МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

Сборник научных трудов
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

27–30 апреля 2021 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 1. Physics

Abstracts
XVIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 27–30, 2021

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

ТГАСУ

ТУСУР TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Томск 2021

УДК 538.941

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИИ И КОГЕЗИИ 3D-ПОРИСТЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С УЛЬТРАЗВУКОМ

Е.А. Казанцева[1,2], Е.Г. Комарова[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев[2]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail:kati10_95@mail.ru

STUDY OF ADHESION AND COHESION OF 3D-POROUS CALCIUM PHOSPHATE COATINGS DEPOSITED BY ULTRASOUND-ASSISTED MICRO-ARC OXIDATION METHOD

E.A. Kazantseva[1, 2], E.G. Komarova[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev[2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenina pr., 634050
[2]Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055
E-mail: kati10_95@mail.ru

Abstract. *The study of the adhesion-cohesion of the 3D-porous calcium phosphate (CaP) coatings on titanium deposited by ultrasound (US)-assisted micro-arc oxidation (MAO) method was performed. The US employing during the MAO led to the structural and morphological transformations in the coatings. As a result, the coating separation from substrate changed from the cohesive to the adhesive-cohesive type. However, these changes did not significantly affect the value of the coating adhesion strength, which was varied from 19 to 23 MPa.*

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) является перспективным методом модификации поверхности металлических (Ti, Nb, Mg и др.) имплантатов путем нанесения кальций-фосфатных (КФ) покрытий для придания им биологически активных свойств [1]. Внешнее воздействие ультразвукового (УЗ) поля в процессе МДО приводит к повышению температуры и образованию турбулентной конвекции в электролите из-за формирования и последующего схлопывания кавитационных пузырьков, а также ускоряет массоперенос и способствует увеличению скорости химических реакций, под действием которых происходит осаждение покрытия [2]. В результате чего, увеличиваются толщина, шероховатость поверхности и пористость КФ покрытий, и вместе с тем ухудшаются их прочностные свойства (адгезия и когезия) [3, 4]. Целью данной работы было изучить влияние наложения УЗ поля в процессе МДО на адгезию и когезию 3D-пористых КФ покрытий на титане.

Экспериментальная часть. КФ покрытия были сформированы на поверхности образцов из чистого титана (ВТ1-0) методом МДО в базовом электролите и в стандартном режиме, описанных ранее [3]. В зависимости от параметров приложенного УЗ поля в процессе МДО было получено три типа покрытий: МДО (контрольный режим, МДО без внешнего УЗ); МДО/ИУЗ (МДО с импульсным УЗ,

мощность УЗ – 35 Вт, частота УЗ – 35 кГц); МДО/НУЗ (МДО с непрерывным УЗ, мощность УЗ – 100 Вт, частота УЗ – 35 кГц) [3]. Адгезионную прочность покрытий к подложке измеряли методом равномерного отрыва (клеевой метод) на универсальной испытательной машине Walter+Bai AG LFM. Морфологию поверхности КФ покрытий до и после испытаний на отрыв исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss), оснащенным приставкой для элементного микроанализа INCA (Oxford Instruments). В работе использовалось оборудование ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Результаты. Методом РЭМ установлено, что КФ покрытия, синтезированные во всех трех режимах, характеризуются сложной иерархической структурой, представленной объемно-пористым КФ слоем, граничащим с модифицированной поверхностью титана в виде оксидного подслоя (TiO_2 анатаз). После электрического пробоя на поверхности анода (образца) образуется газовая полость большого давления и высокой температуры, состоящая из ионов кислорода. Затем формируется канал микродугового разряда, в котором протекают плазмохимические реакции: сперва ионы кислорода взаимодействуют с ионами титана, образую тонкий оксидный подслой, затем ионы кальция, фосфат-ионы и слаборастворимые соединения осаждаются в виде КФ покрытия. В процессе МДО, в том числе в условиях приложенного УЗ, формируются КФ покрытия толщиной 40-60 мкм со сложной иерархической структурой с точки зрения типа и размера элементов структуры. В нижнем граничащем с подложкой слое наблюдались локальные макропоры размером 15–30 мкм и поры размером 0,5–15 мкм, в следующем среднем слое содержались поры меньших размеров 0,5–7 мкм, а поверхностный слой характеризовался отличной от других слоев морфологией, представленной структурными элементами сфероидальной формы (сферолиты) с внутренними порами размером 0,5–10 мкм и с порами в пространствах между сферолитами (рис. 1 а-в). Установлено, что приложенное УЗ поле при МДО приводит к увеличению размеров пор и формированию локальных макропор в нижнем граничащем с подложкой слое и к частичному разрушению сферолитов на поверхности. В результате чего, увеличиваются внутренняя пористость, толщина и шероховатость поверхности, а также уменьшается поверхностная пористость покрытий.

Изучение методом РЭМ морфологии поверхности после механических испытаний контрольных МДО покрытий показали, что в результате растяжения и последующего отрыва нарушалась целостность самого КФ слоя (когезионный отрыв). На соответствующем РЭМ изображении (рис. 1 г) наблюдается типичная морфология МДО покрытия с содержанием пор и фрагментов сферолитов. Предполагается, что в данном случае разрушение покрытия происходит по механизму распространения трещин в пористом материале: трещины возникают у краев пор, являющихся концентраторами напряжений, далее поры расширяются, происходит объединение соседних пор и разрыв по слабым контактным перемычкам [4]. Однако в покрытиях, осажденных в условиях внешнего УЗ, наблюдался другой характер отрыва. На рис. 1 д-е присутствуют как области когезионно разрушенного пористого КФ покрытия, так и области (выделены красной пунктирной линией), лежащие ниже уровня покрытия, которые характеризуются сглаженной морфологией с многочисленными нанопорами размером до 1 мкм. Количественный элементный микроанализ показал преимущественное содержание титана и кислорода в данных микрообластях, что может соответствовать оксиду титана TiO_2 (модифицированная поверхность титана). Таким образом, разрушение покрытий, сформированных при наложении УЗ поля, происходило как

внутри покрытия, так и по границе раздела покрытие-подложка, т.е. по адгезионно-когезионному типу. Изменение типа отрыва покрытий от когезионного до адгезионно-когезионного под действием УЗ поля при МДО может быть связано со структурно-морфологическими трансформациями в покрытиях: увеличение внутренней пористости и толщины покрытий, а также формирование локальных макропор вблизи подложки сопровождаются ростом остаточных растягивающих напряжений на границе раздела, ослабляющих адгезионную прочность. При этом, наложение УЗ поля при МДО привело к незначительному уменьшению величины адгезионной прочности покрытий: МДО покрытия – 23,4±3,3 МПа; МДО/ИУЗ покрытия – 19,3±3,0 МПа; МДО/НУЗ покрытия – 20,1±1,6 МПа.

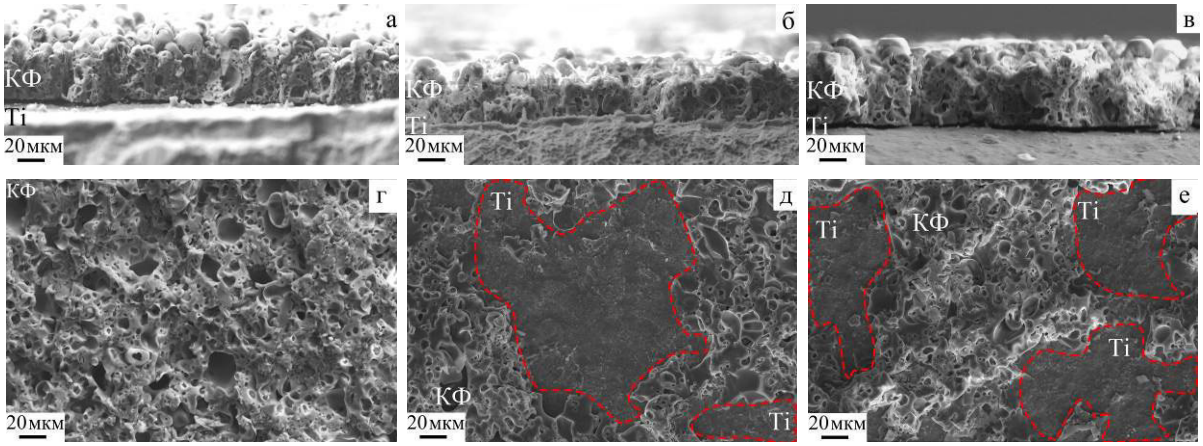

Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий до отрыва (а-в) и поверхности покрытий после отрыва (г-е): (а, г) – МДО покрытия: (б, д) – МДО/ИУЗ покрытия; (в,е) – МДО/НУЗ покрытия

Заключение. Установлено, что приложение УЗ поля в процессе МДО приводит к структурно-морфологическим трансформациям в покрытиях, обусловливающим изменение механизма отрыва от когезионного до адгезионно-когезионного типа. Однако эти изменения в значительной степени не повлияли на величину адгезионной прочности покрытий, которая составила 23 МПа для стандартных МДО покрытий и 19-20 МПа для МДО/УЗ покрытий.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kyrylenko S., Warchol F., Oleschko O.et. al. Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation // Mater. Sci. Eng. C. – 2021. – V. 119. – P. 11607.
2. Costa J.M., de Almeida A.P. Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review // Ultrason. Sonochem. – 2020. – V. 68. – P. 105192.
3. Kazantseva E.A., Komarova E.G., Sharkeev Yu.P. Effect of ultrasound during micro-arc oxidation on the porous structure and adhesion strength of the calcium phosphate coatings // AIP Conf. Proc. – 2019. – V. 2167. – P. 020155(4).
4. 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.