

УДК 538.9

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ
ПРИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЯХ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**Е.Б. Акимова¹, Е.А. Казанцева^{2,3}Научный руководитель: к.т.н. Е.Г. Комарова²¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050E-mail: eba2@tpu.ru**REGULARITIES OF FORMATION OF CALCIUM PHOSPHATE COATING STRUCTURE UNDER
HIGH VOLTAGES OF THE MICRO-ARC OXIDATION PROCESS**E.B. Akimova¹, E.A. Kazantseva^{2,3}Scientific Supervisor: PhD. E.G. Komarova²¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 30, 634050²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055³Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050E-mail: eba2@tpu.ru

Abstract. We performed the study of the regularities of formation of calcium phosphate (CaP) coatings structure under high voltages of the micro-arc oxidation (MAO) process. The increase of MAO duration from 1 to 10 min led to growth from 26.0 to 135.1 μm , an increase of the average sizes of the spheres and median sizes of the pores in the ranges of 10.0–28.9 μm and 1.8–6.6 μm ., respectively, a decrease of the surface porosity from 17.3 to 10.8 %, and did not affect the value of the inner porosity, which was varied from 29.3 to 35.7 %.

Введение. В последние годы метод микродугового оксидирования (МДО) перспективен для формирования на поверхности металлических медицинских имплантатов биоактивных кальций-фосфатных (КФ) покрытий с широким комплексом физико-химических, механических и биологических свойств, которые, в свою очередь, зависят от параметров процесса (напряжение, ток, время обработки и т.д.) [1, 2]. Целью настоящей работы было исследование закономерностей формирования структуры толстых КФ покрытий, нанесенных при высоких напряжениях процесса МДО, методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Экспериментальная часть. Экспериментальные образцы размером 10x10x1 мм были изготовлены из технически чистого титана марки ВТ1-0. Формирование КФ покрытий проводили методом МДО на установке «Micro-Arc 3.0» в базовом электролите [2]. Покрытия наносили в импульсном однополярном режиме при высоком анодном напряжении 350 В, длительности импульсов 100 мкс, частоте 50 Гц в течение 1, 4 и 10 мин. Морфологию и структуру МДО покрытий исследовали методом РЭМ (LEO EVO 50, Zeiss, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). РЭМ-изображения были использованы для определения размеров структурных элементов методом «секущей» и пористости

покрытий металлографическим методом, как отношение площади изображения, приходящегося на поры, к общей площади микрофотографии. Статистический анализ данных размеров структурных элементов был выполнен путем построения диаграмм размаха (box plot), где квартили Q_1 и Q_3 – нижняя и верхняя грани прямоугольника, квартиль Q_2 (медиана) – горизонтальная линия, пересекающая прямоугольник, а среднее значение – внутренний квадрат. Согласно ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017, верхнюю и нижнюю границы распределений, отделяющих выбросы, вычисляли по формуле: $Q_1 \pm k(Q_3 - Q_1)$, где $k = 1,5$ использовали для нормальных распределений и границы распределения называли внутренними, а $k = 3$ – для распределений, отличающихся от нормальных, и границы распределения называли внешними. Нормальность распределений оценивалась с помощью критерия Колмогорова-Смирнова с поправкой Лиллиефорса при уровне значимости $p < 0,05$. При описании нормального распределения для определения центральной тенденции использовали среднее значение и стандартное отклонение, а медиану и межквартильный диапазон ($Q_1 - Q_3$) – для распределений, не соответствующих нормальному.

Результаты. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности и поперечных изломов КФ покрытий, сформированных в течение 1, 4 и 10 мин процесса МДО. Видно (рис. 1 а), что в течение 1 мин процесса МДО на поверхности титана формируется КФ покрытие толщиной $26,0 \pm 1,0$ мкм, в структуре которого содержатся многочисленные поры, а на поверхности присутствуют сфероидальные структурные элементы (сферы) с внутренними порами и внешними порами между сферами. За 4 мин процесса МДО вырастает КФ покрытие толщиной $90,0 \pm 3,9$ мкм, внутри которого содержатся многочисленные разветвленные поры, поровые каналы, и поры больших размеров («макропоры»). На поверхности данных покрытий сферы и поры значительно увеличиваются в размерах, по сравнению с таковыми на поверхности покрытия, нанесенного в течение 1 мин, и при этом образуются полусферы, заполненные разориентированными кристаллами (размером < 10 мкм) пластинчатой формы. Дальнейшее увеличение длительности МДО до 10 мин приводит к дальнейшему росту толщины покрытия до $135,1 \pm 5,3$ мкм, увеличению количества «макропор» в объеме покрытия, увеличению размера сфер и пор в объеме и на поверхности покрытий, разрушению сфер на поверхности с образованием осколочных элементов и заполнением свободных поровых пространств осколками (рис. 1 в).

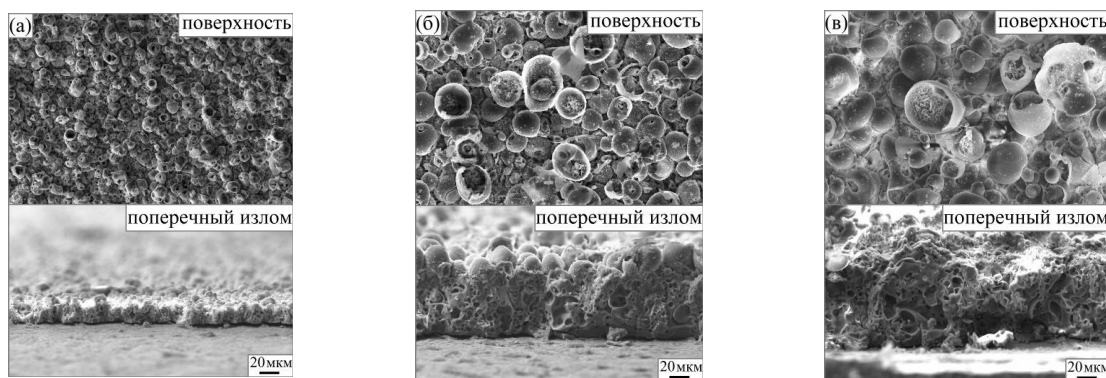


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и поперечных изломов МДО покрытий, нанесенных при 350 В в течение: (а) – 1 мин; (б) – 4 мин; (в) – 10 мин

На рис. 2 а представлены диаграммы размаха (box-plot) размеров сфер. Все распределения сфер по размерам являются нормальными, поэтому для построения нижней и верхней границ диаграмм размаха использовали внутренние границы. С увеличением длительности нанесения покрытий от 1 до 10 мин

наблюдается уширение диапазона размеров сфер от 2,7 – 18,6 мкм до 8,3 – 52,6 мкм, что приводит к росту среднего размера сфер от $10,0 \pm 3,3$ мкм до $28,9 \pm 8,6$ мкм.

На рис. 2 б приведены диаграммы размаха (box-plot) размеров поверхностных и внутренних пор. При статистическом анализе данных размеров внутренних пор не были учтены в выборке экстремальные значения размеров локальных макропор (15 - 30 мкм), которые могли бы привести к ошибочным предположениям о распределениях. Все распределения пор по размерам получились несимметричными, что можно видеть из смещения их межквартильного размаха в сторону меньших значений, поэтому для построения нижней и верхней границ диаграмм размаха использовали внешние границы. С увеличением длительности нанесения покрытий от 1 до 10 мин наблюдается уширение диапазона размеров поверхностных и внутренних пор, соответственно, от 0,4 – 9,4 мкм до 1,9 – 14,9 мкм и от 0,3 – 7,4 мкм до 0,9 – 13,5 мкм. При этом медианы распределений поверхностных и внутренних пор по размерам увеличиваются соответственно от 2,4 (1,5-3,5) мкм до 6,6 (5,2-8,9) мкм и от 1,8 (1,2-2,7) мкм до 3,8 (2,8-5,5) мкм.

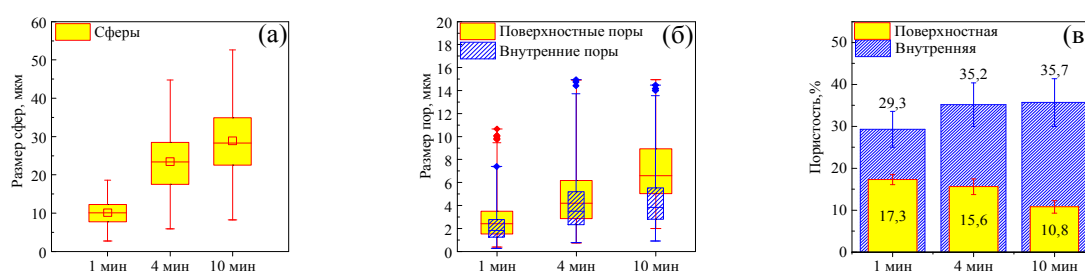


Рис. 2. Диаграммы размаха размеров сфер (а) и пор (б) в КФ покрытиях, и пористость КФ покрытий (в)

Измерения пористости покрытий показали, что с увеличением длительности процесса МДО от 1 до 10 мин поверхностная пористость покрытий уменьшается от $17,3 \pm 1,2$ % до $10,8 \pm 1,5$ %. Это может быть связано с разрушением структурных элементов на поверхности и заполнением поровых пространств осколками. Морфологические изменения в объеме покрытий при увеличении длительности процесса МДО не привели к статистически значимому изменению внутренней пористости, которая составила $29,3 \pm 4,3$ %, $35,2 \pm 5,2$ %, $35,7 \pm 5,7$ % для покрытий, нанесенных соответственно в течение 1, 4 и 10 мин (рис. 2 в). Это может быть связано с одновременным увеличением как размеров внутренних пор, так и толщины покрытий, т.е. площади поперечного сечения.

Заключение. Показано, что увеличение длительности нанесения покрытий от 1 до 10 мин привело к росту их толщины от 26,0 до 135,1 мкм, увеличению средних размеров сфер и пор соответственно в диапазонах 10,0 – 28,9 мкм и 1,8 – 6,6 мкм, снижению поверхностной пористости от 17,3 до 10,8%, однако не повлияло на величину внутренней пористости, которая составила 29,3 - 35,7 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dziaduszevska M., Shimabukuro M., Seramak T. et.al. Effects of Micro-Arc Oxidation Process Parameters on Characteristics of Calcium-Phosphate Containing Oxide Layers on the Selective Laser Melted Ti13Zr13Nb Alloy // Coatings. – 2020. – V. 10(8). – P. 745 (24).
2. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Казанцева Е.А. и др. Взаимосвязь между иерархией поровой структуры и физико-механическими свойствами кальций-фосфатных носителей лекарственных средств // Изв. ВУЗов. Физика. – 2020. – Т.63. – № 7. – С.131–138.