використовували різну щільність струму – відповідно 50 і 200  $mA/cm^2$ ; як наслідок, отримали утворення нової сполуки  $Mg_2Zr_5O_{12}$  через більшу кількість теплової енергії, що виникає внаслідок високої щільності струму [16]. Така тенденція була підтверджена висновками інших вчених щодо Mg сплавів із використанням різних наночастинок [15].

Окрім електричних параметрів, склад електроліту також істотно сприяв характеру поглинання частинок з електроліту.



Відомо, що наночастинки  $ZrO_2$  в силікатному електроліті спричинюють лише інертне включення, де полегшено фазове перетворення з моноклонного на тетрагональний  $ZrO_2$  [26]. З іншого боку, в однаковому стані з використанням фосфатного електроліту було виявлено  $Mg_2Zr_5O_{12}$  через реакції між наночастинками  $MgO$  та  $ZrO_2$ . Температура утворення  $Mg_2Zr_5O_{12}$  в інтервалі температур 2 123–2 373 К дозволяє припустити, що температура неорганічного шару в електроліті на основі фосфатів була рівною або вищою, ніж ці значення, тоді як у силікатній системі була нижчою, ніж вищезазначені [27].

Кілька дослідницьких груп вивчали вплив розміру частинок на характер включення під час ПЕО. Дослідження використання як мікро-, так і нанорозмірних частинок  $SiO_2$  на сплаві  $Mg$  після ПЕО показало наступні результати [34]. Нанорозмірні частинки суттєво змінили мікроструктуру таким чином, що це призвело до більшої компактності завдяки рівномірному розподілу частинок порівняно з аналогом мікророзмірних частинок. Більше того, з відображення EDS та підкріпленого рентгенівськими піками, було видно, що частка  $SiO_2$  в неорганічному шарі була вищою за використання нанорозмірних частинок. Це пояснювалося тим, що дрібні частинки легше рухались до поверхні електрода і згодом рівномірно вбудовувалися через поверхню неорганічного шару. Цікаво, що за допомогою XRD-аналізу було виявлено більшу кількість  $SiO_2$  у мікророзмірах, що містяться в електроліті. Це може бути пов'язано з особливостями поглинання, утворюється велика сукупність мікророзмірних частинок через дефекти покриття; в результаті вони включені як початкова фаза.

З іншого боку, нанорозмірні частинки були більш однорідно включені в неорганічний шар, що спричинило реактивне включення, де вони зазвичай утворювали склоподібну структуру (аморфну), яка має нижчу температуру плавлення. Оскільки цей шар плавиться і поєднується з  $MgO$ , його наявність виявити важко як у вихідній фазі, так і у кристалічній, отже, проведені рентгенограми не показували виявлення  $SiO_2$ .



Більше того було виявлено, що структура матриці MgO змінюється від кристалічної до аморфної фази [24]. Згідно з даними досліджень, як фосфат, так і силікат в електроліті на лужній основі спричинюють утворення кристалічного неорганічного шару.

Численні дослідницькі групи повідомляли про включення наночастинок до Al та його сплавів за допомогою ПЕО. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який був основною складовою фазою покритого ПЕО Al та його сплавів, був широко відомий своїми характеристиками, такими як твердість та хімічна стабільність за помірної та високої температури, особливо для фази α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Доповнення матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастинками металоксиду було необхідним для поліпшення як механічних, так і трибологічних властивостей.

Включення більше ніж двох типів наночастинок до одноступеневого процесу ПЕО є широко доступним. Було виявлено синергічну поведінку, коли суміш двох стабільних оксидів SiO<sub>2</sub> та ZrO<sub>2</sub> була включена в шар Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> під час ПЕО, що відрізнялося від окремого включення [42]. Коли SiO<sub>2</sub> або ZrO<sub>2</sub> вбудовуються окремо в два різні зразки, обидва види наночастинок спричиняють зменшення пористості та збільшення товщини покриття. Наночастинки SiO<sub>2</sub> переважно вбудовувалися в мікропори, які пізніше накопичувались у вигляді крихтоподібних структур, що ущільнюють мікропори. З іншого боку, наночастинки ZrO<sub>2</sub> вбудовувалися в мікротріщини та утворювали крихтоподібну структуру. Синергія між двома різними наночастинками як блокатором мікропор та заповнювачем тріщин була очевидною під час використання обох наночастинок. Із зображень поперечного перерізу неорганічний шар із вмістом ZrO<sub>2</sub> демонстрував меншу кількість розрядних каналів, хоча він містив дрібні мікропори в середній частині зовнішнього шару, де в разі неорганічного шару, що містить SiO<sub>2</sub>, такого не було.

Досліджено ще одне подвійне включення з використанням двох різних станів добавок: один як оксид металу, а інший – як сіль. Повідомлено про використання наночастинок TiO<sub>2</sub> та солі Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> під час процесу ПЕО на сплаві Al [20]. Як відомо,



перший компонент не дисоціює в електролітах, тоді як другий дисоціює на катіони та аніони. Така поведінка може спричинити різні явища включення під час поглинання видів електролітів. Під час картографування елементів EDS було підтверджено, що слід Мо був більш рівномірним і розподіленим на всій товщині покриття, тоді як слід Ті був виявлений нерівномірно, концентрований у дефектах покриття. Це означало, що аніон із солі вбудовувався легше порівняно з зарядженими наночастинками.

Загалом включення наночастинок до матриці  $\text{TiO}_2$  переважно спрямоване на підвищення оптичних, електричних або біологічних властивостей за допомогою механізму легування. Було проведено кілька важливих досліджень легування матриці  $\text{TiO}_2$  наночастинами за допомогою ПЕО, хоча результати, ймовірно, не будуть ідеальними, прогрес постійно триває [37]. Наприклад, виявлено, що наявність  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  може сильно вплинути на поверхневі властивості неорганічного шару після ПЕО, де морфологія поверхні була відносно рівною [35]. Незважаючи на помітну різницю щодо товщини покриття, на додаток до високих фракцій рутилової фази на зображеннях поперечного перерізу зразка, утвореного в Fe-вмісному електроліті, не виявлено мікропор та порожнин. Цікаво, що, як повідомлялося в попередньому дослідженні, ширина смуги, яка відображала б фотокаталітичну активність, не залежала від морфології поверхні [31]. Таким чином, роль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на матриці  $\text{TiO}_2$  була домінуючою, щоб спричинити зрушення значення ширини забороненої зони до точки  $\sim 2,57$  eV.

Відомо, що характеристика поверхні матриці  $\text{TiO}_2$ , збагаченої  $\text{ZrO}_2$ , викликає легше осадження кісткоподібної структури порівняно з такою без додавання  $\text{ZrO}_2$ . Причини полягали в двох аспектах: 1)  $\text{ZrO}_2$  спричинює утворення високої шорсткості поверхні, що корисно для осадження апатиту; 2)  $\text{ZrO}_2$  є високосумісним із біоміметичним апатитом, який відкладається завдяки імерсії у розчин імітованої рідини тіла (SBF) [30]. Згідно з SAED-аналізом як піки  $\text{ZrO}_2$ , так і  $\text{ZrTiO}_4$  були доступні в



неорганічному шарі, що означає, що як активні, так і інертні компоненти співіснують разом.

Завдяки наступній роботі тієї самої наукової групи було встановлено, що  $t\text{-ZrO}_2$  здебільшого є вихідним станом у внутрішній частині неорганічного шару, тоді як нову сполуку,  $\text{ZrTiO}_4$ , можна було побачити лише в зовнішньому шарі [34]. Було припущено, що плазма з високою температурою може спричинити термоелектричну консолідацію між матрицею  $\text{TiO}_2$  та наночастинками  $t\text{-ZrO}_2$ , де їх можна розплавити локально для утворення  $\text{ZrTiO}_4$ .

### 3.4.2 Роль частинок вуглецю

Матеріали на основі вуглецю, такі як графен та вуглецеві нанотрубки (CNT), давно розглядаються в галузі ПЕО завдяки їх чудовим механічним властивостям та електропровідності [40]. Графен, що був відомий своїм низьким тертям, застосовувався в електролітній системі під час ПЕО на сплаві  $\text{Ti-6Al-4V}$  [37]. За наявності аніонного сурфактанту  $\zeta$  значення графіту було зміщено в негативну область (16,5 мВ), що ще більше полегшило включення. За допомогою аналізу XPS було показано, що графен добре взаємодіє з матрицею  $\text{TiO}_2$  через зв'язки  $\text{Ti-C}$  та  $\text{C-O}$ . Незважаючи на те, що неорганічний шар був дещо тонший за наявності графену, розмір мікропор був меншим та рівномірнішим [27].

Нещодавно задокументовано включення наноліста графену до неорганічного шару, виготовленого на сплаві  $\text{Al}$  за допомогою ПЕО на основі силікатно-фосфатного електроліту [20]. Мікропори та тріщини ефективно герметизувалися графеном, який згодом накопичувався на покритті завдяки взаємодії укладання  $\pi$ - $\pi$ . За таких обставин значно покращуються як твердість, так і корозійна стійкість неорганічного шару. Графен також сприяв катодному захисту, спричиняючи реакції окиснення, що збільшує стійкість до корозії.



З іншого боку, CNT використовували й інші групи вчених під час ПЕО сплавів Al та Mg. Неорганічний шар із додаванням CNT мав тонку і щільну структуру, що в період теплопровідності і зменшувала діелектричний ефект матриці MgO, яка перешкождала теплопровідності. Збільшення теплового потоку, мабуть, було зумовлене збільшенням теплопровідності за рахунок наявності CNT, низької товщини покриття та високої емісійності. Додавання CNT істотно сприяло випромінюванню в діапазоні 5–8 мкм, вимірюваному за температури 373 К [35]. З іншого боку, CNT також використовувався для поліпшення фотокаталітичних властивостей матриці TiO<sub>2</sub> [34].

Відомо, що включення багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) на сплав Al за допомогою ПЕО покращує компактність, а також зменшує мікродфекти в неорганічному шарі [31]. У результаті антикорозійні властивості значно покращилися. Включення алмазного порошку під час ПЕО покращує як твердість, так і зносостійкі властивості сплаву Al [24]. З додаванням алмазних частинок 6 г/л морфологія покриттів була змінена від відносно гладкопористих структур із численними мікротріщинами до грубощільних структур із значним зменшенням мікропор.

### 3.4.3 Роль інших частинок

Керамічні частинки, такі як SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, або полімер, такий як політетрафторетилен (PTFE), зазвичай вбудовуються в оксидний шар завдяки інертному включенню [25]. З іншого боку, (Hyaluronic acid) HA може зазнавати частково реактивного включення, за умови, що теплової енергії було достатньо для полегшення розщеплення HA. Відомо, що включення порошку HA під час ПЕО на сплав AZ31 Mg супроводжувалося частковою дисоціацією HA до β-трикальцію фосфату (β-TCP), що, як вважали, було обумовлено низькою температурою розщеплення HA ~ 973 К [27].



Цікаво, що вдалося успішно розробити товстий шар НА з меншою кількістю забруднень (із побічних реакцій) на сплавах Ті, використовуючи виключно розчин КОН порівняно з розчином  $K_3PO_4$  [31]. За допомогою XRD-аналізу неорганічного шару в електроліті, що містить лише КОН, виявлено, що такий шар НА мав дуже подібну картину дифракції до чистої НА, тоді як результати EDS показали, що елементи Са і Р були виявлені в усій товщині покриття, із співвідношенням Са/Р, подібним до чистого НА. Ці результати свідчать про те, що товстий шар НА був успішно розроблений без втручання інших видів електролітів.

З іншого боку, SiC значно покращив товщину неорганічного шару. Нещодавно вивчено вплив  $Si_3N_4$  із трьома різними розмірами частинок  $\sim 0,02$  мкм,  $0,1-0,8$  мкм та  $1-5$  мкм на Mg-сплав за допомогою ПЕО [33]. Частинки  $Si_3N_4$  були інертно включені і рівномірно розподілені в матриці MgO. На жаль, вони не впливали на компактність неорганічного шару після ПЕО і мали тенденцію виявляти негативні ефекти в разі збільшення концентрації; таким чином, захист від корозії не був достатньо покращений. Загалом керамічні частинки (SiC,  $Si_3N_4$ ) мали тенденцію до включення в матрицю неорганічного шару по всій товщині покриття.

Інший тип наночастинок, такий як  $MoS_2$ , вже використовувався в ПЕО для оздоблення матриці  $TiO_2$  зі сплаву Ті-6Al-4V [37]. Хоча розмір пор та пористість неорганічних шарів з частинками  $TiO_2$  та без них були майже однаковими, поверхня, що містить пластівчасті частинки, була виявлена у зразках, оброблених  $MoS_2$ -вмісним електролітом. Такі частинки нерівномірно розподіляються в неорганічному шарі та переважно концентруються в мікропорах. За наявності  $MoS_2$  шар  $TiO_2$  виявляв кращі трибологічні властивості, ніж без  $MoS_2$ , завдяки пластівчастим структурам над неорганічним шаром.

Включення металевих наночастинок не показало явних відмінностей у мікроструктурі між частинками, що містять і не містять частинок у неорганічному шарі, якщо до електроліту не було додано великої кількості наночастинок [40]. Зі збільшенням

кількості наночастинок Ag з 0,1 г/л до 0,3 г/л середній розмір мікропор почав зменшуватися.

Зовсім недавно було досліджено вплив органічних добавок, таких як метанол, етанол, формамід, сечовина, додецилсульфат натрію та гліцерину на поведінку включення нано/мікрочастинок за допомогою одностадійної ПЕО [26]. Результати засвідчили, що наявність наночастинок певною мірою змінила мікроструктури і що їх включенню сприяли органічні добавки. Найбільший приріст вмісту частинок спостерігався у зразку, покритому електролітом, що містить сечовину, з нанорозмірними частинками. На відміну від них макрочастинки демонстрували різну поведінку, їх включення неможливо зробити легко, оскільки вони зазвичай швидко агломеруються. Отже, вплив органічних сполук на включення субмікронних частинок не міг показати значних результатів. Насправді ступінь включення різко знизився пропорційно збільшенню розміру частинок. Згідно із зображеннями поперечних перерізів між плівкою та основою існує прийнятна адгезія і не виявлено порожнеч. Кількість включених наночастинок збільшується пропорційно концентрації сечовини в електроліті до 20 г/л. Подальше збільшення понад 20 г/л, перервало процес ПЕО.

Виявлено, що під час ПЕО утворюється частинка, подібна до порожнистої сфери, розміром від 10 нм до 10 мкм, яка викидається з оксидного шару в об'ємний електроліт [25]. Автори пояснили, що такі частинки мають подібні характеристики з млинцеподібними структурами за ПЕО-покриття. У цьому контексті механізм був таким: зародження плазмових розрядів усередині порожнини призводить до поширення ударної хвилі, яка штовхає розплавлений оксид до випускного отвору порожнини. Через високий тиск розплавлений оксид продувався, як гумова куля, викинута в об'ємний електроліт. Порожнистий шар швидко застигав у холодному електроліті.

## Список використаної літератури

1. In vivo osseointegration and erosion of nacre screws in an animal model / J-D. Kün-Darbois, H. Libouban, G. Camprasse, S. Camprasse, D. Chappard // *J. Biomed. Mater. Res.* 2020. P. 1–9.
2. Scaffolds and coatings for bone regeneration / H. F. Pereira, I. F. Cengiz, F. S. Silva, R. L. Reis, J. M. Oliveira // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 2020. Vol. 31 (3). P. 27. DOI: 10.1007/s10856-020-06364-y.
3. Finite element analysis of bone and implant stresses for customized 3D-printed orthopaedic implants in fracture fixation / L. Yan, J. L. Lim, J. W. Lee, C. S. H. Tia, G. K. O'Neill, D. Y. R. Chong // *Medical & Biological, Engineering & Computing.* 2020. Vol. 58(5). P. 921–931. URL: <https://doi.org/10.1007/s11517-019-02104-9>.
4. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration / L. Le Gurehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq // *Dental materials.* 2007. Vol. 23 (7). P. 844–854.
5. Hydrodynamic control of titania nanotube formation on Ti-6Al-4V alloys enhances osteogenic differentiation of human mesenchymal stromal cells / J. Li, I. Mutreja, S. Tredinnick, M. Jermy, G. J. Hooper, T. B. F. Woodfield // *Materials Science & Engineering.* 2020. Vol. 109. P. 110562. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110562.
6. Effect of shot peening on the mechanical properties and cytotoxicity behaviour of titanium implants produced by 3D printing technology / R. Zebrowski, M. Walczak, A. Korga, M. Iwan, M. Szala // *Journal of Healthcare Engineering.* 2019. Vol. 2019. Article ID 8169538, 11 pages. URL: <https://doi.org/10.1155/2019/8169538>.
7. The integration of pore size and porosity distribution on Ti-6Al-4V scaffolds by 3D printing in the modulation of osteo-differentiation / J. Wo, S. Huang, D. Wu, J. Zhu, Z. Li, F. Yuan // *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials.* 2020. Vol. 18. P. 1–10.



8. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: thematic review / T. Xue, S. Attarilar, S. Liu, J. Liu, X. Song, L. Li, B. Zhao, Y. Tang // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. Vol. 8. P. 603072.
9. Antimicrobial polymers for additive manufacturing / C. M. González-Henríquez, M. A. Sarabia-Vallejos, J. R. Hernandez // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20 (5). P. 1210. DOI: 10.3390/ijms20051210.
10. Exploring macroporosity of additively manufactured titanium metamaterials for bone regeneration with quality by design: a systematic literature review / D. Martinez-Marquez, Y. Delmar, S. Sun, R. A. Stewart // *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 4794. DOI: 10.3390/ma13214794.
11. Multi-scale surface treatments of titanium implants for rapid osseointegration: a review / Q. Wang, P. Zhou, S. Liu, S. Attarilar, R. Lok-Wang Ma, Y. Zhong, L. Wang // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. P. 1244. DOI: 10.3390/nano10061244.
12. 3D printing for hip implant applications: a review / O. Okolie, I. Stachurek, B. Kandasubramanian, J. Njuguna // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 2682. DOI: 10.3390/polym12112682.
13. Hierarchical porous  $Mg_2SiO_4-CoFe_2O_4$  nanomagnetic scaffold for bone cancer therapy and regeneration: Surface modification and in vitro studies / A. Bigham, A. H. Aghajanian, A. Saudi, M. Rafienia // *Materials Science & Engineering C*. 2020. Vol. 109. P. 110579.
14. Hot isostatic pressure treatment of 3D printed Ti6Al4V alters surface modifications and cellular response / M. B. Berger, T. W. Jacobs, B. D. Boyan, Z. Schwartz // *J. Biomed. Mater. Res.* 2019. P. 1–12.
15. Calcium phosphate coated 3D printed porous titanium with nanoscale surface modification for orthopedic and dental applications / S. Bose, D. Banerjee, A. Shivaram, S. Tarafder, A. Bandyopadhyay // *Mater Des.* 2018. Vol. 151. P. 102–112. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.049.



16. Additively manufactured 3D porous Ti-6Al-4V constructs mimic trabecular bone structure and regulate osteoblast proliferation, differentiation and local factor production in a porosity and surface roughness dependent manner / A. Cheng, A. Humayun, D. J. Cohen, B. D. Boyan, Z. Schwartz // *Biofabrication*. 2014. Vol. 6. P. 045007.
17. Metallic Nanomaterials for Bone Tissue Engineering / S. Dhivya, J. Ajita, N. Selvamurugan // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2015. Vol. 11, No. 10. P. 1675–1700.
18. Effects of Lasers and Their Delivery Characteristics on Machined and Micro-Roughened Titanium Dental Implant Surfaces / T. Fenelon, M. M. Bakr, L. J. Walsh, R. George / *Bioengineering* 2020. Vol. 7. Issue 93. DOI: 10.3390/bioengineering7030093.
19. Selective laser melted titanium alloys for hip implant applications: Surface modification with new method of polymer grafting / S. Ghosh, S. Abanteriba, S. Wong, S. Houshyar // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018. Vol. 87. P. 312–324.
20. Effects of plasma electrolytic oxidation process on the mechanical properties of additively manufactured porous biomaterials / Z. G. Karaji, R. Hedayati, B. Pouran, I. Apachitei, A. A. Zadpoor // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 76. P. 406–416.
21. Laser Peening Process and Its Impact on Materials Properties in Comparison with Shot Peening and Ultrasonic Impact Peening / A. K. Gujba, M. Medraj // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 7925–7974. DOI: 10.3390/ma7127925.
22. Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites Based on 3D-Printing Technology for Orthopedic and Dental Applications / X. Han, D. Yang, C. Yang, S. Spintzyk, L. Scheideler, P. Li, D. Li, J. Geisgerstorfer, F. Rupp // *J. Clin. Med.* 2019. Vol. 8. P. 240. DOI: 10.3390/jcm8020240.
23. Robust hybrid elastomer/metal-oxide superhydrophobic surfaces / S. Hoshian, V. Jokinen, S. Franssila // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12 (31). P. 6526–6535. DOI: 10.1039/c6sm01095d.



24. Functionalization of 3D-printed titanium alloy orthopedic implants: a literature review / Z. Jing, T. Zhang, P. Xiu, H. Cai, Q. Wei, D. Fan, X. Lin, C. Song, Z. Liu // *Biomed Mater.* 2020. Vol. 15 (5). P. 052003. DOI: 10.1088/1748-605X/ab9078.
25. Cell-laden Hydrogel/Titanium Microhybrids: Site-specific cell delivery to metallic implants for improved integration / G. Koenig, H. Ozcelik, L. Haesler, M. Cihova, S. Ciftci, A. Dupret-Bories, C. Debry, M. Stelzle, P. Lavalle, N. E. Vrana // *Acta Biomaterialia.* 2016. Vol. 33. P. 301–310. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.01.023.
26. Biomechanical analysis and comparison of 12 dental implant systems using 3D finite element study / R. Liang, W. Guo, X. Qiao, H. Wen, M. Yu, W. Tang, L. Liu, Y. Wei, W. Tian // *Comput Methods Biomech Biomed Engin.* 2015. Vol. 18 (12). P. 1340-1348. DOI: 10.1080/10255842.2014.903930.
27. Bioactive calcium silicate/poly- $\epsilon$ -caprolactone composite scaffolds 3D printed under mild conditions for bone tissue engineering / Y.-H. Lin, Y.-C. Chiu, Y.-F. Shen, Y.-H. A. Wu, M.-Y. Shie // *J. Mater Sci: Mater Med.* 2018. Vol. 29. P. 11. DOI: 10.1007/s10856-017-6020-6.
28. Peptide-Enriched Silk Fibroin Sponge and Trabecular Titanium Composites to Enhance Bone Ingrowth of Prosthetic Implants in an Ovine Model of Bone Gaps / A. B. Lovati, S. Lopa, M. Bottagisio, G. Talò, E. Canciani, C. Dellavia, A. Alessandrino, M. Biagiotti, G. Freddi, F. Segatti, M. Moretti // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* 2020. Vol. 19 (8). P. 563203. DOI: 10.3389/fbioe.2020.563203.
29. New Dental Implant with 3D Shock Absorbers and Tooth-Like Mobility – Prototype Development, Finite Element Analysis (FEA), and Mechanical Testing / A. Manea, G. Baciut, M. Baciut, D. Pop, D. S. Comsa, O. Buiga, V. Trombitas, H. Colosi, I. Mitre, R. Bordea, M. Manole, M. Lenghel, S. Bran, F. Onisor // *Materials.* 2019. Vol. 12. P. 3444. DOI: 10.3390/ma12203444.
30. Imagebased design and 3D- metal printing of a rat hip implant for use in a clinically representative model of joint Replacement / A. D. M. Paish, H. N. Nikolov, I. D. Welch, A. O. El- Warrak,





- M. G. Teeter, D. D. R. Naudie, D. W. Holdsworth // *J. Orthop Res.* 2020. Vol. 38. P. 1627–1636.
31. Selection of the optimum 3D-printed pore and the surface modification techniques for tissue engineering tracheal scaffold in vivo reconstruction / S. Pan , Y. Zhong, Y. Shan, X. Liu, Y. Xiao, H. Shi // *J Biomed Mater Res Part A.* 2019. Vol. 107A. P. 360–370.
  32. 3D printed mesh reinforcements enhance the mechanical properties of electrospun scaffolds / N. W. Pensa, A. S. Curry, P. P. Bonvallet, N. F. Bellis, K. M. Rettig, M. S. Reddy, A. W. Eberhardt, S. L. Bellis // *Biomaterials Research.* 2019. Vol. 23. P. 22. URL: <https://doi.org/10.1186/s40824-019-0171-0>.
  33. Micro- and Nano-structured 3D Printed Titanium Implants with Hydroxyapatite Coating for Improved Osseointegration / J. Qin, D. Yang, S. Maher, L. Lima-Marques, Y. Zhou, Y. Chen, G. J. Atkins, D. Losic // *J Mater Chem B.* 2018. Vol. 6 (19). P. 3136-3144. DOI: 10.1039/c7tb03251j.
  34. Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance Osseointegration / J. C. M. Souza, M. B. Sordi, M. Kanazawa, S. Ravindran, B. Henriques, F. S. Silva, C. Aparicio, L. F. Cooper // *Acta Biomaterialia* 94. 2019. P. 112–131.
  35. Metallic powder-bed based 3D printing of cellular scaffolds for orthopaedic implants: A state-of-the-art review on manufacturing, topological design, mechanical properties and biocompatibility / X. P. Tan, Y. J. Tan, C. S. L. Chow, S. B. Tor, W. Y. Yeong // *Materials Science and Engineering C.* 2017. Vol. 76. P. 1328–1343.
  36. Controlled release of BMP-2 from titanium with electrodeposition modification enhancing critical size bone formation / F.-Y. Teng, I-C. Tai, M.-L. Ho, J.-W. Wang, L. W. Weng, Y. J. Wang, M.-W. Wang, C.-C. Tseng // *Materials Science & Engineering: C.* 2019. Vol. 105. P. 109879.
  37. Improved Bioactivity of 3D Printed Porous Titanium Alloy Scaffold with Chitosan/Magnesium-Calcium Silicate Composite for Orthopaedic Applications / C.-H. Tsai, C. H. Hung, C.-N. Kuo, C.-Y. Chen, Y.-N. Peng, M.-Y. Shie // *Materials.* 2019. Vol. 12 (203). DOI :10.3390/ma12020203.



38. Effect of Pore Size on the Physicochemical Properties and Osteogenesis of Ti6Al4V Porous Scaffolds with Bionic Structure / C. Wang, D. Xu, S. Li, C. Yi, X. Zhang, Y. He, D. Yu // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 28684–28692.
39. Mesoporous Bioactive Glass Functionalized 3D Ti-6Al-4V Scaffolds with Improved Surface Bioactivity / X. Ye, S. Leeflang, C. Wu, J. Chang, J. Zhou, Z. Huan // Materials. 2017. Vol. 10. P. 1244. DOI :10.3390/ma10111244.
40. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly (L-lactide) / P. Zhang, Z. Hong, T. Yu, X. Chen, X. Jing // Biomaterials. 2009. Vol. 30. P. 58–70.
41. A comparative study of the osteogenic performance between the hierarchical micro/submicro-textured 3D-printed Ti6Al4V surface and the SLA surface / J. Zhang, J. Liu, C. Wang, F. Chen, X. Wang, K. Lin // Bioactive Materials. 2020. Vol. 5. P. 9–16.
42. Ag modified mesoporous bioactive glass nanoparticles for enhanced antibacterial activity in 3D infected skin model / K. Zheng, P. Balasubramanian, T. E. Paterson, R. Stein, S. MacNeil, S. Fiorilli, C. Vitale-Brovarone, J. Shepherd, A. R. Boccaccini // Materials Science & Engineering C. 2019. Vol. 103. P. 109764.
43. 3D printed zirconia ceramic hip joint with precise structure and broad-spectrum antibacterial properties / Y. Zhu, K. Liu, J. Deng, J. Ye, F. Ai, H. Ouyang, T. Wu, J. Jia, X. Cheng, X. Wang // International Journal of Nanomedicine. 2019. Vol. 14. P. 5977–5987.



Навчальне видання

**Методичні рекомендації**  
з курсу «Сучасні європейські тенденції  
в галузі біомедичної вищої освіти: біонаноматеріали»  
для студентів, аспірантів та інших здобувачів вищої освіти  
всіх спеціальностей  
денної форми навчання

**Розділ «Методи модифікації металевих поверхонь»**

Відповідальний за випуск В. А. Сміянов  
Редактори: Н. З. Ключко, С. М. Симоненко  
Комп'ютерне верстання О. М. Олешко

Підписано до друку 11.05.2021, поз. 73.  
Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 3,95. Обл.-вид. арк. 4,28. Тираж 5 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.



With the support of the  
Erasmus+ Programme  
of the European Union



Erasmus+  
Jean Monnet Modules