Исследование режимов формирования покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на титане Grade 4

А. Г. Стоцкий¹, В. Р. Мукаева², Р. Г. Фаррахов³, Г. С. Дьяконов⁴, Е. В. Парфенов⁵

¹stockii_andrei@mail.ru, ²veta_mr@mail.ru, ³frg1982@mail.ru, ⁴dgr84@mail.ru, ⁵evparfenov@mail.ru ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 10.10.2019

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования образцов титана Grade 4 с покрытиями, полученными методом плазменно-электролитического оксидирования. Обработка проводилась в различных режимах для изучения влияния технологических параметров длительности обработки, частоты рабочих импульсов напряжения, температуры, концентрации и состава электролита на процесс оксидирования. Проводился сравнительный анализ параметров покрытий, таких как толщина, шероховатость, пористость и фазовый состав. На основании морфологических параметров и фазового состава покрытий предложен режим, обладающий наибольшими перспективами с точки зрения его использования для получения ПЭО-покрытий на поверхности титановых имплантатов.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка; ПЭО-покрытие; титан Grade 4; пористость; шероховатость.

введение

Изготовление современных имплантатов для травматологии и стоматологии требует тщательного исследования и подбора материала изделия и обработки его поверхности. Наиболее широко в хирургии используются титановые сплавы, благодаря их биоинертности и устойчивости к коррозии [1]. Недостатком применения сплавов, например, наиболее широко используемого Ti-6Al-4V (ВТ-6), является содержание вредных легирующих компонентов, а использованию чистого титана препятствует недостаточная прочность. Решение проблемы повышения механических свойств металла может быть найдено во внедрении в производство современной технологии наноструктурирования [2, 3]. Поэтому использование чистого титана обладает значительными перспективами, и для данного исследования выбрана марка титана Grade 4.

Для улучшения остеоинтеграции и биосовместимости титана и титановых сплавов были известны различные методы обработки поверхности [4], среди которых значительными преимуществами обладает плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). ПЭО – экологичный и высокопроизводительный процесс, позволяющий получать покрытия с хорошей адгезией, развитой пористостью для интеграции клетокостеобластов [5-7]. Также ПЭО дает возможность включать в состав матрицы из оксида титана требуемые элементы, например, кальций и фосфор для улучшения биосовместимости имплантата [8].

Известно, что свойства оксидных покрытий, такие как толщина, конфигурация пор, кристаллическая структура, в значительной степени влияют на реакцию костной ткани. Однако остается не выясненным, влияют ли эти свойства по отдельно-

Работа поддержана грантом РНФ № 19-49-02003

сти или наблюдается синергетический эффект. В данной работе рассмотрено влияние основных технологических параметров на процесс ПЭО. Осуществлен поиск режима обработки, обладающего наибольшими перспективами с точки зрения перспектив интеграции клеток костной ткани, который будет использован для дальнейших исследований in vitro, в том числе на наноструктурном титане.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был использован титан Grade 4 с крупнозернистой рекристаллизованной структурой, изготовленый АО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Средний размер зерна в исходном состоянии составил *d*=20 мкм. Химический титана Grade 4 представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав титана Grade 4

Основные компоненты и примеси, вес.%							
Ti	Fe	С	0	Ν	Н	сумма остальных примесей	
основа	0,15	0,05	0,36	0,007	0,002	0,1	

Эксперименты проводились на автоматизированной установке для плазменноэлектролитического оксидирования с управлением от персонального компьютера [9]. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки, на которой показаны: образец 1, электролизер 2, источники постоянного напряжения 3, инвертор 4 для подачи импульсного напряжения, гидросистема охлаждения 5, принудительная конвекция электролита 6, вытяжка 7, компьютер 8 для управления процессом ПЭО и для сбора данных.

ПЭО проводилось в водном растворе фосфата натрия в биполярном импульсном режиме при напряжении положительных импульсов U_p = 470 В и отрицательных импульсов U_n = -40 В.

Условия проведения плазменноэлектролитического оксидирования представлены в табл. 2.



Рис. 1. Упрощенная схема установки плазменно-электролитического оксидирования

Проводилось исследование процесса оксидирования и формирование ПЭО покрытий в зависимости от таких значимых параметров [10], как время обработки, температура электролита, концентрация водного раствора, частота импульсного напряжения, состав электролита.

Таблица 2

Условия ПЭО титана Grade 4

Режим	Условия обработки							
1190	U_p, \mathbf{B}	U_n, \mathbf{B}	<i>f</i> , Гц	T, ℃	<i>t</i> , мин	электролит		
P1	470	40	300	20	10	20г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O		
P2			300	20	5	20г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O		
Р3			300	10	10	20г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O		
P4			300	20	10	30г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O		
Р5			1000	20	10	20г/л Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O		
P6			300	20	10	20г/л Na PO · 12H O + 25г/л ацетат Ca		

Микрофотографии поверхности и поперечных сечений образцов с ПЭОпокрытиями были получены с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6390 с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для металлографических исследований структуры поперечного сечения образцы с ПЭО-покрытием были

помещены в компаунд (сплав Вуда). Расчет пористости проводился по РЭМизображениям с использованием программы ImageJ в соответствии с ASTM E112-10. Определены параметры: средний размер пор и пористость - процент площади поверхности, занимаемый порами. Толщина покрытия оценивалась по микрофотографиям шлифов, а также измерялась вихретоковым толщиномером Defelsko Positector 6000. Шероховатость поверхности измерялась профилометром TR-220.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре Rigaku Ultima IV в излучении Си-Ка при напряжении 40 кВ, токе трубки 30 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены РЭМфотографии поверхности и поперечных шлифов образцов с ПЭО-покрытиями, полученными в режимах Р1...Р6, согласно табл. 2. На рис. 3 показаны диаграммы для сравнительного анализа покрытий по значениям толщины (рис. 3, a), шероховатости поверхности (рис. 3, δ), среднего размера пор (рис. 3, e) и пористости (рис. 3, z).

В режиме Р1 получено покрытие с толщиной $h=15,1\pm1,6$ мкм и шероховатостью $R_a=1,50\pm0,20$ мкм. Покрытие показало себя достаточно плотным с мелкими порами (рис. 2 *a*, *б*), имеющими средний размер около 2,6 мкм. При этом пористость покрытия оказалась на уровне 11%.

При уменьшении времени обработки в режиме P2 до 5 мин по сравнению с P1 толщина покрытия изменилась незначительно и составила $12,9\pm1,3$ мкм. Так как основной рост покрытия происходит в первые минуты процесса ПЭО [3], то уменьшение времени с 10 до 5 мин приводит к небольшому различию в толщине покрытий. Средний размер пор не изменился, однако пористость оказалась несколько ниже по сравнению с режимом P1 (рис. 3, *в*, *г*) и составила около 9%, что может быть связано

с меньшим временем воздействия микроразрядов на металл с покрытием. Также образец Р2 характеризуется наименьшей шероховатостью $R_a = 1,09\pm0,13$ мкм из всех рассмотренных режимов.

Уменьшение температуры с 20 до 10 °C при обработке в режиме Р3 привело к значительному уменьшению толщины покрытия на 30 % до значения 10,4±1,1 мкм. Некоторое уменьшение значений размера пор до 2,4 мкм и пористости до 9% не привели к снижению $R_a = 1,66\pm0,26$ мкм. На микрофотографии шлифа на рис. 2, *г* можно увидеть неравномерность внутреннего слоя покрытия, что могло отразиться на величине шероховатости.

Так как образование микродуговых разрядов непосредственно связано с концентрацией соли в воде, то понижение температуры электролита может оказать значительное влияние на диффузию ионов в электролите, соответственно приводя к «замедлению» активности процесса ПЭО, что может являться одним из объяснений результатов, полученных при пониженной температуре электролита.

В режиме Р4, при увеличении концентрации электролита получен образец с неравномерным и неоднородным покрытием. Об этом свидетельствует рельеф покрытия в поперечном сечении (рис. 2, \mathcal{K}), большой разброс результатов измерения толщины покрытия: $h=18,3\pm2,1$ мкм. Образец обладает наибольшими значениями шероховатости $R_a=2,1\pm0,58$ мкм, пористости (13%) и среднего размера пор (~2,7 мкм) по сравнению с другими режимами.

Повышение концентрации соли в электролите приводит к повышению его проводимости, соответственно к большей «активизации» процесса ПЭО, что приводит к увеличению мощности воздействия микроразрядов на формируемое покрытие. В результате обработки в режиме Р4 покрытие имеет неудовлетворительные характеристики, особенно по показателю равномерности.



Рис. 2. Вид ПЭО-покрытий сверху и в поперечном сечении после различных режимов обработки: а, б – режим P1; в, г – время обработки 5 мин (P2); д, е – температура электролита 10°С (P3); ж, з – повышенная концентрация электролита (P4); к, л – частота импульсов рабочего напряжения 1000 Гц (P5); м, н – электролит с биодобавкой (P6)



Рис. 3. Результаты исследования ПЭО-покрытий, полученных в различных режимах: *а, б, г – толщина, шероховатость, пористость покрытий; в – средний размер пор*

С увеличением частоты импульсов рабочего напряжения в режиме P5 с 300 до 1000 Гц получены меньшие значения шероховатости *R*_a (1,31±0,20 мкм) и пористости (9,5%) при незначительном изменении толщины покрытия h (14,1±1,1 мкм). Изменение такого параметра процесса ПЭО, как частота импульсов рабочего напряжения, связана прежде всего с уменьшением длительности серии микроразрядов при положительном импульсе напряжения. Предполагается, что более короткий импульс приводит к накоплению меньшей энергии микроразрядов, пробивающих покрытие и соответственно меньшему размеру кратеров оплавления оксида и результирующих пор.

В режиме Р6 с добавлением в электролит ацетата кальция как источника кальцийфосфатов [11] морфология покрытия достаточно сильно изменяется. Покрытие имеет пониженную пористость ~9%, достаточно гладкую поверхность с R_a =1,13±0,09 мкм, при этом толщина покрытия достигает наибольшего значения из всех режимов -21,7±1,5 мкм (рис. 3). В то же время средний размер пор ниже по сравнению с другими режимами ~2,2 мкм (рис. 2, м, рис. 3, в). Добавление ацетата кальция существенно меняет как параметры получаемого покрытия, так и его состав (табл. 3). На спектрах РФА видно появление аморфной составляющей (широкий пик между 20 и 40 °20 на рис. 4), которая составляет значительную долю в составе покрытия. Кроме оксидов титана – рутила и анатаза, доля которых сильно снижается до 26,8 и 0,7% соответственно, присутствуют перовскит $Ca(TiO_3)$, гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, β-трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂. Положительным аспектом для использования данного покрытия является повышение концентрации кальция и фосфора, а также увеличение значения соотношения Са/Р, благоприятное для роста костной ткани [12].

Таблица 3

Результаты рентгенофазового анализа покрытий для различных режимов

N₂	Рутил	Анатаз	Перовскит	Гидрокси- апатит	β-трикальций- фосфат	Аморфная сост.
1	50,7±3,2	49,3±3,2	-	-	-	-
2	46,8±3,0	53,2±3,0	-	-	-	-
3	51,4±2,6	48,6±2,7	-	-	-	-
4	48,5±2,3	51,5±2,3	-	-	-	-
5	57,8±2,6	42,2±2,6	-	-	-	-
6	26,8±2,3	0,7±0,6	1,7±1,2	2,7±1,4	0,4±0,3	67,8±6,1



Рис. 4. Рентгенограммы покрытий после данных режимов обработки

Результаты РФА для покрытий, полученных в первых пяти режимах, показывают, что в составе покрытий наблюдаются только рутил и анатаз, и их соотношение изменяется в зависимости от режима обработки. В работе [13] приведены данные, что лучшая приживаемость клеток наблюдается на поверхности, содержащей одновременно рутил и анатаз, а в работе [14] с точки зрения антибактериальной активности показано, что анатаз более предпочтителен, чем рутил. Соответственно, по результатам РФА показано (табл. 3), что наибольшее процентное содержание анатаза наблюдается в режиме Р2 при времени обработки 5 мин. Однако первые 4 режима незначительно различаются с точки зрения содержания данных оксидов в покрытии. Увеличение содержания рутила при уменьшении количества анатаза приблизительно на 10% наблюдается при повышении частоимпульсов рабочего напряжения, ты

что говорит о нежелательном повышении частоты ПЭО для обработки медицинских имплантатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа ПЭО-режимов было показано, что покрытия, полученные в режиме Р1, обладают плотной структурой с достаточно гладкой поверхностью с размером пор, соизмеримым с размерами пор на поверхности кости. Покрытие содержит как рутил, так и анатаз. Данный режим представляет практический интерес с точки зрения получения биосовместимого покрытия.

Изменение времени обработки в режиме Р2 способствует повышению энергоэффективности процесса. Сокращение длительности обработки с 10 до 5 минут приводит к незначительному уменьшению толщины покрытия, при этом остальные характеристики покрытия практически не меняются. Поэтому данный режим является наиболее перспективным в качестве основного режима обработки для дальнейших исследований.

Снижение температуры электролита (Р3) приводит к уменьшению средней толщины покрытия и неравномерности ее формирования. Также данный режим в качестве дальнейшего применения неэффективно использовать из-за необходимости постоянного охлаждения электролита ниже комнатной температуры.

Увеличение концентрации соли в электролите (Р4) значительно ухудшает параметры получаемого покрытия, в особенности наблюдается высокая неравномерность толщины покрытия. Изменение частоты импульсов рабочего напряжения (Р5) приводит к тому, что покрытие получается схожим с покрытиями, полученными в режимах Р1 и Р2 по характеру рельефа, толщине и пористости. Однако данный режим дает наименьшее содержание анатаза, что менее благоприятно для биосовместимости данных покрытий.

В режиме Р6 были получены покрытия, в составе которого присутствуют биосовместимые вещества в виде гидроксиапатита, β-трикальцийфосфата и перовскита, способствующие более активному восстановлению костной ткани организма после переломов. Поэтому применение режима Р2 в сочетании с добавкой ацетата кальция в электролите представляется наиболее перспективным режимом для получения биосовместимых ПЭО-покрытий на титане Grade 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ti based** biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, et. al. // Progress in materials Science. 2009. Vol. 54. Pp 397-425. [M. Geetha, et. al., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", in *Progress in materials Science*, vol. 54, pp. 397-425, 2009.]

2. **Producing** bulk ultrafinegrained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, et. al. // JOM. 2006. Vol. 58. Pp. 33-39. [R. Z. Valiev, et. al., "Producing bulk ultrafinegrained materials by severe plastic deformation", in *JOM*, vol. 58, pp. 33-39, 2006.]

3. **An EBSD** investigation of ultrafine-grain titanium for biomedical applications / G. S. Dyakonov, et. al. // Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 648. Pp. 305-310. [G. S. Dyakonov, et. al., "An EBSD investigation of ultrafine-grain titanium for biomedical applications", in *Materials Science and Engineering*, vol. 648, pp. 305-310, 2015.]

4. **Surface** treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration / L. Le Guéhennec, et. al. // Dental Materials. 2007. Vol. 23. Pp. 844-854. [L. Le Guéhennec, et. al., "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration", in *Dental Materials*, vol. 23, pp. 844-854, 2007.]

5. **Review** of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys / Y. Wang, et. al. // Materials & Design. 2015. Vol. 85. Pp. 640-652. [Y. Wang, et. al., "Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys", in *Materials & Design*, vol. 85, pp. 640-652, 2015.]

6. **Towards** smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling / E. V. Parfenov, et. al. // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 269. Pp. 2-22. [E. V. Parfenov, et. al., "Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling", in *Surface and Coatings Technology*, vol. 269, pp. 2-22, 2015.]

7. A review on adhesion strength of PEO coatings by scratch test method / H. Sharifi, et. al. // Surface Review and Letters. 2018. Vol. 25. [H. Sharifi, "A review on adhesion strength of PEO coatings by scratch test method", in *Surface Review and Letters*, vol. 25, 2018.]

8. **Surface** functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment / E. V. Parfenov, et. al. // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 357. Pp. 669-683. [E. V. Parfenov, et. al., "Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment", in *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 669-683, 2019.]

9. Автоматизированная технологическая установка для исследования электролитно-плазменных процессов / Е. В. Парфенов и др. // Вестник УГАТУ. 2016. Т. 20, № 4 (74). С. 23–31. [Е. V. Parfenov, et. al., "Automated technological equipment for research into electrolytic plasma processes", (in Russian), in *Vestnik UGATU*, vol. 20, no. 4 (74), pp. 23-31, 2016.]

10. Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление: монография / Е. В. Парфенов и др. М.: Машиностроение, 2014. 380 с. [E. V. Parfenov, et. al., *Electrolyte-plasma processing: modeling, diagnostics, control: monograph,* (in Russian). M.: Mashinostroenie, 2014.]

11. Yerokhin A., Parfenov E. V., Matthews A. In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti // Surface & Coatings Technology. 2016. Vol. 301. Pp. 54-62. [A. Yerokhin, E. V. Parfenov, A. Matthews, "In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti", in *Surface & Coatings Technology*, vol. 301, pp. 54-62, 2016.]

12. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / С.В. Гнеденков и др. // Тихоокеанский медицинский журнал. 2012. № 1. С. 12–19. [S. V. Gnedenkov, et. al., "Functional coatings for implants", (in Russian), in *Ti*hookeanskij medicinskij zhurnal, no. 1, pp. 12-19, 2012.]

13. In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications / A. Santos-Coquillat, et. al. // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 347. Pp. 358-368. [A. Santos-Coquillat, et. al., "In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications", vol. 347, pp. 358-368, 2018.]

14. Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO₂ phases in oral multispecies biofilm / H. N. Pantaroto, et. al. // Dental Materials. 2018. Vol. 34 (7). Pp. e182-e195. [H. N. Pantaroto, et. al., "Antibacterial photocatalytic activity of different crystalline TiO₂ phases in oral multispecies biofilm", in *Dental Materials*, vol. 34 (7), pp. e182-e195, 2018.]

ОБ АВТОРАХ

СТОЦКИЙ Андрей Геннадиевич, инженер в НИИ ФПМ УГА-ТУ. Дипл. магистр по направл. механика и мат. моделир. (СПбГУ 2018). Иссл. в обл. обработки титановых сплавов.

МУКАЕВА Вета Робертовна, старший научный сотрудник, каф. теор. основ электротехн. Дипл. магистр в обл. инф. измерительн. техники и технологий (УГАТУ, 2011). Канд. техн. наук по автомат. и упр. технол. проц. и произв. (УГА-ТУ, 2014). Иссл. в обл. диагностики и моделирования технол. процессов.

ФАРРАХОВ Рузиль Галиевич, доц. каф. теор. основ электротехн. Дипл. инженер-механик (УГИС, 2004). Канд. техн. наук по информ.-измерит. и управл. системам (Астраханск. гос. ун-т, 2007). Иссл. в обл. электротехнолог. процессов. **ДЬЯКОНОВ Григорий Сергеевич,** науч. сотр. НИИ ФПМ УГАТУ. Дипл. инженер-физик (УГАТУ, 2007). Канд. техн. наук по спец. металловедение и термич. обраб. металлов и сплавов (УрФУ, 2011). Иссл. в обл. термомеханическ. обработки металлов и сплавов, методов деформационной обработки, структуры и механическ. свойств материалов.

ПАРФЕНОВ Евгений Владимирович, проф. каф. теор. основ электротехн. Дипл. инж. по пром. электронике (УГАТУ, 1997). Д-р техн. наук по автомат. и упр. технол. проц. и произв. (УГАТУ, 2012). Иссл. в обл. управления технол. процессами электролитно-плазменной обработки.

METADATA

- **Title:** Research of regimes of applying coats by the method of plasma electrolytic oxidation on titanium GRADE 4.
- Authors: A. G. Stotskiy¹, V. R. Mukaeva², R. G. Farrakhov³, E. V. Parfenov⁴
- Affiliation:

Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

Email: ¹ stockii andrei@mail.ru

Language: Russian.

- Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 23, no. 4 (86), pp. 57-64, 2019. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).
- **Abstract:** Experimental studies of titanium Grade 4 with coatings obtained by plasma electrolytic oxidation were carried out. The processing was made in various regimes to study the influence of technological parameters of the processing time, frequency of the voltage pulses, temperature, concentration and electrolyte composition, on the oxidation process. A comparative analysis of the properties of the obtained coatings, such as thickness, roughness, porosity, phase composition, was carried out. The treatment regime that has the greatest prospects in terms of integration of bone tissue cells has been identified, which will be used for further in vitro studies.
- **Key words:** electrolytic-plasma process, PEO coating, Grade 4 titanium, porosity, roughness.

About authors:

- **STOTSKIY, Andrey Gennadievich**, Engineer, Institute of Physics of Advanced Materials, MSc. in Mechanics and Mat. Model. (SPbSU 2018). Research in the field of titanium alloys treatment.
- MUKAEVA, Veta Robertovna, senior researcher, Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. MSc. in information measurement technics and technology (USATU, 2011). PhD. in Tech. Sci. (USATU, 2014).
- FARRAKHOV, Ruzil Galievich, Associate Prof., Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. Dipl. Engineermechanic (UGIS, 2004), PhD. in Tech. Sci. (Astrakhan State University, 2007).
- **DYAKONOV, Grigoriy Sergeevich,** Researcher, Institute of Physics of Advanced Materials, Dipl. Physical engineer (USATU, 2007). PhD. in Tech. Sci. (Ural Federal University 2011).
- PARFENOV, Evgeny Vladimirovich, Prof., Dept. of Theoretical Basis of Electrical Engineering. Dipl. Eng. in Industrial Electronics (USATU, 1997). DSc. in Tech. Sci. (USATU, 2012).