

КАЛІНІЧЕНКО ОЛЕГ

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Український Державний університет науки і технологій
<https://orcid.org/0000-0001-5597-6084>
e-mail: kalinichenkooleg1@gmail.com

КОВАЛЬОВ СТАНІСЛАВ

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Український Державний університет науки і технологій
<https://orcid.org/0000-0001-8839-2392>
e-mail: sv_kovalyov@i.ua

СУХИЙ КОСТЯНТИН

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Український Державний університет науки і технологій
<https://orcid.org/0000-0002-4585-8268>
e-mail: ksukhyy@gmail.com

КОВАЛОВА НАДІЯ

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Український Державний університет науки і технологій
<https://orcid.org/0009-0000-9347-9863>
e-mail: n.kovalyova2000@gmail.com

СИНТЕЗ ОКСИДНО-КЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНІ МЕТОДОМ АНОДНО-ІСКРОВОГО ОКСИДУВАННЯ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ НИЗЬКОЇ ІНДУКЦІЇ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЇ МЕДИЦИНИ

Робота присвячена одержанню покриттів на поверхні імплантатів та інших засобів медичної реабілітації і спрямована на виробництво якісних національних виробів медичного призначення. Одержання покриттів проводилось методом анодно-іскрового оксидування поверхні титану у слабкому магнітному полі з індукцією від 5 до 15 мТ та різним розташуванням зразка щодо ліній магнітного поля. Одержанні покриття досліджувались методами рентгено-фазового аналізу та мікроскопії, фізико-механічні властивості досліджувались вимірюванням товщини покриттів, їх пористості, площі пор та мікротвердості. В роботі показано, що при застосуванні слабого магнітного поля в процесі нанесення покриття змінюються параметри та хід процесу окислення. Одержані покриття мають гладку поверхню, значно меншу пористість та збільшену мікротвердість.

Ключові слова: анодування, магнітне поле, покриття, оксид, кераміка, титан.

KALINICHENKO OLEH, KOVALYOV STANISLAV, SUKHYI KOSTIANTYN, KOVALOVA NADIYA
Educational and Scientific Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology",
Ukrainian State University of Science and Technology

SYNTHESIS OF OXIDE-CERAMIC COATINGS ON TITANIUM BY THE ANODE-SPARK OXIDATION METHOD IN A LOW INDUCTION MAGNETIC FIELD FOR RECONSTRUCTIVE MEDICINE

The work is devoted to obtaining deposits on the surface of implants and other means of medical rehabilitation and is aimed at the production of high-quality national medical products.

Deposits were obtained by the method of anodic spark oxidation of the titanium surface in a weak magnetic field with induction from 5 to 15 mT and different location of the sample in relation to the magnetic field lines. Obtaining deposits was carried out on the installation developed by the authors. The installation for applying deposits is a glass cell with a capacity of 1000 ml with an electrolyte. During electrolysis, a permanent magnetic field was created by induction of 5, 10, and 15 mT. The basis of the working electrode on which the deposits was applied were samples of Grade 4 titanium alloy. Electrolyte composition, mol/l: calcium dihydrogen phosphate 0.0641, calcium acetate 0.0126. The pH of the solution was 6. The phase composition of the deposits was determined using a monochromatized X-ray diffractometer DRON-3. The thickness of the obtained deposits was measured with an eddy current thickness gauge FMP 10. Direct measurements of porosity were performed using a ULAB XSP-137 microscope (Acromatic $\times 4$, $\times 10$ and $\times 40$ objectives). The study of the microhardness of the titanium alloy and the deposits obtained on it was carried out on the ПМТ-3 device with a prism load of 200 grams.

A weak magnetic field, which is applied in the process of anodic spark deposition, significantly changes the parameters of electrolysis and the course of the deposition process. In the presence of a weak magnetic field the morphology of the deposits surface changes. The surface of the deposits becomes smoother and non-porous. When applying a weak magnetic field, the coatings have a significantly smaller number and size of pores. Using the method of anodic spark deposition, it is possible to obtain rough porous coatings or, by applying a weak magnetic field, smooth non-porous coatings, depending on the conditions where the coatings will be applied. The thickness of the deposits, under the same conditions of electrolysis, is greater without the use of a magnetic field. The microhardness of the deposits obtained with the application of a weak magnetic field is higher (at the induction of a magnetic field of 5 mT, the hardness is almost 2 times higher) compared to samples obtained without a magnetic field.

The application of a weak magnetic field during deposition by the method of anodic spark deposition allows obtaining deposits with different properties and, in addition, with a different ratio of properties.

Keywords: anodizing, magnetic field, coating, oxide, ceramic, titanium.

Аналіз останніх джерел

В останні роки багато науково-дослідних робіт присвячені вивченню впливу магнітного поля на процес електроосадження металів, сплавів та композитних покриттів [1-5]. Електроосадження у магнітному

полі, як важливий метод підготовки матеріалів, привертає все більше уваги дослідників завдяки можливості легкого контролю процесу, відсутності забруднення навколишнього середовища, безконтактній передачі енергії та її високій щільності та селективності для готових матеріалів [6].

Усі сили, що беруть участь у електролізі в магнітному полі були класифіковані на чотири типи: сила Лоренца, однорідна сила магнітного поля, електрокінетична магнітогідродинамічна сила (МГД) та магнітний градієнт [7].

В даний час вплив магнітного поля на електроосадження в основному пояснюється взаємодією магнітного поля і струму, яка призводить до виникнення МГД ефекту, що сприяє конвекції розчину [8]. Магнітогідродинамічний ефект призводить до зменшення товщини дифузійного шару, що посилює масоперенесення, адсорбцію-десорбцію, перенесення електронів та викликає збільшення граничного струму в дифузійно-контрольованому режимі електролізу [5, 8]. Крім того, МГД ефект істотно впливає на властивості електроліту, хімічні реакції, фізико-хімічні властивості розчину, розподіл струму на поверхні електрода, структуру і властивості покриття [9, 10].

Продовжуються дослідження по вивченню впливу магнітних полів на морфологію, текстуру, шорсткість і дендритний характер електровідкладень [5]. Процес магніто-електроосадження залежить від величини та напрямку магнітного поля по відношенню до поверхні електрода. Змінюючи ці параметри зовнішнього магнітного поля, можна впливати на структуру покриттів, отримуючи метали, сплави та покриття з заданими властивостями [5, 8].

Слід зауважити, що багато досліджень впливу магнітного поля на катодні і анодні процеси електроосадження проводились в інтервалах індуктивності зовнішнього магнітного поля від 0,1 до 5 Тл [5, 8] тоді, як процес впливу слабких магнітних полів не вивчався.

Постановка проблеми

За останні роки в результаті збройної агресії Російської Федерації більше 120 тисяч українських військових і цивільних були поранені. На сьогодні галузь виробництва українських імплантів та систем фіксації не може забезпечити такі великі потреби, хоч і має великий потенціал, тому часто використовуються зарубіжні матеріали. У зв'язку з цим сфера виготовлення медичних імплантів потребує розвитку, суттєвого вдосконалення технологій обробки поверхонь для покращення характеристик медичних засобів та підвищення якості життя поранених. Отже питання виготовлення українських імплантів з удосконаленою поверхнею для забезпечення медичних потреб громадян України є актуальним та затребуваним.

Найбільш популярним матеріалом для виготовлення медичних імплантів є титан та його сплави. Для покращення біологічної сумісності, остеоінтеграції, швидкого загоєння застосовують різні методи обробки поверхні титану. Автори [11] тривалий час досліджують процес анодно-іскрового оксидування (АІО) та пропонують його в якості додаткового методу обробки поверхні з метою покращення їх властивостей.

Ковальов С. та співавтори з 2018 по 2021 рік вивчали вплив слабких магнітних полів на процес електроосадження плівок олова та міді та виявили сильний вплив магнітного поля з індукцією в межах декількох мТл на фізичні та механічні властивості отриманих покриттів [12-14]. Результати цих робіт викликають інтерес в продовженні досліджень впливу слабких магнітних полів на процеси електроосадження різних матеріалів для розширення дослідно-практичної діяльності в галузі магніто-електролізу.

Мета роботи

Отримання оксидно-керамічних покриттів на сплаві титану методом анодно-іскрового оксидування в слабкому магнітному полі та дослідження процесу осаження і визначення впливу магнітного поля на хімічний склад і фізико-механічні властивості отриманих покриттів.

Методика експерименту

Отримання покриттів проводилось на розробленій авторами установці схема якої наведена на рис. 1. Установа для нанесення покриттів являє собою скляну комірку 4 ємністю 1000 мл з електролітом 6. Допоміжним електродом 1 була титанова пластина $160 \times 10 \times 1$ мм. Робочим електродом 3 був титановий зразок площею поверхні $4,7 \cdot 10^{-3}$ м². Електроди підключались до джерела живлення 2 з можливістю регулювання струму на катоді та аноді (частота струму 300 Гц). Зовні комірки знаходиться прилад для утворення магнітного поля 5. Зразки серії 1-4 були розміщені вертикально та силові лінії магнітного поля були направлені паралельно поверхні робочого електрода. Зразки серії 5 було розташовано горизонтально, площа поверхні електрода перпендикулярна по відношенню до силових ліній магнітного поля.

При проведенні електролізу створювалось постійне магнітне поле (МП) індукцією 5, 10 і 15 мТ.

Основою робочого електрода на який наносилось покриття були зразки з сплаву титану Grade 4 (склад, мас. %: С – 0,1; Fe – 0,5; Н – 0,015; N – 0,05; О – 0,4; Ti – інше). Підготовка робочих електродів полягала в ультразвуковій чистці протягом 15 хвилин при температурі 55°C, з наступною промивкою в етанолі та дистильованій воді. Оксидування проводили при густині струму на аноді 1000 А/м², з частотою 300 Гц, протягом 5 хвилин. При нанесенні покриття вимірювались основні параметри процесу: струм, напругу та час. Після закінчення процесу зразки промивали та сушили на повітрі.

Склад електроліту, моль/л: дигідрофосфат кальцію 0,0641, ацетату кальцію 0,0126. Електроліт готувався розчиненням солей у дистильованій воді. рН одержаного розчину дорівнював 6. Питомий електричний опір розчину 155 МОм·см.

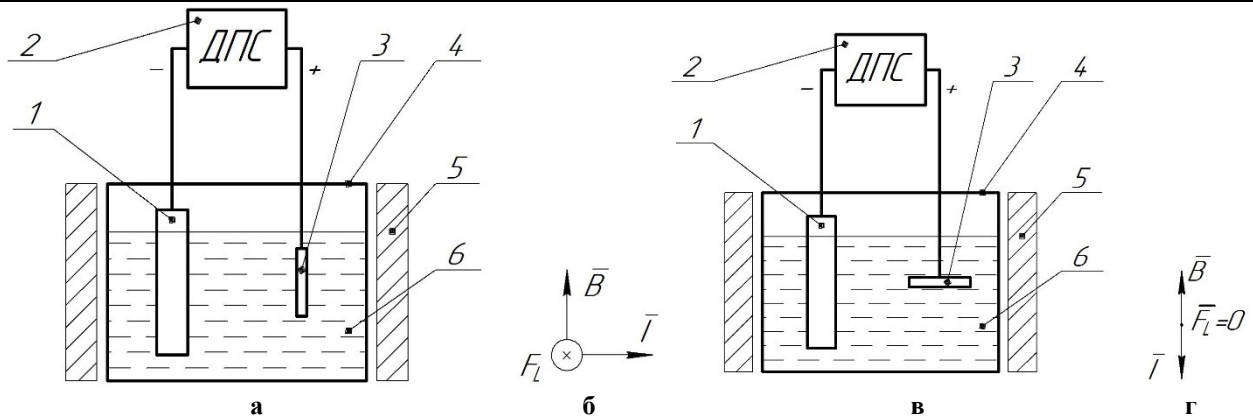


Рис. 1. Схема установки (а та в) для нанесення покриття та схеми (б та г) напрямів векторів індукції та сили Лоренца. Розташування поверхні робочого електроду паралельно ліній магнітної індукції (а і б). Розташування поверхні робочого електроду перпендикулярно до ліній магнітної індукції (в і г). Позначення: 1 – допоміжний електрод, 2 – джерело струму, 3 – робочий електрод, 4 – електрохімічна комірка, 5 – джерело магнітного поля, 6 – електроліт

Фазовий склад покриттів визначався за допомогою монохроматизованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3. Джерелом випромінювання служила рентгенівська трубка з мідним анодом (Cu-K α випромінювання) з діапазоном кутів (2θ) $5 \div 90^\circ$. Аналіз спектрів виконували з використанням бази даних кристаллографії OpenDatabase.

Товщину отриманих покриттів вимірювали вихрострумовим товщиноміром FMP 10.

Прямі вимірювання пористості виконували за допомогою мікроскопа ULAB XSP-137 (об'єктиви Acromatic $\times 4$, $\times 10$ та $\times 40$). Одержані зображення обробляли за допомогою програми Image J версії 1.46. Вимірюванням визначали площу відкритих пор, також відношення площі поверхні пор до загальної видимої поверхні.

Дослідження мікротвердості сплаву титану та одержаних на ньому покриттів проводили на приладі ПМТ-3 з навантаженням на призму 200 грам. Для кожного зразка здійснювали три вимірювання, після чого обчислювали середнє значення.

Результати та обговорення

В результаті синтезу було отримано 5 серій покриттів:

- на зразках з вертикальним розміщенням робочого електроду при застосуванні магнітного поля, мТ: 1 серія – 0; 2 серія – 10; 3 серія – 5; 4 серія – 15;

- на зразках з горизонтальним розміщенням при застосуванні магнітного поля, мТ: 5 серія – 10.

Крім того, для серії 5 дослідження властивостей проводились з двох сторін покриття: верхньої (серію позначено як 5в), де напрямок магнітної індукції було направлено від поверхні зразка вгору (рис. 1, в), і нижньої (серію позначено як 5н), де напрямок вектора магнітної індукції був направлений до поверхні зразка (рис. 1, г).

Завдяки горизонтальному розміщенню зразків серії №5 покриття зверху та знизу мають відрізнятися, крім того вони мають відрізнятися і від інших серій тим, що відсутній вплив сили Лоренца.

В процесі анодно-іскрового оксидування були одержані криві залежностей напруги від часу нанесення для серій № 1, 2 і 5, графіки яких наведені на рис. 2.

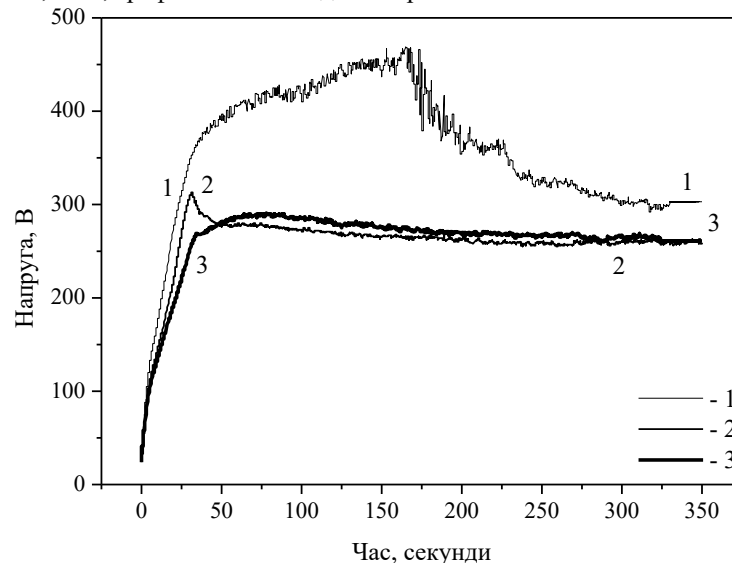


Рис. 2. Криві залежностей напруги від часу оксидування, при густині струму 1000 A/m^2 , для зразків різних серій: 1 – серія 1 без застосування магнітного поля; 2 – серія 2 з індукцією магнітного поля 10 мТ та вертикальне розміщення робочого електроду; 3 – серія 5, індукція магнітного поля 10 мТ та горизонтальне розміщення робочого електроду

При анодно-іскровому оксидуванні титану залежність напруги від часу електролізу характеризується кількома ключовими етапами: *ініціацією* - початковим стрімким зростанням напруги, *лінійним сталим* зростанням напруги, *перехідною фазою* з плавним падінням напруги, та нарешті *стабілізацією* процесу на етапі насичення [15]. На кривій 1 рис. 2, що відповідає оксидуванню без магнітного поля спостерігається стрімкий ріст напруги до 350 В, а по досягненню 360 В відбулось зменшення швидкості росту напруги з ростом до 470 В. Далі напруга плавно зменшується до 300 В з настанням етапу стабілізації при 300 В.

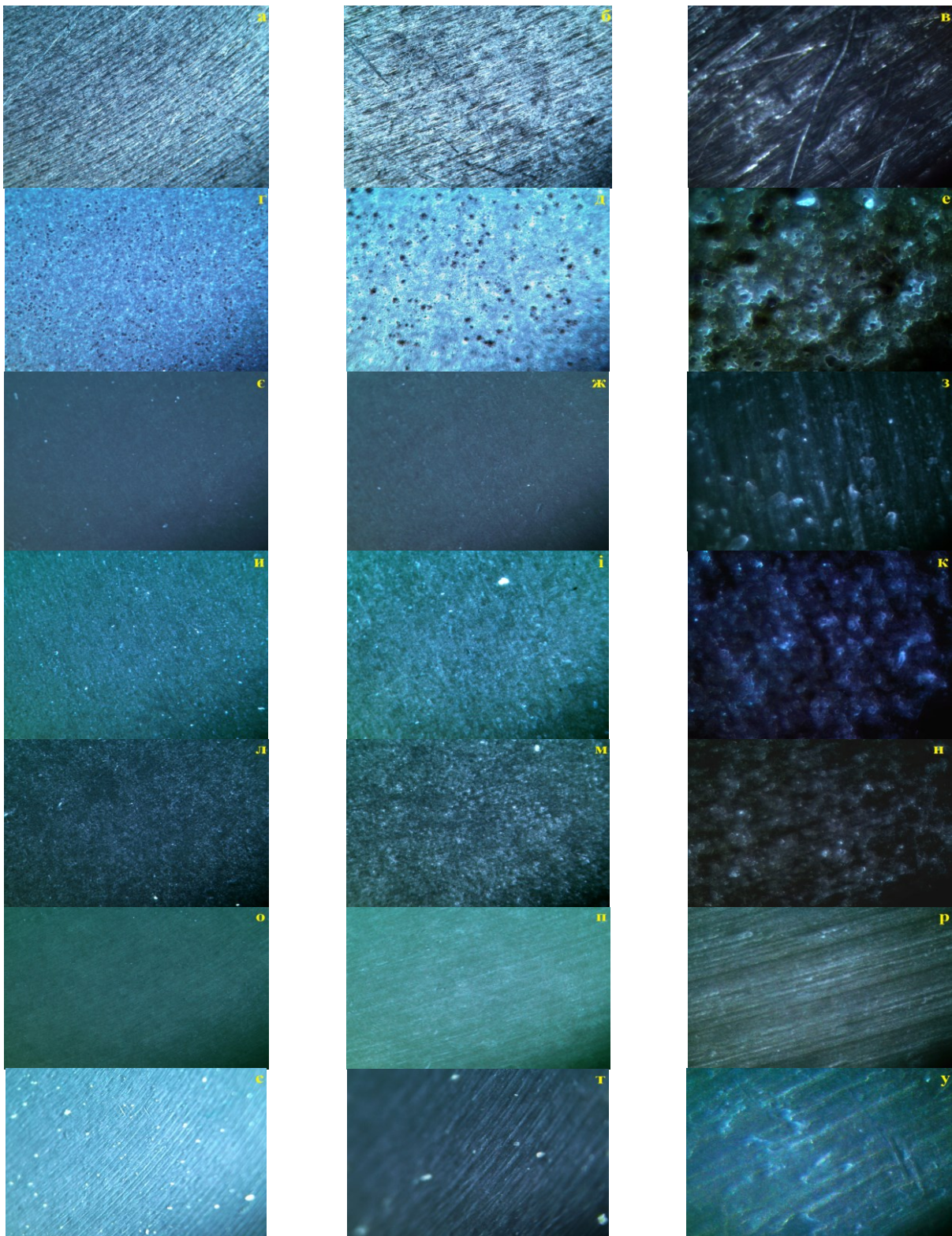


Рис. 3. Фотографії поверхні покриттів одержані при збільшенні мікроскопу кратністю: $\times 4$ (а, г, е, и, л, о, с), $\times 10$ (б, д, ж, і, м, п, т), $\times 40$ (в, е, з, к, н, р, у) для зразків серій: 1 – г, д, е; 2 – с, ж, з; 3 – и, і, к; 4 – л, м, н; 5 – в о, п, р; 5н – с, т, у. Фотографії а, б, в виконані для чистої поверхні титану (без покриття)

Оксидуванню при накладанні магнітного поля у 10 мТ відповідають криві 2 з вертикальним розміщенням зразка (див. рис. 1, а) і 3 – з горизонтальним (див. рис. 1, в). Крива 2 (рис. 2) одержана при застосуванні магнітного поля має декілька особливостей: ділянка етапу ініціації з лінійним ростом напруги до 320 В; друга ділянка, яка відповідає повільному лінійному зростанню, відсутня; третя перехідна стадія зі зменшенням напруги до 260 В; четверта стадія стабілізації з постійним потенціалом 260 В.

При розташуванні зразка перпендикулярно до лінії магнітної індукції (зразок серії 5) одержана залежність (крива 3, рис. 2) має такі характерні етапи: лінійний етап ініціації, з нахилом кривої найменшим з усіх трьох випадків закінчується при потенціалі 260 В; другий етап відповідає плавному незначному росту напруги до 280 В; третій найбільший етап характеризується повільним зменшенням напруги до 260 В; четвертий етап стабілізації при напрузі 260 В, який схожий з четвертим етапом кривої 1.

При застосуванні магнітного поля в процесі одержання покриттів напруга суттєво менше на першому та другому етапах, на четвертому різниця складає 40 В (близько 12%). Коливання напруги на кривих 2 та 3 практично відсутні порівняно з кривою 1. Крім того, у випадку розташування робочого електроду паралельно ліній магнітної індукції (серія 2) другий етап відсутній. Все це вказує на значний вплив магнітного поля на процеси що відбуваються на електроді при нанесенні покриття.

Структура поверхні отриманих покриттів досліджувана за допомогою оптичної мікроскопії на ULAB XSP-137 при збільшенні $\times 4$, $\times 10$ та $\times 40$ цифрової камери TourCam 130 CMOS 1,3MP покриттів представлена на рис. 3. Для порівняння структур в якості зразка використано чистий титан без покриття (рис. 3, а, б, в).

З рис. 3 видно, що зразок з серії 1 – аморфне покриття, отримане без магнітного поля має велику кількість пор, які особливо видно при збільшенні $\times 10$. Покриття серій 2 та 5 – схожі за своєю структурою, є більш рівномірним з гладкою матовою поверхнею. Покриття на зразках серій 3 та 4 також схожі і мають більш розвинену поверхню з мікроскопічними порами. Покриття серії 5н, отримане знизу зразка, істотно відрізняється від верхнього. Покриття 5н є надзвичайно тонким, оскільки через нього просвічується метал основи, та має велику кількість пор, що мають білий колір через відбиток світла на чистому металі. Покриття 5в пор не має. З огляду на структуру поверхні можна зробити висновок, що магнітне поле однозначно впливає на якість покриття, при цьому покриття стає більш тонким та менш пористим.

Результати рентгено-фазового аналізу наведені на рис. 4 та 5.

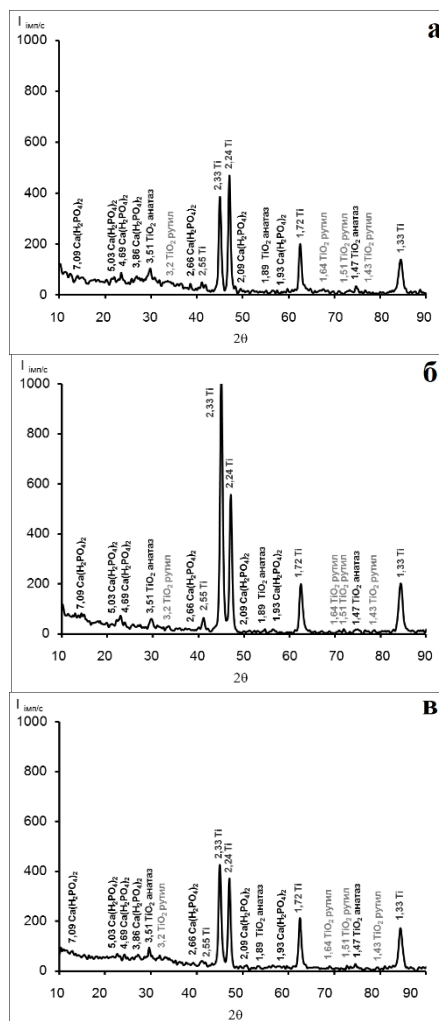


Рис. 4. Рентгено-фазовий аналіз зразків одержаних в магнітному полі з індукцією: а – 5 мТ (серія 3); б – 10 мТ (серія 2); в – 15 мТ (серія 4)

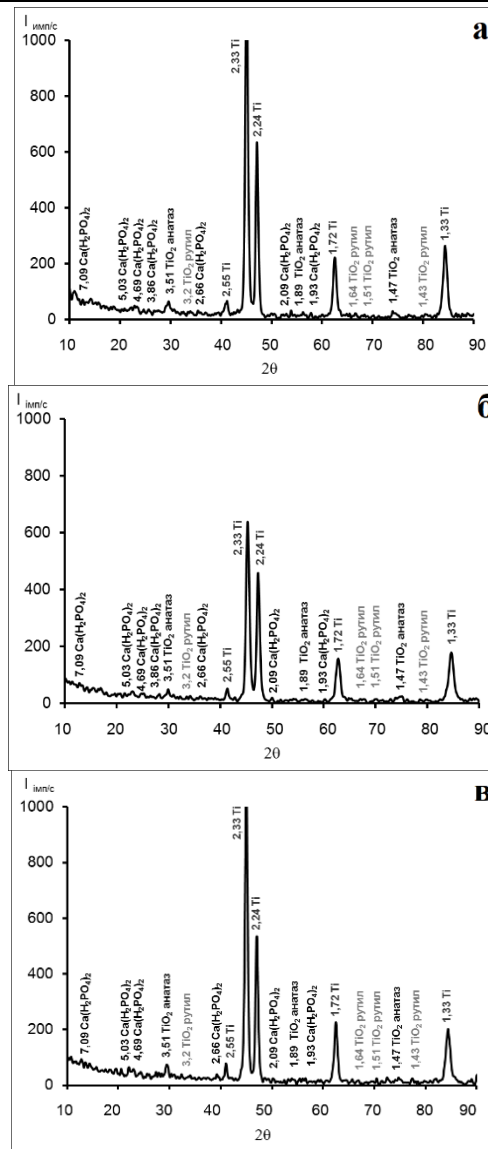


Рис. 5. Рентгено-фазовий аналіз зразків одержаних в магнітному полі індукцією 10 мТ (а та б) та без застосування магнітного поля (в), при різному розташуванні робочого електрода щодо ліній магнітної індукції: а – горизонтальне розміщення, лінії магнітної індукції направлені від поверхні (серія 5в); б – горизонтальне розміщення, лінії магнітної індукції направлені до поверхні (серія 5н); в – вертикальне розміщення, лінії магнітної індукції направлені паралельно поверхні (серія 1)

Данні з рис. 4 та рис. 5 вказують на те, що всі покриття мають приблизно однаковий фазовий склад і містять фази Тi у вигляді рутилу та анатазу, та Са і Р у вигляді $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Через невелику товщину покриття на результатах рентгено-фазового аналізу частково видно чистий Тi, який пробивається з металу основи, а інтенсивність піків змінюється в залежності від товщини покриття. Наявність фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ підтверджує можливість нанесення кальцій-фосфатних оксидно-керамічних покриттів методом анодно-іскрового осадження. Запропонована методика дозволяє, як при наявності магнітного поля так і без нього, отримувати покриття з введенням в їх склад необхідних компонентів, а саме Са та Р.

Попередні дослідження [11] в аналогічному розчині на сплавi Тi-6Al-4V без магнітного поля показують, що в покриття можливо ведення Са в кількості 4-11% та Р в кількості 7-12% мас., а співвідношення Са/Р варіюється в межах 0,6-1, при необхідному співвідношенні в кістці людини 1,67 [16].

В табл. 1 зведено середні значення по серії товщини покриття, середнього розмір пор, площі поверхні під порами та мікротвердості в залежності від індукції магнітного поля прикладеного в процесі одержання покриття.

З табл. 1 видно, що серія 1 (без застосування магнітного поля) має найбільшу товщину у 12,8 мкм. При накладанні магнітного поля найбільшу товщину показали зразки серій 3 та 4, що відповідають індукції магнітного поля 5 і 15 мТ відповідно. При накладанні магнітного поля значенням 10 мТ незалежно від розташування зразка товщина складає $2,9 \pm 3,7$ мкм (рис. 5).

Таблиця 1

Фізичні характеристики зразків

Номер серії	Індукція магнітного поля, В, мТ	Товщина покриття δ , мкм	Середній розмір пор, мкм ²	Площа поверхні під порами Р, %	Мікротвердість покриття Н, МПа
1	-	12,8	36,7	6,9	4017
2	10	3,7	11,3	0,207	4302
3	5	5,64	5	0,003	7613
4	15	6,46	7,1	0,65	5287
5в	10	3,1	3,6	0,023	4346
5н	10	2,92	54,3	0,329	3440

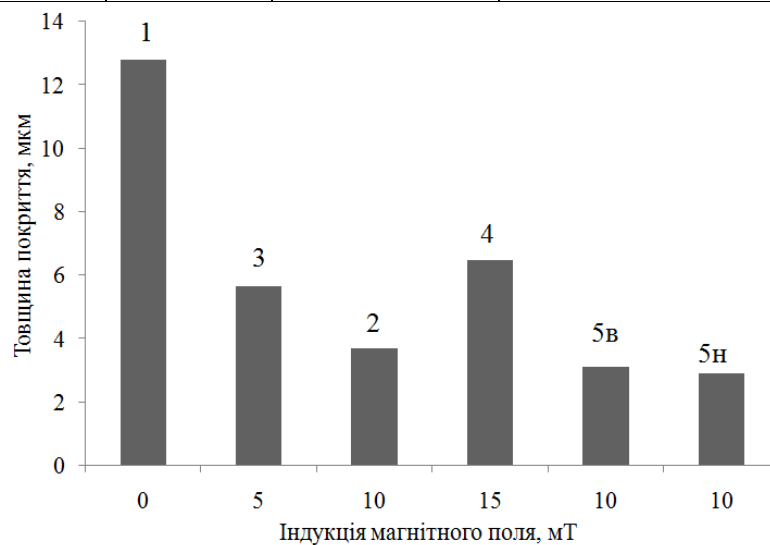


Рис. 5. Залежності товщини покриття від індукції магнітного поля, де 1, 3, 2, 4, 5в, 5н - номер серії

Синтез покриттів методом АІО неминує супроводжуватись утворенням пор. Це відбувається через локалізоване розчинення оксидного шару в місцях електричних пробоїв, що виникають під час анодування. При накладанні високої напруги до поверхні титану, виникають мікродуги, які стимулюють інтенсивне оксидування та формування оксидного шару. Ці мікродуги можуть спричинити локальне підвищення температури, що призводить до розплавлення та виривання часточок титану з поверхні, в результаті утворюються пори, розмір та розподіл яких залежать від параметрів процесу, та може регулюватись [17].

Найбільшу площу поверхні під порами 6,9% мають зразки серії 1, отримані без застосування магнітного поля (рис. 6). Магнітне поле впливає на процес анодно-іскрового оксидування, суттєво зменшуючи площу поверхні під порами, оскільки у всіх отриманих покриттів під впливом магнітного поля її значення <1%. Найменші значення 0,003% та 0,023% відповідають індукції магнітного поля 5 та 10 мТ. Варто відмітити різницю в значеннях площі поверхні під порами при верхньому та нижньому розташуванні поверхні робочого електроду (зразки серій 5в та 5н), вони дорівнюють 0,023% та 0,329% відповідно.

Графіки залежностей товщини, пористості і мікротвердості покриттів наведені на рис 6, 7 і 8.

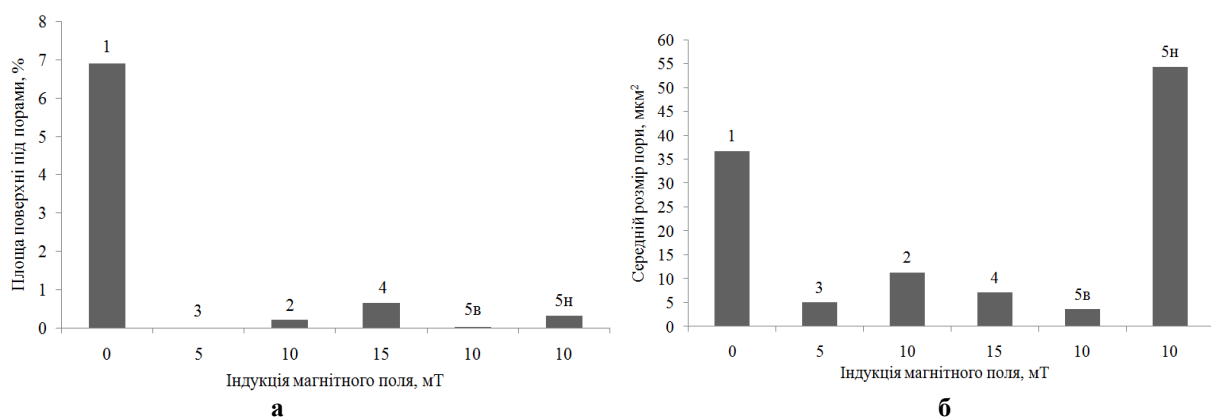


Рис. 6. Залежності пористості покриття (а) та середнього розміру пор (б) від індукції магнітного поля

Мікротвердість покриття (рис. 7) отриманого без МП складає 4017 МПа, що значно більше ніж мікротвердість чистого титану, яка дорівнює 2333 МПа. Покриття отримані при застосуванні магнітного поля мають мікротвердість в межах $3440 \div 7613$ МПа, при тому зразки серії 2, 5в, та 5н – мають близькі значення в межах 3850 ± 450 МПа, і тільки зразки серій 3 та 4 мають найбільшу мікротвердість 5287 і 7613 МПа відповідно. Проте всі значення мікротвердості в порівнянні з значеннями на чистому сплаві є більшими.

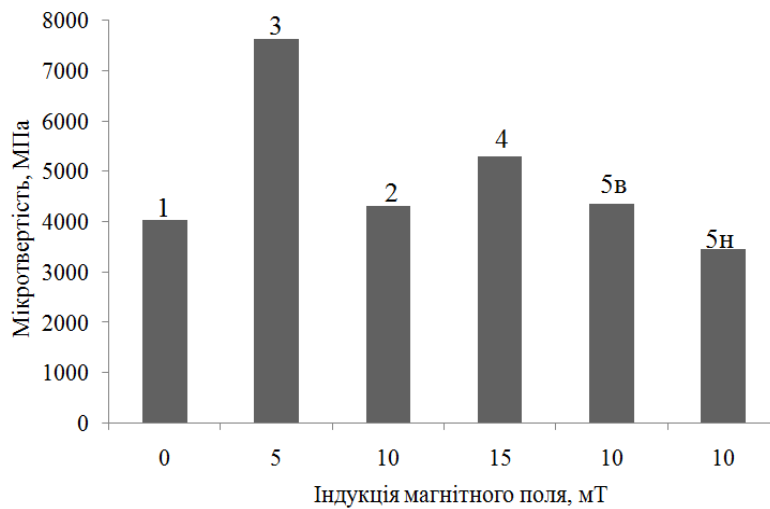


Рис. 7. Залежності мікротвердості покриття від індукції магнітного поля

Графічні залежності та данні табл. 1 вказують, що застосування магнітного поля в процесі нанесення покриття значно зменшує товщину і площу поверхні під порами, та збільшує мікротвердість покриттів. При, практично, тому самому фазовому та хімічному складі.

Вертикальне чи горизонтальне розміщення зразка при застосуванні МП також відіграє суттєву роль у властивостях покриття, а саме кількості і розмірі пор в ньому. З точки зору міцності та якості покриттів найкращі результати отримані при 5 та 15 мТ.

Висновки

В результаті роботи вперше було отримано серії окисно-керамічних покриттів на сплаві титану методом анодно-іскрового оксидування в слабкому магнітному полі. Для цього авторами було створено нову установку, яка генерує магнітне поле під час анодування, та описано методику отримання. В процесу синтезу покриттів було виявлено та досліджено вплив магнітного поля на хімічний склад і фізико-механічні властивості отриманих покриттів. Згідно наведених досліджень магнітне поле прикладене в процесі анодно-іскрового оксидування суттєво впливає, як на параметри самого процесу, так на морфологію поверхні і на властивості одержаних покриттів. Слід відзначити, що під впливом магнітного поля фазовий та хімічний склад покриттів суттєво не змінився.

Основні висновки:

1. Слабке магнітне поле, прикладене в процесі анодно-іскрового оксидування суттєво змінює параметри та перебіг процесу нанесення покриття.
2. Під впливом слабкого магнітного поля змінюється морфологія поверхні покриття, вона стає більш гладкою та щільною, майже глясовою. Одночасно з цим зменшується товщина, кількість та розмір пор.
3. Мікротвердість покриттів одержаних при застосуванні слабкого магнітного поля вище (при індукції магнітного поля 5 мТ твердість майже в 2 рази) в порівнянні зі зразками одержаними без магнітного поля.
3. Метод анодно-іскрового осадження дозволяє одержати більш товсті, шорсткі пористі покриття, а застосування слабкого магнітного поля – гладкі непористі дуже тверді покриття. Це напряму буде впливати на сферу застосування одержаних виробів.
4. Використання слабкого магнітного поля в процесі анодно-іскрового оксидування для отримання біоактивних кальцій-фосфатних покриттів недоцільно, оскільки біоактивність передбачає пористість $>20\%$ та достатню товщину (>50 мкм).
5. Висока твердість, низька пористість, глясовість покриттів робить їх привабливими для застосування в якості біоінертних покриттів та виробів з рухомими з'єднаннями в імплантології, та захисних покриттів для медичних інструментів.

Література

1. Nishikawa, K. Holographic interferometric microscopy for measuring Cu^{2+} concentration profile during Cu electrodeposition in a magnetic field [Text] / K. Nishikawa, T. Saito, H. Matsushima [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 297. – P. 1104-1108. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.025>

2. Aaboubi, O. Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni–Mo alloys in the presence of magnetic field [Text] / O. Aaboubi, A. Y. Ali Omar, A. Franczak [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 737. – P. 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.014>
3. Jiang, W. Preparation of Ni-SiC composite coatings by magnetic field-enhanced jet electrodeposition [Text] / W. Jiang, L. D. Shen, M. B. Qiu, X. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 762. – P. 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.097>
4. Tan, H. The Effect of Magnetic Field on CoNiFe/Al₂O₃ Composite Coating Properties Prepared by Electrodeposition [Text] / H. Tan, H. Yang, X. Yu [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2022. – Vol. 17, №12. – Article Number: 221246. <https://doi.org/10.20964/2022.12.32>
5. Monzon, L. M. A. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force – a mini-review [Text] / L. M. A. Monzon, J. M. D. Coey // Electrochemistry Communications. – 2014. – Vol. 42. – P. 38-41. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.02.006>
6. Aaboubi, O. Application of Adomian Method for the Magnetic field effects on mass transport at vertical cylindrical electrode [Text] / O. Aaboubi, A. Hadjaj, A. Y. Ali Omar // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 184. – P. 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.054>
7. O'Reilly, C. Effect of a magnetic field on electrodeposition: chronoamperometry of Ag, Cu, Zn, and Bi [Text] / C. O'Reilly, G. Hinds, J. M. D. Coey // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, № 10. – P. 674. <https://doi.org/10.1149/1.1402121>
8. Long, Q. Research Progress of Magnetic Field Techniques for Electrodeposition of Coating - a mini-review [Text] / Q. Long, Y. Zhong, J. Wu // Int. J. Electrochem. Sci. – 2020. – Vol. 15. – P. 8026-8040. <https://doi.org/10.20964/2020.08.40>
9. Aaboubi, O. Magnetic Field Effects on Mass Transport [Text] / O. Aaboubi, J. P. Chopart, J. Douglade [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 1990. – V. 137. – P. 1796. <https://doi.org/10.1149/1.2086807>
10. Huang, M. Mass transfer and electrolyte flow during electrodeposition on a conically shaped electrode under the influence of a magnetic field [Text] / M. Huang, G. Marinaro, X. Yang [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. V. 842. – P. 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.043>
11. Калініченко, О. Одержання кальцій-фосфатних покриттів на сплаві Ti-Al-V для реконструктивної хірургії [Текст] / Калініченко О., Ковальов С., Сухий К., Єфанов В., Сухий М. // Вісник Хмельницького національного університету, - Том 1,- №5,- 2023. – с. 154-160. <http://journals.khnu.km.ua/vestnik/?p=20538>
12. Kovalyov, S. V. Properties of Tin Films Electrodeposited Under a Weak Magnetic Field [Text] / S. V. Kovalyov, O. B. Girin, C. Debiemme-Chouvy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – V. 54. – № 6. – P. 593-598. <https://doi.org/10.3103/S1068375518060066>.
13. Kovalyov, S. V. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits [Text] / S. V. Kovalyov, O. B. Girin, C. Debiemme-Chouvy [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2021. – V. 51, № 11. – P. 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01492-3>.
14. Kovalyov, S. V. Influence of Weak Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Copper Films [Text] / S.V. Kovalyov, C. Debiemme-Chouvy, N. V. Koval'ova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2021, Vol. 57, № 3, P. 308–314. <https://doi.org/10.3103/S1068375521030091>.
15. Snezhko, L. A. Hydrogen Release on the Anode in the Course of Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum [Text] / L.A. Snezhko, A.L. Erokhin, O. A. Kalinichenko [et al.] // Mater Sci. – 2016. – V. 52. – P. 421–430. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9974-5>.
16. Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A Review of the Past and Future Trends [Електронний ресурс] / A. Burdick, R.L. Mauck // Springer-Verlag Wien. – 2011. – № X. – P. 564. – DOI 10.1007/978-3-7091-0385-2.
17. Yerokhin A., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface & Coatings Technology. – 1999. – V.122. – P. 73-93.

References

1. Nishikawa K. Holographic interferometric microscopy for measuring Cu²⁺ concentration profile during Cu electrodeposition in a magnetic field [Text] / K. Nishikawa, T. Saito, H. Matsushima [et al.] // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 297, P. 1104-1108. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.025>
2. Aaboubi O. Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni–Mo alloys in the presence of magnetic field [Text] / O. Aaboubi, A. Y. Ali Omar, A. Franczak [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 737. - P. 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.014>
3. Jiang W. Preparation of Ni-SiC composite coatings by magnetic field-enhanced jet electrodeposition [Text] / W. Jiang, L. D. Shen, M. B. Qiu, X. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 762. – P. 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.097>
4. Tan H. The Effect of Magnetic Field on CoNiFe/Al₂O₃ Composite Coating Properties Prepared by Electrodeposition [Text] / H. Tan, H. Yang, X. Yu [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2022. – Vol. 17, №12. - Article Number: 221246. <https://doi.org/10.20964/2022.12.32>
5. Monzon L. M. A. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force – a mini-review [Text] / L. M. A. Monzon, J. M. D. Coey // Electrochemistry Communications. – 2014. – Vol. 42. – P. 38-41. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.02.006>
6. Aaboubi O. Application of Adomian Method for the Magnetic field effects on mass transport at vertical cylindrical electrode [Text] / O. Aaboubi, A. Hadjaj, A. Y. Ali Omar // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 184. – P. 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.054>
7. O'Reilly, C. Effect of a magnetic field on electrodeposition: chronoamperometry of Ag, Cu, Zn, and Bi [Text] / C. O'Reilly, G. Hinds, J. M. D. Coey // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, № 10. – P. 674. <https://doi.org/10.1149/1.1402121>

8. Long Q. Research Progress of Magnetic Field Techniques for Electrodeposition of Coating - a mini-review [Text] / Q. Long, Y. Zhong, J. Wu // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2020. – Vol. 15. – P. 8026-8040. <https://doi.org/10.20964/2020.08.40>
9. Aaboubi O. Magnetic Field Effects on Mass Transport [Text] / O. Aaboubi, J. P. Chopart, J. Douglade [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1990. – V. 137. – P. 1796. <https://doi.org/10.1149/1.2086807>
10. Huang M. Mass transfer and electrolyte flow during electrodeposition on a conically shaped electrode under the influence of a magnetic field [Text] / M. Huang, G. Marinaro, X. Yang [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2019. V. 842. – P. 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.043>
11. Kalinichenko O. Preparation of calcium-phosphate coatings on Ti-Al-V alloy for reconstructive surgery [Text] / Kalinichenko O., Kovalev S., Sukhyi K., Yefanov V., Sukhyi M. // *Bulletin of the Khmelnytskyi National University, - Volume 1, - No. 5, - 2023. - p. 154-160.* <http://journals.khnu.km.ua/vestnik/?p=20538>
12. Kovalyov S. V. Properties of Tin Films Electrodeposited Under a Weak Magnetic Field [Text] / S. V. Kovalyov, O. B. Girin, C. Debiemme-Chouvy // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2018. – V. 54. – № 6. – P. 593-598. <https://doi.org/10.3103/S1068375518060066>.
13. Kovalyov S. V. Copper electrodeposition under a weak magnetic field: Effect on the texturing and properties of the deposits [Text] / S. V. Kovalyov, O. B. Girin, C. Debiemme-Chouvy [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 2021. – V. 51, № 11. – P. 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01492-3>.
14. Kovalyov S. V. Influence of Weak Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Copper Films [Text] / S.V. Kovalyov, C. Debiemme-Chouvy, N. V. Koval'ova // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2021, Vol. 57, № 3, P. 308–314. <https://doi.org/10.3103/S1068375521030091>.
15. Snezhko, L. A. Hydrogen Release on the Anode in the Course of Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum [Text] / L.A. Snezhko, A.L. Erokhin, O. A. Kalinichenko [et al.] // *Mater Sci.* – 2016. – V. 52. – P. 421–430. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9974-5>.
16. *Biomaterials for Tissue Engineering Applications. A Review of the Past and Future Trends* [Электронный ресурс] / A. Burdick, R.L. Mauck // Springer-Verlag Wien. – 2011. – № X. – P. 564. – DOI 10.1007/978-3-7091-0385-2.
17. Yerokhin A., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface & Coatings Technology.* – 1999. – V.122. – P. 73-93.