

УДК 538.9

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА  
КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ СО ВРЕМЕНЕМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Е.Б. Акимова<sup>1,2</sup>, Е.А. Казанцева<sup>2,3</sup>, Е.Г. Комарова<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.т.н., Е.Г. Комарова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [eba2@tpu.ru](mailto:eba2@tpu.ru)

**REGULARITIES OF THE FORMATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF CALCIUM  
PHOSPHATE COATINGS DURING MICRO-ARC OXIDATION**

E.B. Akimova<sup>1,2</sup>, E.A. Kazantseva<sup>2,3</sup>, E.G. Komarova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: PhD., E.G. Komarova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055

<sup>3</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050

E-mail: [eba2@tpu.ru](mailto:eba2@tpu.ru)

**Abstract.** *It was found that an increase in the MAO process duration from 2 to 10 min led to a change in the elemental composition of calcium phosphate coatings: the calcium concentration increased in the range of 3.2 – 5.5 at.%, the titanium amount decreased in the range of 13.6 – 8.9 at.%, the phosphorus and oxygen amounts remained constant in the ranges of 15.4 – 16.2 at.% and 67.1 – 69.7 at.%, respectively.*

**Введение.** Кальций-фосфатные (КФ) покрытия благодаря своему химическому составу, схожему с таковым костной ткани, придают биоактивные свойства поверхности костных металлических имплантатов. Микродуговое оксидирование (МДО) является технологичным методом осаждения на поверхности титана и его сплавов КФ покрытий с развитой морфологией поверхности и объемной пористостью. В настоящее время установлены зависимости формирования структуры и состава КФ покрытий от параметров процесса МДО, таких как величина приложенного напряжения, состав электролита и материал подложки [1], однако недостаточно выявлены закономерности формирования покрытий со временем нанесения. Целью настоящей работы было изучение изменения элементного состава КФ покрытий со временем процесса МДО.

**Экспериментальная часть.** На образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 наносили КФ покрытия методом МДО на установке «Micro-Arc 3.0» в электролите-суспензии ( $H_3PO_4$  – 27 мас. %,  $CaCO_3$  – 7 мас. %,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  – 5 мас. %, остальное вода) при постоянном анодном напряжении 200 В в течение 1, 2, 4 и 10 мин, остальные параметры МДО описаны в работе [2]. Шероховатость ( $R_a$ ) покрытий измеряли на

контактном Профилометре 296. Толщину покрытий определяли с помощью РЭМ изображений поперечных изломов покрытий на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss LEO EVO 50 (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Элементный состав исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на встроенном в РЭМ модуле INCA Oxford Instruments.

**Результаты.** Исследования методом ЭДС показали, что состав всех МДО КФ покрытий представлен следующими элементами: кальций, фосфор, кислород и титан. При этом, длительность нанесения покрытий существенно влияла на морфологию и структуру покрытий, как было описано ранее в работе [2], что также повлияло на количественный элементный состав покрытий. Исследования методом РЭМ показали [2], что в течение 1 мин процесса МДО формировались тонкие неоднородные по толщине (толщина  $\sim 15,5$  мкм) и по морфологии КФ покрытия (рис. 1 а, г). На соответствующих РЭМ-изображениях поверхности образцов основную часть занимают области, содержащие многочисленные кратерообразные микропоры, но также присутствуют локальные области, содержащие структурные элементы полусферической формы с внутренними порами. ЭДС картирование иллюстрирует, что в первой области содержится преимущественно титан, а кальций и фосфор практически отсутствуют (рис. 1 г). Локальный количественный микроанализ показал следующий элементный состав в первой области: Ca 0,8 ат. %, P 6,1 ат. %, O 67,6 ат. %, Ti 25,5 ат. %, и во второй области: Ca 3,5 ат. %, P 15,7 ат. %, O 68,8 ат. %, Ti 12,0 ат. %. Полученные результаты косвенно указывают на то, что в течение 1 мин МДО по всей поверхности образца формируется модифицированный оксидный подслоя  $TiO_2$ , а в локальных областях начинает сформироваться тонкий КФ слой.

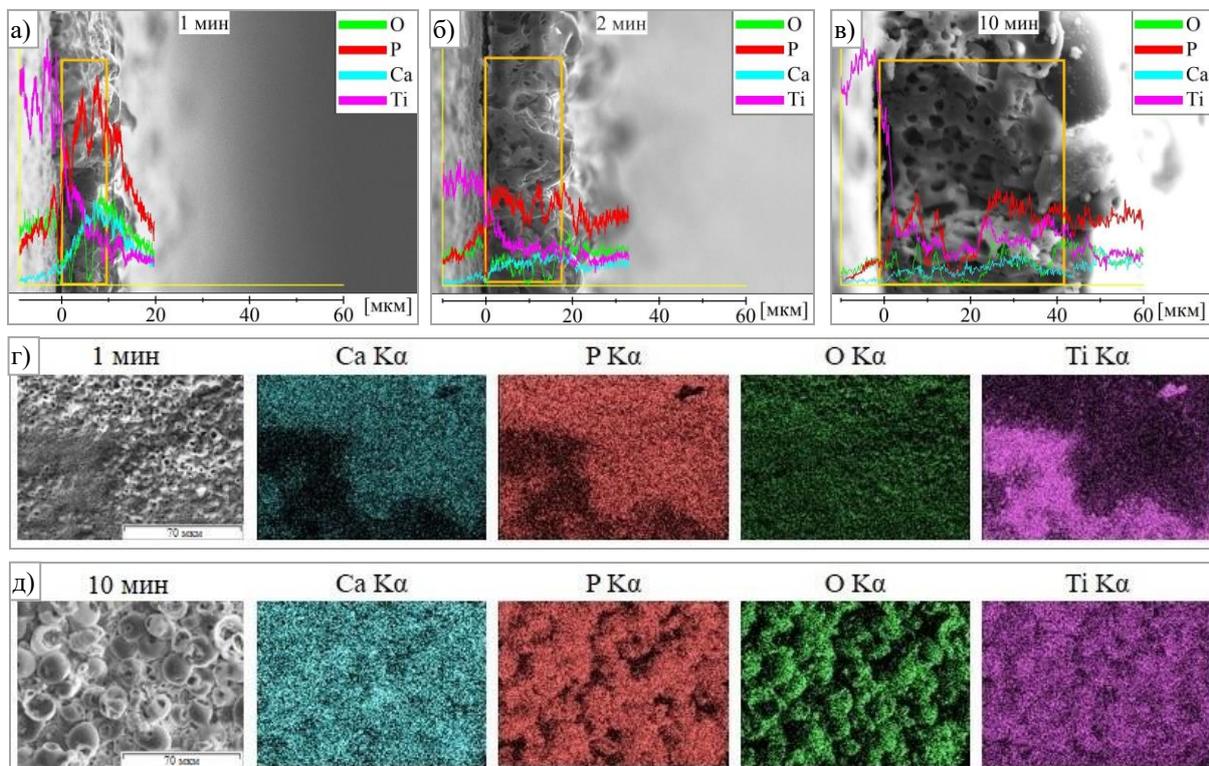


Рис. 1. РЭМ-изображения, треки и карты элементов (Ca, O, P и Ti) в поперечном изломе (а-в) и на поверхности (г, д) покрытий, нанесенных в течение (мин): 1 (а, г), 2 (б), 10 (в, д)

Исследования методом РЭМ показали [2], что уже в течение 2 мин МДО на поверхности титана формируется однородное по толщине КФ покрытие с типичной морфологией поверхности, а дальнейшее

увеличение длительности МДО до 10 мин сопровождается увеличением его толщины от 28,6 до 55,5 мкм. Подобные морфологические трансформации в КФ покрытиях сопровождаются следующим изменением их элементного состава: количество кальция увеличивается от 3,2 до 4,2 ат. % во внутреннем объеме и от 3,8 до 5,5 ат. % на поверхности, количество титана наоборот уменьшается от 13,6 до 11,5 ат. % во внутреннем объеме и от 12,0 до 8,9 ат. % на поверхности, количество фосфора и кислорода остается неизменным соответственно в интервалах 15,4 – 16,2 ат. % и 67,1 – 69,7 ат. % как в объеме, так и на поверхности покрытий (табл. 1). Кроме того, для каждого покрытия, нанесенного при различной длительности МДО, характерны идентичные тренды распределения элементов при переходе от внутренних слоев, расположенных вблизи подложки, к поверхностному слою покрытия (рис. 1 а-в). В то время как, на поверхности данных КФ покрытий все элементы распределены однородно, повторяя сложный шероховатый рельеф покрытий (рис. 1 д).

Следует отметить, что для всех КФ покрытий характерно низкое количество кальция и, как следствие, низкое соотношение Ca/P, не превышающее 0,3. Мы связываем это с приложением анодного напряжения на образец при синтезе покрытий, в результате чего на подложку осаждаются преимущественно отрицательно-заряженные ионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  и т.д.) и частицы из электролита.

Таблица 1

*Элементный состав КФ покрытий, сформированных при различной длительности процесса МДО*

Область сканирования	Время нанесения, мин	Толщина покрытий, мкм	Ca Ка, ат. %	P Ка, ат. %	O Ка, ат. %	Ti Ка, ат. %	Ca/P
Внутренний объем покрытия	1	15,5 ± 1,1	0,8 ± 0,4	6,1 ± 1,0	67,6 ± 2,2	25,5 ± 1,1	0,3
	2	28,6 ± 2,0	3,2 ± 0,3	16,1 ± 0,4	67,1 ± 2,8	13,6 ± 0,7	0,2
	4	35,6 ± 2,5	3,5 ± 0,3	15,9 ± 0,8	68,3 ± 3,4	12,3 ± 0,5	0,3
	10	55,5 ± 3,9	4,2 ± 0,2	16,2 ± 0,7	68,1 ± 4,9	11,5 ± 1,1	0,3
Поверхность покрытия	1	15,5 ± 1,1	2,8 ± 0,9	10,3 ± 1,7	68,9 ± 2,8	18,0 ± 2,5	0,4
	2	28,6 ± 2,0	3,8 ± 0,1	15,4 ± 0,9	68,7 ± 2,6	12,0 ± 0,5	0,3
	4	35,6 ± 2,5	4,8 ± 0,4	15,7 ± 0,7	69,6 ± 2,2	9,9 ± 0,5	0,3
	10	55,5 ± 3,9	5,5 ± 0,2	15,9 ± 0,6	69,7 ± 5,2	8,9 ± 0,3	0,3

**Заключение.** Установлено, что увеличение длительности процесса МДО от 2 до 10 мин приводит к изменению элементного состава КФ покрытий: концентрация кальция увеличивается в интервале 3,2 - 5,5 ат. %, количество титана уменьшается в интервале 13,6 – 8,9 ат. %, количество фосфора и кислорода остается неизменным соответственно в интервалах 15,4 – 16,2 ат. % и 67,1 – 69,7 ат. %.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Dependence of Morphology, Structure, Composition and Biocompatibility of Ca- and P-Doped TiO<sub>2</sub> Coatings on PEO Process Parameters // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – V.62. – № 5. – P. 618-628.
2. Казанцева Е.А., Акимова Е.Б., Комарова Е.Г. Влияние длительности микродугового оксидирования на морфологию и структуру кальций-фосфатных покрытий // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 апреля 2022. – Томск: ТПУ, 2022. – Т. 1. – С. 83-85.