

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА
МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Е.А. Казанцева^{1,2}, Е.Б. Акимова³, Е.Г. Комарова²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

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

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

E-mail: kazantseva.ea@ispms.ru

**EFFECT OF DURATION OF MICRO-ARC OXIDATION ON MORPHOLOGY AND STRUCTURE
OF THE CALCIUM PHOSPHATE COATINGS**

E.A. Kazantseva^{1,2}, E.B. Akimova³, E.G. Komarova²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

³Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina pr., 30, 634050

E-mail: kazantseva.ea@ispms.ru

Abstract. *In the present study, we performed the study by scanning electron microscopy (SEM) of the effect of the micro-arc oxidation (MAO) duration on the morphology and structure of the calcium phosphate (CaP) coatings. The increase in the MAO time from 2 to 10 min led to the formation of homogeneous by thickness coatings, to the thickness growth from 28.6 μm to 50.6 μm , to an increase of the average sizes of spheres and pores in the ranges of 8.7-17.2 μm and 1.4-3.2 μm , respectively, to a decrease of the inner porosity from 33.8 to 24.3 %, and did not affect the value of the surface porosity, which was varied from 16.1 to 18.1 %.*

Введение. Одним из эффективных методов функционализации поверхности медицинских имплантатов является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет осаждать биоактивные кальций-фосфатные (КФ) покрытия на металлические изделия различных форм и размеров. Управляя технологическими параметрами МДО: составом электролита, длительностью нанесения, электрофизическими параметрами, – можно регулировать морфологию, структуру, состав и эксплуатационные свойства формируемых покрытий [1, 2]. Целью настоящей работы было исследование влияния длительности МДО на морфологию и структуру формируемых КФ покрытий.

Экспериментальная часть. КФ покрытия формировали методом МДО на установке «MicroArc-3.0» на поверхности образцов из чистого титана марки ВТ1-0. Электролит был следующего состава: H_3PO_4 (27 мас.%), CaCO_3 (7 мас.%), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (5 мас.%). Технологические параметры МДО были следующие: длительность импульсов – 100 мкс, частота – 50 Гц, анодное напряжение – 200 В,

варіювали тривалість нанесення покриттів – 1, 2, 4 і 10 мин. Морфологію і структуру КФ-покриттів досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ, Zeiss LEO EVO 50, ЦКП «Нанотех» ІФПМ СО РАН). С допомогою РЕМ-зображень визначали розміри структурних елементів методом «секущей» і розраховували пористість металлографічним методом, як відношення площі зображення, приходящогося на пори, до загальної площі мікрофотографії. Статистичний аналіз даних розмірів структурних елементів був виконаний шляхом побудови діаграм розмаху (box plot), де квартилі Q_1 і Q_3 – нижня і верхня межі прямокутника, квартиль Q_2 (медіана) – горизонтальна лінія, пересікаюча прямокутник, а середнє значення – внутрішній квадрат. Згідно ГОСТ Р ІСО 16269-4-2017, верхню і нижню межі розподілів, відокремлюючих виброси, визначали за формулою: $Q_1 \pm k(Q_3 - Q_1)$, де $k = 1,5$ використовували для нормальних розподілів і межі розподілу називали внутрішніми, а $k = 3$ – для розподілів, що відрізняються від нормальних, і межі розподілу називали зовнішніми. Нормальність розподілів оцінювали за допомогою критерію Колмогорова-Смирнова з поправкою Лилієфорса при рівні значимості $p < 0,05$. При описанні нормального розподілу для визначення центральної тенденції використовували середнє значення і стандартне відхилення, а медіану і міжквартильний діапазон ($Q_1 - Q_3$) – для розподілів, що не відповідають нормальному.

Результати. На РЕМ-зображеннях поперечного розриву і поверхні КФ покриття (рис. 1 а), можна побачити, що в процесі 1 мин формується неоднорідне покриття, товщина якого варіюється від 6,9 до 15,5 мкм. При цьому на поверхні покриття також спостерігається різноманітна структура у вигляді областей, що містять зародки структурних елементів напівсферическої форми з внутрішніми порами, і областей з багаточисленними кратероподібними мікропорами. Ймовірно, в першому випадку, ці області відповідають областям початкового формування КФ шару покриття, в той час як в інших областях спостерігається модифікований оксидний шар на поверхні титана. Збільшення часу нанесення до 2 мин призводить до формування вже однорідного за товщиною покриття ($28,6 \pm 1,3$ мкм) з великою кількістю розгалужених внутрішніх пор і порових каналів, хаотично розподілених по товщині. На поверхні покриття присутні повністю сформовані сфероїдальні структурні елементи (сфери) з внутрішніми порами і пори в просторах між сферами (рис. 1 б). При подальшому збільшенні часу нанесення покриттів в інтервалі 4-10 мин не спостерігаються значущі зміни в внутрішній і поверхневій морфології, однак зростає товщина покриттів від $35,6 \pm 1,1$ мкм до $50,6 \pm 4,2$ мкм і збільшуються розміри структурних елементів (сфер, пор) (рис. 1 в).

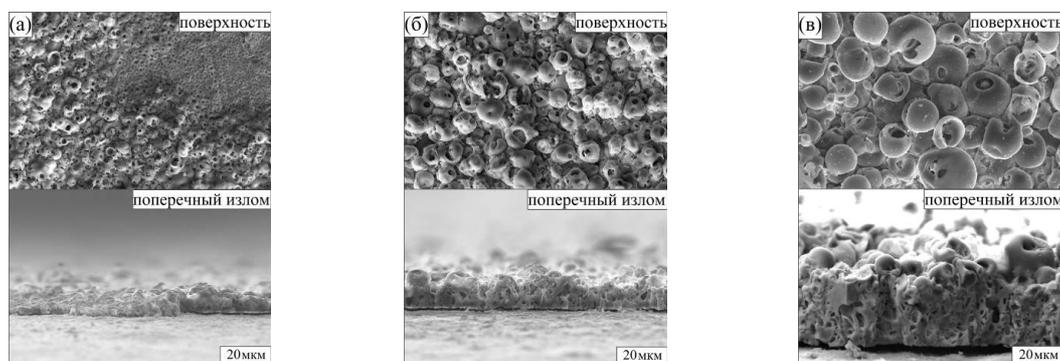


Рис. 1. РЕМ-зображення поверхностей і поперечних розривів МДО покриттів в процесі: (а) – 1 мин; (б) – 2 мин; (в) – 10 мин

На рис. 2 а представлені діаграми розмаху (box-plot) розмірів сфер. Все розподілення сфер по розмірам являються нормальними, поэтому для побудови нижньої і верхньої границь діаграм розмаху використовували внутрішні границі. С збільшенням тривалості нанесення покриттів от 2 до 10 мин спостерігається розширення діапазону розмірів сфер от 2,2–16,6 мкм до 1,9–31,7 мкм, что приводит к росту среднего размера сфер от $8,7 \pm 2,7$ мкм до $17,2 \pm 5,5$ мкм. На рис. 2 б приведены диаграммы размаха (box-plot) размеров поверхностных и внутренних пор. При этом распределения размеров пор получились несимметричными, что можно видеть из смещения их межквартильного размаха в сторону меньших значений, поэтому для построения нижней и верхней границь диаграмм размаха использовали внешние границы. С збільшенням тривалості нанесення покриттів от 2 до 10 мин спостерігається розширення діапазону розмірів поверхневих і внутрішніх пор відповідно от 0,2–8,5 до 0,6–13,1 мкм и от 0,2–5,1 мкм до 0,7–9,9 мкм. При этом медианы распределений поверхностных и внутренних пор по размерам увеличиваются соответственно от 2,3 (1,5-3,3) мкм до 3,2 (2,0-4,8) мкм и от 1,3 (0,9-2,0) мкм до 2,9 (2,0-4,0) мкм.

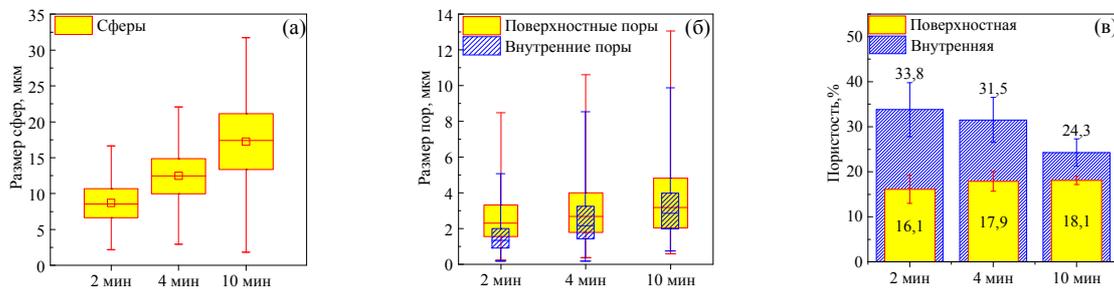


Рис. 2. Діаграми розмаху розмірів сфер (а) і пор (б) КФ покриттів, і пористість КФ покриттів (в)

Измерения пористости покрытий показали, что с увеличением длительности процесса МДО от 2 до 10 мин внутренняя пористость покрытий уменьшается от $33,8 \pm 6,9$ % до $24,3 \pm 2,5$ %. Это может быть связано с тем, что во всех покрытиях формируются более крупные поры вблизи подложки в начальной стадии процесса, когда плотность тока выше и микрозаряды интенсивнее. Эти данные хорошо согласуются с предыдущими результатами [2], где показан структурный градиент по размерам пор. В то же время, морфологические изменения на поверхности покрытий с увеличением времени процесса МДО (2, 4, 10 мин) не привели к статистически значимому изменению поверхностной пористости, которая составила соответственно $16,1 \pm 3,1$ %, $17,9 \pm 2,2$ %, $18,1 \pm 0,9$ % (рис. 2 в). Это может быть связано с одновременным увеличением размеров поровых пространств и сфер на поверхности покрытий.

Заключення. В даній роботі було показано, що збільшення тривалості осаження покриттів от 2 до 10 мин приводит к формированию однородного по толщине покрытия, росту толщины от 28,6 мкм до 50,6 мкм, увеличению средних размеров сфер и пор соответственно в диапазонах 8,7-17,2 мкм и 1,4-3,2 мкм, увеличению внутренней пористости от 33,8 до 24,3 %, и не повлияло на величину поверхностной пористости, которая варьировалась в диапазоне 16,1-18,1%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10265.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, A. Nourian. Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – P. 6322-6337.
2. E.A. Kazantseva, E.G. Komarova, Yu.P. Sharkeev. Structural and morphological features of the ultrasound-assisted micro-arc oxidation coatings // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2167. – P. 020156(4).