

УДК 620.197.5

*О.О. Калініченко, С.В. Ковальов, Н.В. Ковальова***СИНТЕЗ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВІ Ti–15Mo МЕТОДОМ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОКСИДУВАННЯ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Робота присвячена синтезу оксидно-керамічних покриттів методом плазово-електролітичного оксидування (ПЕО) з розчинів нового складу для цілей імплантології. Отримано серію кальцій-фосфатних покриттів на сплавi Ti–15Mo. Розроблено нові електроліти із підвищеним вмістом кальцію і фосфору, при використанні яких можна отримувати матеріали із заданими фізико-хімічними та механічними властивостями. Встановлено взаємозв'язок між хімічним складом електроліту та хімічним складом, товщиною, морфологією, шорсткістю, пористістю, мікротвердістю і змочуваністю одержаних покриттів. Показано, що покриття, отримане з електроліту, що містить силікат-іони, має підвищене значення механічної міцності. На основі експериментальних даних був обраний найкращий електроліт з розглянутих в роботі для виготовлення біоактивного покриття на поверхні сплаву Ti–15Mo. Покриття, отримане з фторвмісного електроліту (склад, г/л: $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 5–15; $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 5–15; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 5–15; КОН 3–5; NaF 5–15), мало високий вміст кальцію та фосфору в складі, найбільшу пористість та шорсткість, найнижче значення модуля пружності та найменший кут змочування поверхні. Комбінація сплаву Ti–15Mo із запропонованими в роботі кальцій-фосфатними біоактивними покриттями, отриманими методом ПЕО, відкриває широкі перспективи для створення імплантатів із заданими функціональними властивостями.

Ключові слова: імплантати, титан, молибден, кальцій-фосфатні покриття, плазово-електролітичне оксидування.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-167-4-70-81

Вступ

У сучасній імплантології матеріали на основі титану, зокрема його сплави, посідають провідне місце серед конструкційних біоматеріалів завдяки високій біосумісності, корозійній стійкості та механічним характеристикам, що наближені до властивостей кісткової тканини [1,2]. Найбільш поширеними є титанові сплави, серед яких значну увагу привертають β-титанові системи, зокрема

сплав Ti–15Mo [3]. Цей сплав характеризується гарною біосумісністю, має високу корозійну та зносостійкість, низький модуль пружності та добру пластичність. Молибден є безпечним легуючим елементом і стабілізує β-фазу. Збільшення кількості β-фази призводить до зниження модуля пружності і, отже, до кращої механічної сумісності з природною кісткою [4,5]. Завдяки поєднанню прийнятної міцності та високої

© О.О. Калініченко, С.В. Ковальов, Н.В. Ковальова, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

О.О. Kalinichenko, S.V. Kovalyov, N.V. Kovalova

пластичності цей сплав був випробуваний, як матеріал медичного призначення, перспективний для виготовлення стоматологічних та ортопедичних імплантатів. Слід зауважити, що поверхня титанових матеріалів потребує модифікації для покращення її біоактивності та сприяння швидкій остеointegraції імплантату [6]. Одним із найефективніших методів модифікації поверхні титанових матеріалів є плазово-електролітичне оксидування (ПЕО), яке дозволяє формувати пористі оксидні покриття, здатні покращувати взаємодію поверхні імплантату з тканинами організму. Процес ПЕО дає змогу формувати оксидні шари з пористою структурою, високою адгезією до основи та контрольованим хімічним складом, що забезпечує кращу остеointegraцію імплантатів у живій тканині [7]. Дослідження показали, що ПЕО у кальцій-фосфатних електролітах сприяє утворенню мікропористої структури з високим вмістом біоактивних елементів, зокрема кальцію та фосфору, які стимулюють кісткову регенерацію [8,9]. Склад електроліту суттєво впливає на морфологію, фазовий склад і біоактивність утвореного шару. Зокрема, використання фосфатвмісних електролітів сприяє формуванню мікропористої поверхні з утворенням фази апатазу та аморфних сполук фосфору, що покращує змочуваність і біосумісність покриття. Додавання до електроліту сполук кальцію та фосфору стимулює формування біоактивних фаз, таких як гідроксіапатит і трикальційфосфат, що забезпечують інтенсивне осадження апатитоподібних структур при контакті з біологічними рідинami [10]. Додатково ПЕО-захисні шари зменшують швидкість іонного розчинення титану та молибдену, тим самим знижуючи ризик запальних реакцій після імплантації [11].

Метою цієї роботи стало дослідження впливу умов процесу плазово-електролітичного оксидування та складу електроліту на формування структури, морфології, фазового складу та механічних властивостей покриттів на сплаві Ti–15Mo. Отримані результати можуть сприяти оптимізації технології поверхневої модифікації та підвищенню ефективності імплантаційних систем у медичній практиці.

Методика експерименту

Як основу використовували сплав титану Ti–15Mo ASTM F 2066 (мас. %: Н 0,015; N 0,05; С 0,1; Fe 0,1; О 0,2; Мо 14–16, Ti залишок), наданий PX Group (La Chaux-de-Fonds, Switzerland).

Зразками були циліндри діаметром 14 мм та товщиною 10 мм. Зразки попередньо піддавали ультразвуковій чистці, знежиренню в етанолі та

промивці дистильованою водою.

Оксидування проводили з позитивною і негативною складовими за струмом, оскільки це сприяло стабілізації умов проведення процесу у зоні оброблення [12]. Катодні імпульси допомагали швидко вирівнювати концентраційні зміни, що виникали під час анодування, зменшувати локальну кислотність середовища та більш рівномірно розподіляючи продукти реакції. Це дозволяло отримати покриття з більш однорідною товщиною та складом, сприяло покращенню адгезії оксидно-керамічного шару до основи, знижувало ймовірність мікротріщин та підвищувало загальну якість покриття.

Анодно-іскрове оксидування проводили за густини струму на аноді 1500 А/м² та 750 А/м² на катоді. Тривалість процесу становила 5 хв. Після закінчення процесу зразки промивали дистильованою водою та сушили на повітрі. Зразки отримували 3 серіями з відтворенням властивостей з 5 електролітів, склад та фізичні властивості яких наведено в табл. 1.

Вибір електролітів був оснований на наступній гіпотезі. Для одержання покриття з високим вмістом кальцію та фосфору необхідно включити до складу електролітів хімічні сполуки, що містять їх комбінації. Для дослідження електролітів з різними значеннями рН додатково вводились інші сполуки (КОН, Трилон Б). Для вивчення можливого впливу складу електроліту на властивості отриманих покриттів в електроліт вводили різні додаткові сполуки (Na₂SiO₃, NaF).

Дослідження морфології поверхні та визначення елементного складу зразків проводилось методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопа Tescan Mira 3 LMU. Для забезпечення більшої провідності деякі зразки перед дослідженням були покриті тонким (30 нм) провідним шаром Au за допомогою установки (іонного розпорошення) Gatan 682 PECS. Зображення отримували за використання детектора вторинних електронів (SE) та зворотно відбитих електронів (BSE).

Елементний склад покриття визначали за допомогою спектрометра Oxford Instruments X-max 80 mm². Як альтернативний аналіз та для підтвердження результатів вимірювань елементного аналізу проводили пряме вимірювання масової частки хімічних елементів методом неруйнівного енергодисперсійного рентген-флуоресцентного аналізу на спектрометрі з поляризацією Rigaku NexCG II.

Змочуваність визначали шляхом вимірювання кута змочування за допомогою методу оптичної мікроскопії. Перед вимірюванням поверхню по-

криття знежирювали та наносили на неї краплю дистильованої води. Роботу адгезії розраховували за допомогою рівняння Юнга-Дюпре.

Геометричні параметри поверхні покриття досліджувались на профілометрі «Micron-alpha», можливості та принцип роботи якого описані в роботі [13].

Фізико-механічні властивості поверхні зразків досліджували методом неперервного вдавлювання індентора (інструментального індентування) з використанням універсального мікро/нанотвердоміра «Micron-Gamma» [13]. Випробування проводили з навантаженням масою 10 г зі швидкістю навантаження 1 г/с. На кожному зразку проводили по 5 вимірювань з кроком 50 мкм між відбитками індентора. Аналіз і обробка зареєстрованих діаграм індентування для визначення твердості й контактного модуля пружності проводились автоматично за допомогою програмного забезпечення приладу та базувались на методі Олівера і Фара. Для кожного зразка проводили 3 вимірювання, після чого знаходили середнє значення.

Товщину отриманих покриттів вимірювали вихрострумовим товщиноміром FMP 10. Прямі вимірювання пористості виконували за допомогою мікроскопа (ULAB XSP-137, об'єктиви Acromatic $\times 4$, $\times 10$). Одержані зображення обробляли за допомогою програми Image J версії

1.46. Обчислювали площу відкритих пор та її відношення до загальної видимої поверхні.

З кожного розчину було синтезовано по 3 серії дослідних зразків. Як результати випробувань наведено усереднені дані.

Результати та їх обговорення

Метод плазмово-електролітичного оксидування дозволяє одержувати оксидно-керамічні покриття, які формуються на поверхні металевої основи або сплаву шляхом утворення плазми на поверхні електрода під час проходження електричного струму. При цьому утворюється міцна добре зчеплена з поверхнею плівка, яка складається з переважної кількості оксиду титану та домішок інших елементів з електроліту, які можуть включатись та суттєвим чином змінювати склад та властивості покриття. Це робить цей метод створення покриттів унікальним стосовно можливої різноманітності утворюваних за складом і властивостями покриттів. Саме це дозволяє формувати пористі оксидні покриття на поверхні медичних матеріалів, що здатні покращувати взаємодію поверхні імплантату з тканинами організму [14].

Середній елементний об'ємний склад оксидної плівки, одержаної методом ПЕО з електролітів, наведених в табл. 1, визначали за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу на приладі Rigaku NexCG II. Результати аналізу на-

Таблиця 1

Склад та властивості електролітів

№	Склад електроліту, г/л	pH	Питомий електричний опір, МОм·см
1	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 12–25 Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O 2–6	6	155
2	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ 10–20 Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 4–10	5	1,35
3	Na ₆ P ₆ O ₁₈ 5–15 Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ 5–15 Ca(H ₂ PO ₂) ₂ 5–15 KOH 3–5 NaF 5–15	13	1,22
4	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ 10–20 H ₃ PO ₄ (5,119 н.) 60–80 Трилон Б (0,33 н.) 800 мл KOH 50–85 до pH 13	13	54
5	Na ₆ P ₆ O ₁₈ 8–15 Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O 12–20 Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ 5–15 Трилон Б (0,33 н.) 100 мл Na ₂ SiO ₃ 3–10 KOH до pH 13	13	1,22

ведені у табл. 2.

Вміст хімічних елементів О та Тi в осадах, отриманих з різних електролітів, змінюється в межах до 10%. Оксидна плівка, одержана з електроліту № 3, що містить додатково іони фтору, має найменший вміст титану (12,5 мас.%) та найбільший вміст кисню (75,1 мас.%), що обумовлено значною товщиною утвореної оксидної плівки (табл. 3). Покриття, отримані з електролітів № 4 та 5, що містять Трилон Б, мають найменший вміст кисню (65,1 та 68,5 мас.%) та найбільший вміст титану (22,3 та 22,1 мас.%), відповідно.

Вміст Мо в покриттях складає близько $2,8 \pm 0,2$ мас.%, за виключенням покриття, отриманого з електроліту № 4, що додатково містить фосфорну кислоту. Це покриття має найбільший вміст Мо (4,47 мас.%).

Вміст кальцію в покриттях суттєво змінюється в залежності від складу електроліту та становить від 0,157 до 3,91 мас.% при незначній різниці в концентраціях кальцію в електролітах, що вказує на вплив добавок до електролітів на вміст кальцію в покритті.

Фосфору в різних покриттях міститься від 2,02 до 6,39 мас.%. Найбільший вміст фосфору спостерігається в покритті, отриманому з електроліту № 4 (6,39 мас.%).

Наявність кальцію та фосфору в покритті позитивно впливає на процес остеointegraції. З літературних джерел випливає, що оптимальним є співвідношення кальцію до фосфору (Са/Р) у поверхневому шарі покриття 1,67, що відповідає значенню в гідроксиапатиті, який складає мінеральну частину природної кістки людини [4]. Найближчими до цього співвідношення є покриття, одержані з електроліту № 3, що містить іони фтору, та електроліту № 5, який містить Трилон Б, аніони кремнієвої кислоти та ацетат-іони. Покриття з електроліту № 3, окрім найвищого співвідношення Са/Р, має ще підвищену кількість кальцію та фосфору у складі. Якщо припустити,

що весь кальцій, присутній в електроліті, утворює гідроксиапатит, то кількість гідроксиапатиту буде найбільшою в покритті з електроліту № 3. На нашу думку, висока концентрація кальцію в цьому покритті є наслідком утворення нерозчинної сполуки кальцію з фтором.

На рис. 1 наведені фотографії поверхонь покриттів зразків, одержаних методом ПЕО з розчинів різного складу. З рисунків видно, що поверхні усіх одержаних покриттів мають значну шорсткість та пористість по зрівнянню із зразком без покриття.

На рис. 2 надані двовимірні топографії поверхонь покриттів цих зразків. Профілограми поверхонь зразків вказують на те, що в результаті ПЕО значно збільшується пористість та шорсткість матеріалу у зрівнянні зі зразком без покриття. З рисунків видно, що найбільш розвинену поверхню та глибину пор (до 30 мкм) має покриття, одержане з електроліту № 3, що містить іони фтору.

Для кількісної оцінки шорсткості покриттів були проведені вимірювання геометричних характеристик одержаних осадів, які визначались за критеріями шорсткості R_a і R_z та істинною площею $S_{\text{заг}}$ (на геометричній поверхні 58800 мкм²). Данні вимірювань наведені в табл. 3 та одержані як середні значення з 5 вимірювань товщини, пористості, шорсткості (R_a і R_z) та істинної площі ($S_{\text{заг}}$) досліджуваної частини покриттів на сплаві Тi–15Мо. Дані табл. 3 вказують, що зразок, одержаний з електроліту № 3, що містить іони фтору, має найбільш шорстку та розвинену поверхню відповідно до показників R_a , R_z та $S_{\text{заг}}$. Найменші значення пористості, шорсткості та товщини має зразок, одержаний з електроліту № 1, який містить ацетат іони. Покриття з електролітів № 2, № 4 та № 5 мають середні значення геометричних показників поверхні, але вони значно більше, ніж значення для основи без покриття.

Відносна кількість пор суттєво відрізняється і коливається для різних покриттів в межах 11–47%. Максимально вкритий порами (47%) зра-

Таблиця 2

Відносний вміст елементів в об'ємі покриття та сплаві без покриття

№ зразка	Са/Р	О, мас.%	Тi, мас.%	Са, мас.%	Р, мас.%	Мо, мас.%	Na, мас.%	К, мас.%	Si, мас.%
1	0,04	74,54	18,5	0,157	3,71	3,02	–	–	–
2	0,46	71,22	17,2	2,69	5,88	3,03	–	–	–
3	0,69	75,1	12,5	3,91	5,68	2,6	0,1	0,2	–
4	0,2	65,1	22,3	1,3	6,39	4,47	0,31	0,1	–
5	0,73	68,5	22,1	1,49	2,02	2,82	0,997	0,1	0,75
0 (без покриття)	–	–	83,7	–	–	16,3	–	–	–

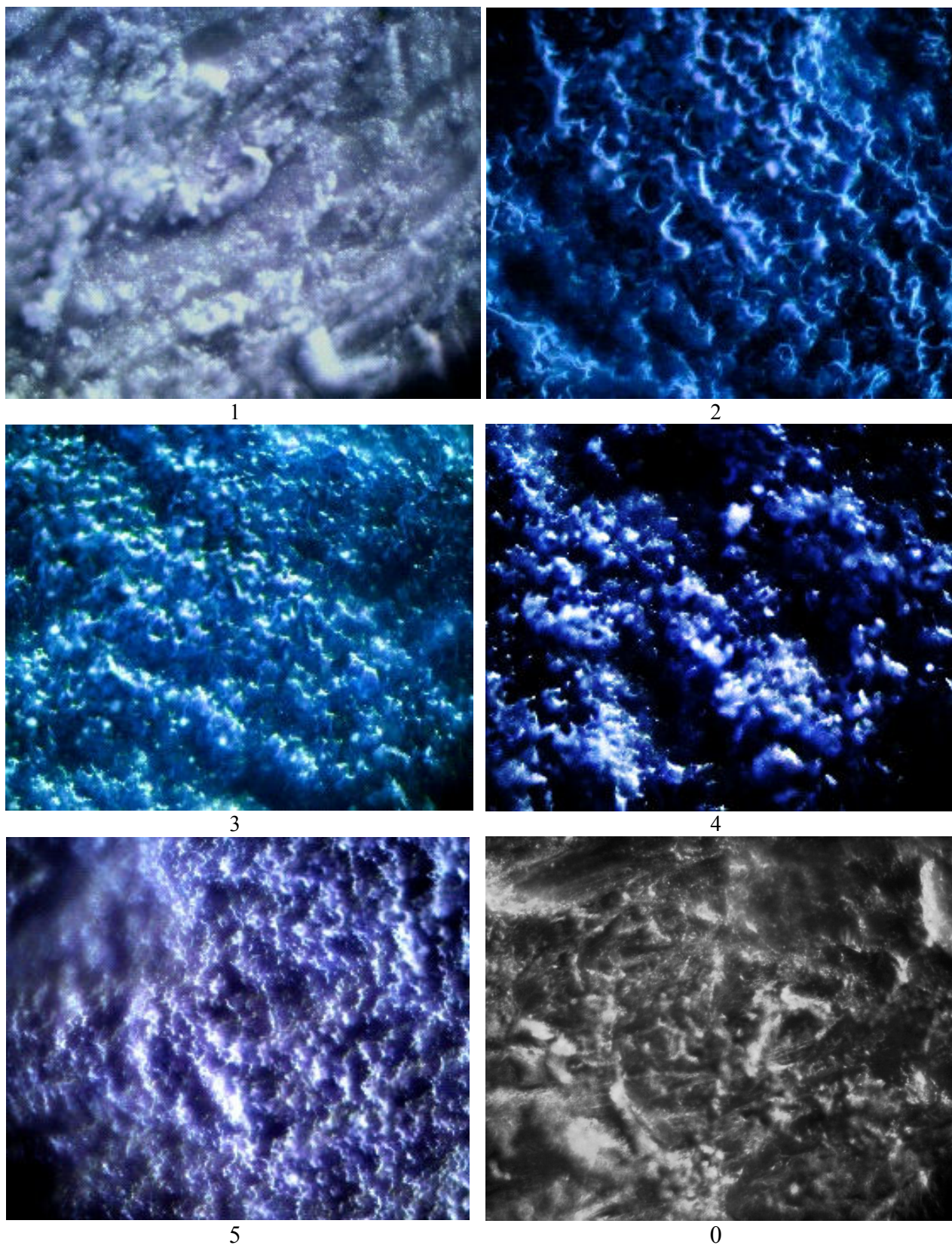


Рис. 1. Фотографії поверхні оксидної плівки з розчинів різного складу (збільшення у 40 разів), де 1–5 – номери зразків відповідно до табл. 1; 0 – зразок без покриття

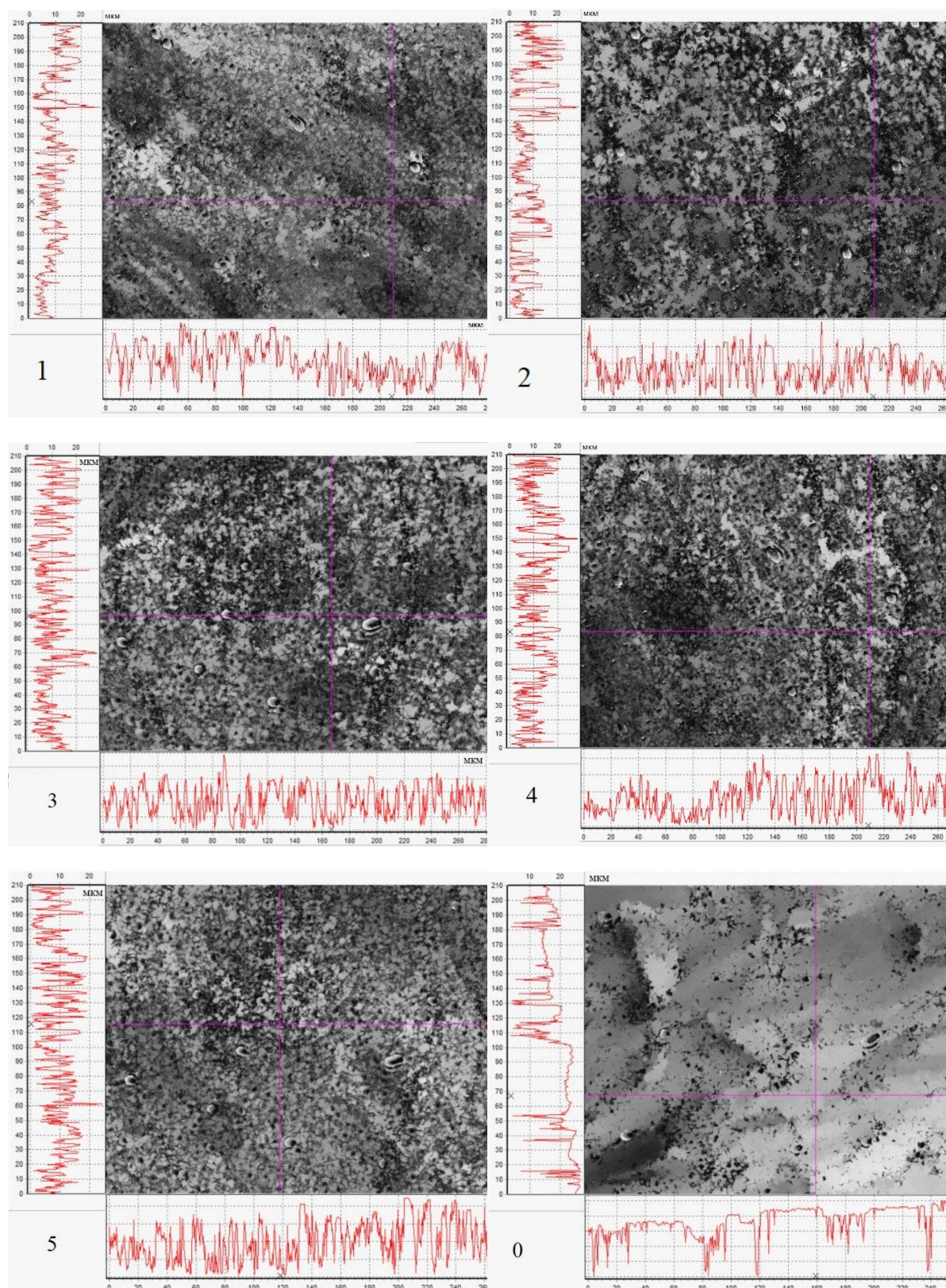


Рис. 2. Двовимірна топографія поверхні покриття зразків, отриманих з розчинів різного складу, де: 1–5 – номери зразків відповідно до табл. 1; 0 – зразок без покриття. Вертикальною та горизонтальною лініями вказано перерізи покриття для аналізу шорсткості та відповідні їм профілографи

зок, одержаний з електроліту № 3, що містить іони фтору.

Як видно з табл. 3, товщина покриття зразків з електролітів № 2 та № 3 є найбільшою. Покриття з електролітів № 4 та № 5 мають середнє значення товщини на рівні 30 мкм. Мінімальне значення товщини покриття має зразок, отриманий з електроліту № 1, що містить ацетат-іони. Це пов'язано з високим електричним опором цього електроліту, що гальмує процес утворення покриття та, вірогідно, наявність ацетат-іонів теж гальмує утворення покриття.

Літературні дані свідчать, що пористі та шорсткі поверхні сприяють покращенню приживлюваності імплантацийних матеріалів в організмі людини [2,11,12]. В результаті досліджень показано, що метод плазово-електрохімічного оксидування дозволяє суттєво збільшити пористість, шорсткість та реальну площу поверхні покриттів на сплаві Ti–15Mo. Як видно з результатів, одержаних у цій роботі, покриття мають шорстку пористу розвинену поверхню. Використання цих покриттів для титан–молібденових імплантатів, за нашою думкою, має покращувати процеси остеointegraції в різній ступені в залежності від хімічного складу та фізико-хімічних властивостей отриманих покриттів.

В табл. 4 наведено механічні властивості покриттів, отриманих з різних за складом елек-

тролітів.

Дані табл. 4 свідчать, що покриття зразка, отриманого з електроліту № 3, має найменше значення модуля пружності, а саме, 53,1 ГПа, що наближається до значення 10–30 ГПа, яке відповідає модулю пружності кортикальної кістки людини [1]. Це, на нашу думку, відбувається через наявність іонів фтору в електроліті, що сприяє утворенню шару оксидної плівки з високим вмістом кальцію та фосфору, які утворюють гідроксіапатит. Ми вважаємо, що наявність гідроксіапатиту в складі покриття приводить до зниження модуля пружності. Таким чином, покриття з електроліту № 3, який містить іони фтору, може створювати проміжний захисний бар'єр для зменшення ефекту екранування від напруження, що виникає під дією навантаження та полягає у руйнуванні кістки людини імплантатом внаслідок суттєво різних значень модулів пружності титанових сплавів (90–110 ГПа) та кортикальної кістки людини (10–30 ГПа).

Покриття зразка з електроліту № 5, що містить силікат-іони, має найбільше значення модуля пружності, межі міцності та мікротвердості, які перевищують властивості матеріалу основи. Це пояснюється наявністю силіцію у складі покриття, що дозволяє рекомендувати його для підвищення механічних характеристик виробів зі сплаву Ti–15Mo.

Таблиця 3

Геометричні показники зразків

№ зразка	Товщина покриття δ , мкм	Пористість покриття P , %	R_a , мкм	R_z , мкм	$S_{заг}$, мкм ²
1	19,98	15	3,307	16,53	438487
2	37,32	41	4,412	21,21	643456
3	35,40	47	5,707	23,30	755639
4	30,22	33	4,928	20,58	602708
5	29,28	20	4,194	19,25	572549
0 (без покриття)	–	–	3,005	15,27	358077

Таблиця 4

Механічні показники покриттів

№ зразка	Мікротвердість H_{50} , ГПа	Модуль пружності E , ГПа	Межа міцності σ , ГПа	Характеристика пластичності δ , %
1	2,34	81,73	0,44	0,21
2	2,15	84,4	0,79	0,31
3	3,46	53,1	0,45	0,43
4	2,58	69,67	0,53	0,59
5	5,30	110,2	1,10	0,42
0 (без покриття)	4,30	92,1	0,97	0,52

Велику різницю у значеннях механічних властивостей покриттів, отриманих з запропонованих в роботі електролітів, можливо пояснити різним елементним складом оксидно-керамічних покриттів.

Змочуваність поверхні — одна з характеристик біоматеріалу, яка впливає на процес остеointegraції імплантату. Літературні дані свідчать про те, що більш гідрофільні поверхні покращують процес остеointegraції [15]. Для визначення кута змочування на рис. 3 наведені фотографії крапель води на поверхні зразків. Значення кута змочування поверхні зразків та обчислена робота адгезії наведені в табл. 5.

Фотографії рис. 3 показують, що у всіх випадках, окрім зразка з електроліту № 3, кут змочування збільшується по відношенню до поверхні сплаву без покриття. Кут змочування поверхні зразка № 3, навпаки, зменшується та складає $51^{\circ}58'$, що може позитивно впливати на процес остеointegraції матеріалу. Підвищення гідрофільності покриття, отриманого з електроліту № 3, на

нашу думку, може бути пов'язано з наявністю іонів фтору на поверхні, як буде показано нижче у табл. 6. Слід зауважити, що, як сплав без покриття, так і зразки з покриттями, є гідрофільними.

На нашу думку, оксидно-керамічне покриття зразка, отриманого з електроліту № 3, має найкращі властивості з усіх запропонованих зразків. Для нього були одержані дані досліджень електронної мікроскопії (рис. 4, 5) та визначено елементний склад поверхні покриття (табл. 6).

Зовнішній вигляд покриття зразка, отриманого з електроліту № 3, при різних збільшеннях наведено на рис. 4. Як можна бачити, при меншому збільшенні (рис. 4,а) структура покриття представлена закритими і відкритими пухирцями, утвореними на доволі рівній однорідній поверхні. На ділянці в 10 мкм видно пори, утворені в результаті процесу плазово-електрохімічного оксидування (рис. 3,б). При збільшенні у 37900 разів видно глибокі пори та достотно шорстку поверхню покриття (рис. 3,в).

Дані аналізу поверхні зразка з електроліту

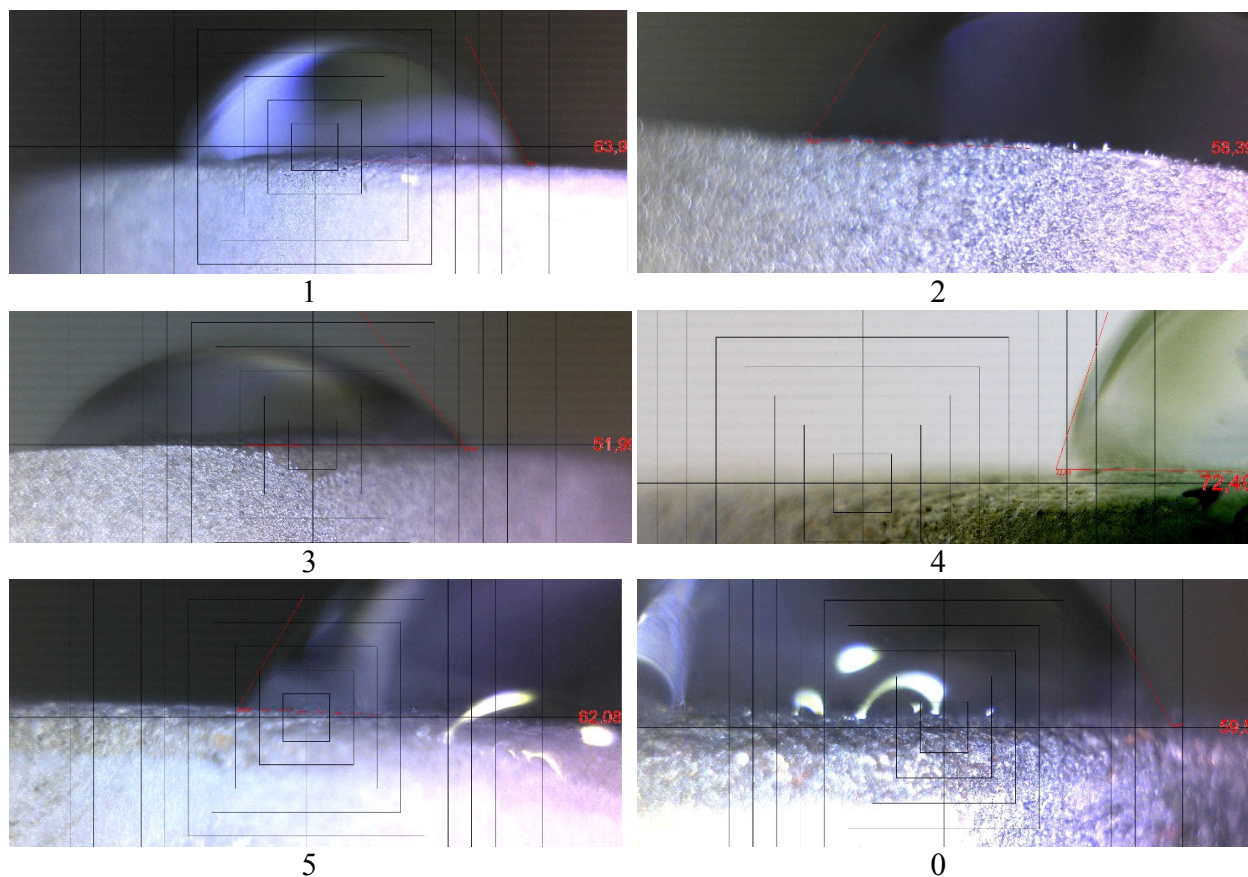


Рис. 3. Фотографії крапель води на поверхні зразків: 1–5 — номер зразка з покриттям відповідно до табл. 1; 0 — поверхня сплаву без покриття

№ 3 (рис. 5,а) та елементний склад покриття, ви значений на певних ділянках (рис. 5,б), підтвердили суттєву нерівність оксидного шару, що збігається з даними визначення шорсткості поверхні (рис. 2) та може позитивно вплинути на процес прикріплення кісткової тканини до покриття імплантату (остеоінтеграції).

Загальний вид покриття на площі 40000 мкм² являє собою однорідне покриття з явними пухирцями на поверхні. При детальному аналізі на цій площі бачимо 4 ділянки, що відрізняються формою поверхні: Spectrum 1 – пухирці з відкритими порами, Spectrum 2 – пухирці з закритими порами, Spectrum 3 та Spectrum 4 – ділянки без пухирців.

Для цих ділянок поверхні проведено дослідження елементного складу, який наведено в табл. 6, та для ділянки Spectrum 4 – на рис. 5,б. Дані табл. 6 вказують на більшу кількість фтору на поверхні зразків без пухирців (Spectrum 3 та Spectrum 4): 3,5 та 2,1 мас.%, відповідно. Середній вміст фтору на всій досліджуваній поверхні (Spectrum 5) дорівнює 2,59 мас.%. На нашу

думку, наявність фтору на поверхні покриття може обумовлювати відмінність у змочуванні водою зразка, одержаного з електроліту № 3. Середнє співвідношення Ca/P на поверхні зразка дорівнює 0,83 (табл. 6), що більше, ніж в об'ємі покриття 0,69 (табл. 2). На рівних ділянках (Spectrum 3 та Spectrum 4, рис. 4, табл. 6) співвідношення Ca/P більше, ніж на ділянках з пухирцями і дорівнює $1 \pm 0,3$ мас.%. При резорбції або природньому руйнуванні пухирців Ca буде знаходитись в зоні травми та виконувати свою відновлювальну роль.

Висновки

В роботі проаналізовано хімічний склад, геометричні, механічні та фізико-хімічні властивості, а також, морфологію оксидних плівок на сплаві Ti–15Mo, нанесених шляхом процесу ПЕО з електролітів різного складу. Було показано вплив складу електроліту на властивості отриманих покриттів та зроблені наступні висновки.

Покриття зразка з електроліту № 1, що містить ацетат-іони, має найбільш низькі показники пористості та товщини покриття, характеризується найменш розвиненою поверхнею та має найбільше значення кута змочування.

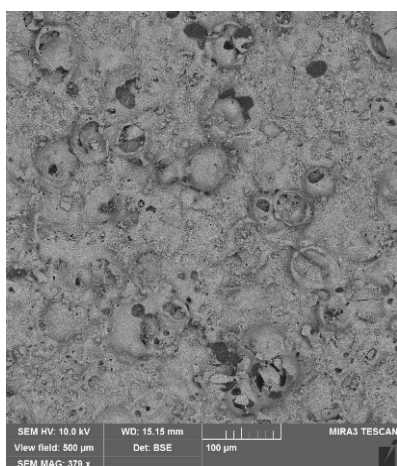
Покриття зразків з електролітів № 2 та № 4 мають схожі властивості.

Покриття зразка з електроліту № 3, що містить сполуку фтору, має високий вміст кальцію та фосфору та найбільше співвідношення Ca/P; найбільшу пористість та шорсткість поверхні; найнижче значення модулю пружності; найменший кут змочування поверхні.

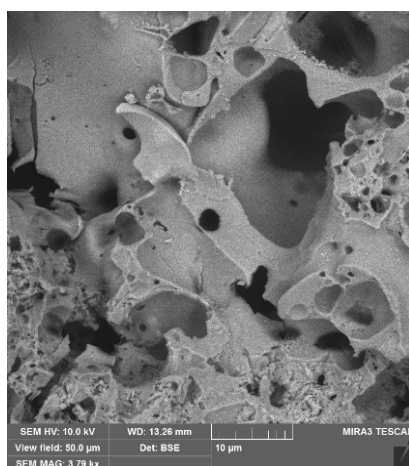
Покриття зразка з електроліту № 5, що містить сполуку кремнію, має найвищі показни-

Таблиця 5
Кут змочування та робота адгезії

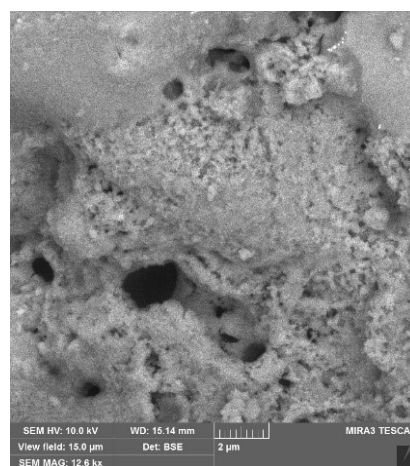
№	Кут змочування (θ)	Робота адгезії (W), мДж/м ²
1	63°54'	104,9
2	58°23'	111,0
3	51°58'	117,7
4	72°29'	94,8
5	62°05'	107,0
0 (без покриття)	59°34'	109,8



а



б



в

Рис. 4. Фотографії електронної мікроскопії поверхні оксидно-керамічного покриття зразка, отриманого з електроліту № 3. Збільшення: а – $\times 379$; б – $\times 3790$; в – $\times 37900$

ки механічної міцності та найбільше значення модуля пружності.

На наш погляд, найкращим електролітом з розглянутих для отримання оксидно-керамічного покриття на медичних імплантатах зі сплаву Ti–15Mo є фторвмісний електроліт № 3 наступного складу (г/л): $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 5–15; $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 5–15; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 5–15; KOH 3–5; NaF 5–15.

Сукупність позитивних властивостей покриття, отриманого з даного електроліту напевне буде сприяти процесу остеointegraції імплантатів, виготовлених зі сплаву Ti–15Mo.

В наступних дослідженнях ми рекомендуємо використовувати фтор-вмісні електроліти з ціллю отримання ПЕО покриттів для медичних

імплантатів зі сплаву Ti–15Mo та підвищувати кількість кальційвмісних компонентів в електроліті для збільшення співвідношення Ca/P в покритті.

Фінансування

Це дослідження було профінансовано за програмою «Передова наука в Україні 2026–2028» Національним фондом досліджень України, державний реєстраційний номер 0126U003263.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Titanium-based alloys and composites for orthopedic implants applications: a comprehensive review* / Abd-Elaziem W., Darwish M.A., Hamada A., Daoush W.M. // *Mater. Des.* – 2024. – Vol.241. – Art. No. 112850.

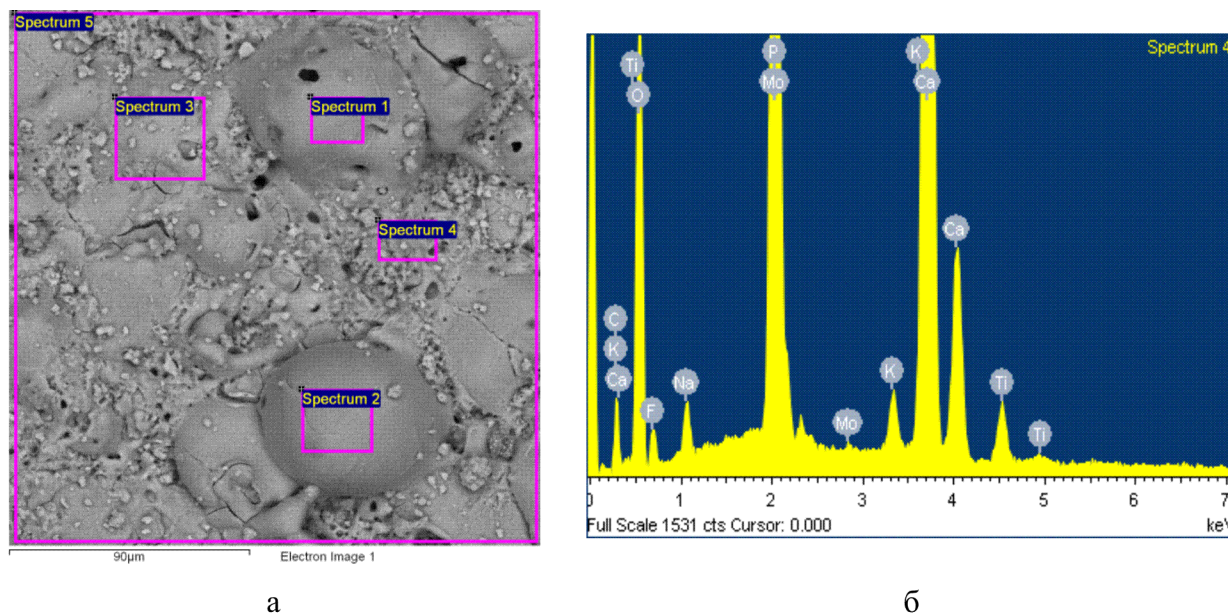


Рис. 5. а – карта відображення ділянок покриття для елементного аналізу поверхні зразка з електроліту № 3; б – результати елементного аналізу методом EDS ділянки покриття зразка з електроліту № 3 [14]

Таблиця 6

Поверхневий вміст хімічних елементів відповідно до ділянок позначених на рис. 5,а

Елемент	Spectrum 1, мас.%	Spectrum 2, мас.%	Spectrum 3, мас.%	Spectrum 4, мас.%	Spectrum 5, мас.%
O	51,37	44,39	46,87	40,42	46,60
Na	0,61	0,52	1,62	1,02	1,31
K	0,35	0,43	0,6	0,89	0,66
F	0,71	0,36	3,5	2,1	2,59
P	24,58	26,35	21,22	23,15	22,26
Ca	10,1	12,77	14,37	29,81	18,48
Ti	10,56	13,39	10,29	1,61	6,90
Mo	1,72	1,8	1,52	1	1,19
Ca/P	0,41	0,48	0,67	1,29	0,83

2. Neto J.V.C., Celles C.A.S., de Andrade C.S.A.F., Afonso C.R.M., Nagay B.E., Barao V.A.R. Recent advances and prospects in β -type titanium alloys for dental implants applications. *ACS Biomater. Sci. Eng.* – 2024. – Vol.10. – No. 10. – P.6029-6060.

3. *Electrochemical* modification of the Ti–15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ particles / Lesniak-Ziolkowska K., Kazek-Kesik A., Rokosz K., Raaen S., Stolarczyk A., Krok-Borkowicz M., Pamula E., Golda-Cepa M., Brzychczy-Wloch M., Simka W. // *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.* – 2020. – Vol.115. – Art. No. 111098.

4. *The influence* of the electrolyte nature and PEO process parameters on properties of anodized Ti–15Mo alloy intended for biomedical applications / Banakh O., Snizhko L., Journot T., Gay P.A., Csefalvay C., Kalinichenko O., Girin O., Marger L., Durual S. // *Metals.* – 2018. – Vol.8. – Art. No. 370.

5. *A review: design* from beta titanium alloys to medium-entropy alloys for biomedical applications / Wong K.K., Hsu H.C., Wu S.C., Ho W.F. // *Materials.* – 2023. – Vol.16. – Art. No. 7046.

6. *Marin E., Lanzutti A.* Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review // *Materials.* – 2024. – Vol.17. – Art. No. 114.

7. *Modification* of a Ti–Mo alloy surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing calcium and phosphorus / Simka W., Krzakala A., Korotin D.M., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Cholakh S.O., Kuna K., Dercz G., Michalska J., Suchanek K., Gorewoda T. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.96. – P.180-190.

8. *Additively* manufactured biomedical Ti–15Mo alloy with triply periodical minimal surfaces and functional surface modification / Li Z., Xu J., Tang J., Sang Z., Yan M. // *Metals.* – 2025. – Vol.15. – No. 4. – Art. No. 355.

9. *Systematic* optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates / Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Nourian A. // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol.48. – No. 5. – P.6322-6337.

10. *Influence* of surface modification of titanium and its alloys for medical implants on their corrosion behavior / Pawlowski L., Rosciszewska M., Majkowska-Marzec B., Jazdzewska M., Bartmanski M., Zielinski A., Tybuszewska N., Samsel P. // *Materials.* – 2022. – Vol.15. – Art. No. 7556.

11. *Electrochemical* and biological characterization of coatings formed on Ti–15Mo alloy by plasma electrolytic oxidation / Kazek-Kesik A., Krok-Borkowicz M., Pamula E., Simka W. // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2014. – Vol.43. – P.172-181.

12. *Calcium* phosphate coating formed on titanium scaffold by plasma electrolytic oxidation / Sagidugumar A., Dogadkin D., Azamatov B., Rudenko S., Turlybekuly A. // *Bulletin of the Karaganda University Physics Series.* – 2022. – Vol.106. – No. 2. – P.32-36.

13. *Glass fracture* during micro-scratching / Zakiev I., Gogotsi G.A., Storchak M., Zakiev V. // *Surfaces.* – 2020. – Vol.3. – P.211-224.

14. *Калініченко О., Хоменко О., Македонська-Білих О.* Сучасні біоматеріали для реконструктивної хірургії та імплантології: особливості технологій одержання та застосування: монографія. – Дніпро: Український державний університет науки і технологій, 2025. – 248 с.

15. *Drevet R., Faure J., Benhayoune H.* Bioactive calcium phosphate coatings for bone implant applications: a review // *Coatings.* – 2023. – Vol.13. – Art. No. 1091.

Надійшла до редакції 02.04.2026

Надійшла після виправлення 22.06.2026

Прийнята до публікації 24.06.2026

Опублікована 10.08.2026

SYNTHESIS OF CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS ON Ti–15Mo ALLOY BY THE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION METHOD

*O.O. Kalinichenko *, S.V. Kovalyov, N.V. Kovalova*
Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: kalinichenkooleg1@gmail.com

The article is devoted to the synthesis of oxide-ceramic coatings by the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) from solutions of a new composition for the purposes of implantology. A series of calcium-phosphate coatings on the Ti–15Mo alloy was obtained. New electrolytes with an increased calcium and phosphorus content were developed for obtaining materials with specified physicochemical and mechanical properties. The relationship between the chemical composition of the electrolyte and the chemical composition, thickness, morphology, roughness, porosity, microhardness, and wettability of the obtained coatings was established. It was shown that the coating fabricated from an electrolyte containing silicate ions has an increased value of mechanical strength. Based on experimental data, the best electrolyte from those considered in the work was selected for obtaining a bioactive coating on the Ti–15Mo alloy surface. The coating prepared from an electrolyte containing fluorine ions (composition, g/L: $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 5–15; $\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 5–15; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 5–15; KOH 3–5; NaF 5–15) had a high calcium and phosphorus content, the highest porosity and roughness, the lowest value of the elastic modulus, and the smallest surface wetting angle. The combination of the Ti–15Mo alloy with the calcium-phosphate bioactive coatings obtained by the PEO method proposed in the work opens up broad prospects for creating implants with specified functional properties.

Keywords: implants; titanium; molybdenum; calcium phosphate coatings; plasma electrolytic oxidation.

REFERENCES

1. Abd-Elaziem W., Darwish MA, Hamada A, Daoush WM. Titanium-based alloys and composites for orthopedic implants applications: a comprehensive review. *Mater Des.* 2024; 241: 112850. doi: 10.1016/j.matdes.2024.112850.

2. Neto JVC, Celles CAS, de Andrade CSAF, Afonso CRM, Nagay BE, Barao VAR. Recent advances and prospects in β -type titanium alloys for dental implants applications. *ACS Biomater Sci Eng*. 2024; 10(10): 6029-6060. doi: 10.1021/acsbomaterials.4c00963.
3. Lesniak-Ziolkowska K, Kazek-Kesik A, Rokosz K, Raaen S, Stolarczyk A, Krok-Borkowicz M, et al. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ particles. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2020; 115: 111098. doi: 10.1016/j.msec.2020.111098.
4. Banakh O, Snizhko L, Journot T, Gay PA, Csefalvay C, Kalinichenko O, et al. The influence of the electrolyte nature and PEO process parameters on properties of anodized Ti-15Mo alloy intended for biomedical applications. *Metals*. 2018; 8: 370. doi: 10.3390/met8050370.
5. Wong KK, Hsu HC, Wu SC, Ho WF. A review: design from beta titanium alloys to medium-entropy alloys for biomedical applications. *Materials*. 2023; 16: 7046. doi: 10.3390/ma16217046.
6. Marin E, Lanzutti A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review. *Materials*. 2024; 17: 114. doi: 10.3390/ma17010114.
7. Simka W, Krzakala A, Korotin DM, Zhidkov IS, Kurmaev EZ, Cholakh SO, et al. Modification of a Ti-Mo alloy surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing calcium and phosphorus. *Electrochim Acta*. 2013; 96: 180-190. doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.102.
8. Li Z, Xu J, Tang J, Sang Z, Yan M. Additively manufactured biomedical Ti-15Mo alloy with triply periodical minimal surfaces and functional surface modification. *Metals*. 2025; 15: 355. doi: 10.3390/met15040355.
9. Molaei M, Fattah-alhosseini A, Nouri M, Nourian A. Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates. *Ceram Int*. 2022; 48: 6322-6337. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.175.
10. Pawlowski L, Rosciszewska M, Majkowska-Marzec B, Jazdzewska M, Bartmanski M, Zielinski A, et al. Influence of surface modification of titanium and its alloys for medical implants on their corrosion behavior. *Materials*. 2022; 15: 7556. doi: 10.3390/ma15217556.
11. Kazek-Kesik A, Krok-Borkowicz M, Pamula E, Simka W. Electrochemical and biological characterization of coatings formed on Ti-15Mo alloy by plasma electrolytic oxidation. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2014; 43: 172-181. doi: 10.1016/j.msec.2014.07.021.
12. Sagidugumar A, Dogadkin D, Azamatov B, Rudenko S, Turlybekuly A. Calcium phosphate coating formed on titanium scaffold by plasma electrolytic oxidation. *Bull Karaganda Univ Phys Ser*. 2022; 106(2): 32-36. doi: 10.31489/2022ph1/32-36.
13. Zakiev I, Gogotsi GA, Storchak M, Zakiev V. Glass fracture during micro-scratching. *Surfaces*. 2020; 3: 211-224. doi: 10.3390/surfaces3020016.
14. Kalinichenko O, Khomenko O, Makedonska-Bilykh O. *Suchasni biomaterialy dlia rekonstruktyvnoi khirurgii ta implantologii: osoblyvosti tekhnologii oderzhannia ta zastosuvannia*: Monohrafiia [Modern biomaterials for reconstructive surgery and implantology: features of production and application technologies: a monograph]. Dnipro: Ukrainian State University of Science and Technologies; 2025. 248 p. (in Ukrainian).
15. Drevet R, Faure J, Benhayoune H. Bioactive calcium phosphate coatings for bone implant applications: a review. *Coatings*. 2023; 13: 1091. doi: 10.3390/coatings13061091