

## Влияние мощности ультразвука при микродуговом оксидировании на электростатический потенциал и смачиваемость кальций-фосфатных покрытий

Е.Г. Комарова<sup>1</sup>, Е.Б. Акимова<sup>1,\*</sup>, Е.А. Казанцева<sup>1</sup>, А.Л. Жарин<sup>2</sup>, Ю.П. Шаркеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

\*akimovaeb@yandex.ru

**Аннотация.** Изучено влияние мощности ультразвука при микродуговом оксидировании (МДО) на электростатический потенциал и смачиваемость поверхности кальций-фосфатных (КФ) покрытий. Установлено, что различная мощность ультразвука (УЗ) (50, 100, 200 Вт), приложенного при МДО, приводит к схожему увеличению электроотрицательности электростатического потенциала покрытий от  $-85.3$  до  $-145.9$  мВ, снижению краевых углов смачивания водой и глицерином соответственно от  $22.8$  до  $9.8^\circ$  и от  $25.7$  до  $17.1^\circ$ , и увеличению свободной поверхностной энергии от  $68.2$  до  $73.1$  мН/м, по сравнению с МДО КФ покрытиями, нанесенными без УЗ.

**Ключевые слова:** кальций-фосфатное покрытие, микродуговое оксидирование, ультразвуковое поле, электростатический потенциал, смачиваемость, свободная поверхностная энергия.

### 1. Введение

Кальций-фосфатные покрытия (КФ) на титановых имплантатах являются перспективными материалами для замены и восстановления дефектов костной ткани, поскольку они способны ускорять процесс остеоинтеграции, благодаря своему химическому сходству с костной тканью [1]. Метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет получать КФ покрытия на поверхности металлов вентильной группы с широким спектром физических, химических и биологических свойств за счет изменения параметров процесса (напряжение, ток, состав электролита и т.д.), а также путем применения внешних физических воздействий, в частности, ультразвука (УЗ). Пропускание УЗ волн через электролит в процессе МДО усиливает процессы массопереноса и электрохимические реакции в электролите, что позволяет контролировать состав, топографию, структуру и физико-химические свойства получаемых КФ покрытий [2]. Целью настоящей работы было изучение влияния мощности УЗ, приложенного в процессе МДО, на электростатический потенциал (ЭП) и характеристики смачиваемости поверхности формируемых КФ покрытий.

### 2. Материалы и методы

В работе в качестве подложек использовали пластины из технически чистого титана марки ВТ1-0 размером  $10 \times 10 \times 1$  мм. Нанесение КФ покрытий проводили методом МДО в базовом электролите [3] в течение 10 мин при анодном напряжении 200 В, частоте и длительности импульсов соответственно 50 Гц и 100 мкс. В процессе МДО прикладывали УЗ поле с синусоидальной формой волны и частотой 35 кГц, варьировали мощность УЗ колебаний: 50, 100 и 200 Вт. Таким образом, были получены четыре группы образцов: «МДО» (контрольный режим без УЗ); «УМДО 50» (МДО с приложенным УЗ мощностью 50 Вт); «УМДО 100» (МДО с приложенным УЗ мощностью 100 Вт); «УМДО 200» (МДО с приложенным УЗ мощностью 200 Вт).

Морфологию покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Шероховатость поверхности покрытий определяли методом контактной профилометрии по среднеарифметическому параметру  $R_a$ . Испытания по определению величины ЭП и его пространственного распределения по поверхности образца были выполнены с помощью цифрового зонда Кельвина на разработанной экспериментальной установке (Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь) методом

контактной разности потенциалов (КРП) [4]. Смачиваемость оценивали путем измерения краевых углов смачивания двумя тестовыми жидкостями – дистиллированная вода (полярная жидкость) и глицерин (дисперсионная жидкость) методом лежащей капли (объем капли – 3 мкл). Затем рассчитывали свободную поверхностную энергию (СПЭ) покрытий с использованием уравнения Оуэнса-Вендта [5].

### 3. Результаты

В настоящей и предыдущей [3] работах показано, что морфология поверхности «МДО» покрытий, сформированных без УЗ, представлена сферолитами (сферами) с внутренними порами и порами, расположенными между сферами. Наложение УЗ поля в процессе МДО приводит к частичному разрушению сфер и заполнению поровых пространств осколочными элементами (рис. 1а). При этом объемная доля площадей локальных участков деструкции структурных элементов на поверхности покрытий увеличивается от 6 до 25 % с увеличением мощности УЗ поля от 50 до 200 Вт. Это приводит к увеличению неоднородности поверхности покрытий, параметр шероховатости  $R_a$  увеличивается от 3.0 до 4.5 мкм.

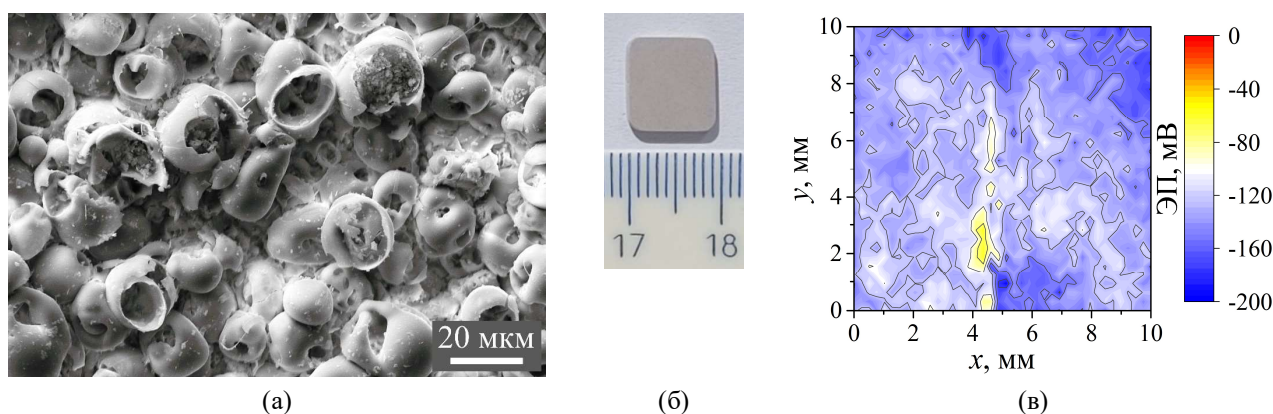


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности (а), фотография (б) и 2D-распределение электростатического потенциала (в) по поверхности «УМДО 100» покрытия.

В испытаниях методом КРП были определены величина ЭП покрытий и его пространственное распределение по поверхности образца (рис. 1б, 1в). Исследования показали, что для всех МДО КФ покрытий, сформированных без/с приложенным УЗ, характерны отрицательные значения ЭП с преимущественно однородным распределением электрического заряда по поверхности образцов (рис. 1в). На поверхности всех покрытий наблюдалось небольшое увеличение электроотрицательности ЭП вдоль одной грани образца, что может быть связано со «стеканием» отрицательного электрического заряда к нижней грани образца в процессе нанесения покрытий при вертикальном креплении образца в электролитической ячейке. В то же время на поверхности «УМДО» покрытий, сформированных с приложенным УЗ различной мощности, наблюдалось, напротив, небольшое уменьшение электроотрицательности ЭП по линии, проходящей через центр образца (рис. 1в). Мы связываем это с усиленной диффузией ионов  $Ti^{4+}$  от подложкодержателя, который крепится по центру образца, под действием УЗ поля в процессе МДО.

Установлено, что контрольные «МДО» покрытия имели отрицательный ЭП  $-85.3$  мВ, а наложение в процессе МДО УЗ мощностью 50 Вт привело к существенному увеличению электроотрицательности ЭП до  $-145.9$  мВ (рис. 2). Примечательно, что увеличение мощности УЗ от 50 до 200 Вт способствовало линейному уменьшению электроотрицательности заряда

поверхности от  $-145.9$  мВ до  $-112.7$  мВ, тем не менее полученные значения превышали таковые для контрольных «МДО» покрытий. Мы связываем это с усиленным массопереносом анионов (фосфаты, гидроксилы, карбоксилы и т.п.) электролита в покрытие под воздействием распространяющихся УЗ волн в электролитической ванне.

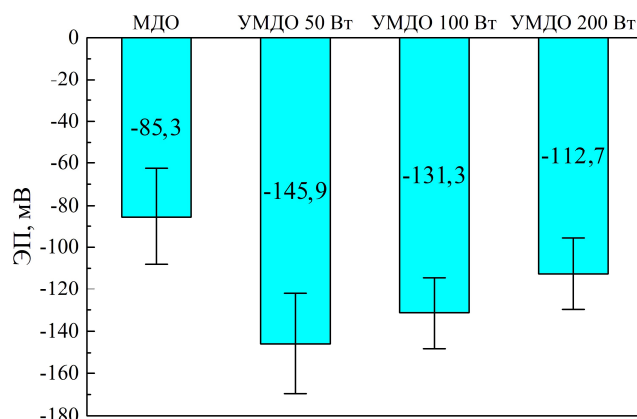


Рис. 2. Электростатический потенциал покрытий.

Исследования характеристик смачиваемости покрытий показали, что контрольные «МДО» покрытия являются высокогидрофильными, о чем свидетельствуют низкие краевые углы смачивания водой и глицерином соответственно  $22.8$  и  $25.7^\circ$  (рис. 3а). Наложение УЗ мощностью  $50$  Вт в процессе МДО (образцы «УМДО 50») привело к уменьшению краевых углов смачивания водой и глицерином соответственно до  $9.8^\circ$  и до  $17.1^\circ$  по сравнению с контрольными покрытиями. Однако дальнейшее увеличение мощности УЗ от  $50$  до  $200$  Вт не повлияло на краевые углы смачивания водой и глицерином, которые составили для всех «УМДО» покрытий соответственно  $9.8$ – $12.4^\circ$  и  $17.1$ – $18.0^\circ$ . То есть, введение УЗ воздействия в процессе МДО способствовало улучшению гидрофильных свойств покрытий. Это может быть связано с увеличением шероховатости поверхности покрытий [3] и электроотрицательности ЭП «УМДО» покрытий, по сравнению с таковыми для контрольных покрытий.

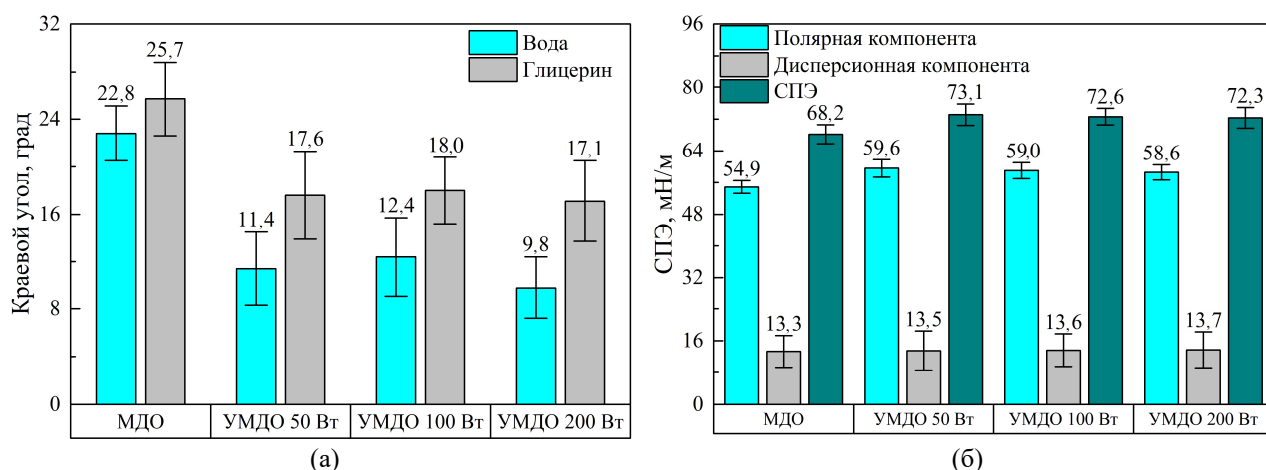


Рис. 3. Краевые углы смачивания (а) и свободная поверхностная энергия (б) покрытий.

Низкие краевые углы смачивания тестовыми жидкостями «МДО» и «УМДО» покрытий способствовали высокому уровню СПЭ  $68.2$ – $73.1$  мН/м (рис. 3б). При этом все «УМДО» покрытия (с приложенным УЗ) характеризовались большими значениями СПЭ  $72.3$ – $73$  мН/м,

по сравнению с контрольной группой. Это было обусловлено увеличением полярной компоненты СПЭ от 54.9 до 59.6 мН/м, за которую отвечают открытые полярные группы на поверхности покрытий (например, ОН-группы, фосфаты, карбоксилы, оксиды). Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами определения поверхностного ЭП покрытий, а также с нашими предыдущими результатами исследований [5]. Следует отметить, что для всех покрытий, сформированных без/с УЗ, характерно четырехкратное преобладание полярной компоненты СПЭ над дисперсионной компонентой, подтверждая высокую диэлектрическую поляризацию поверхности покрытий.

#### 4. Заключение

Таким образом, установлено, что добавление к процессу МДО дополнительного УЗ импульса различной мощности 50–200 Вт приводит к увеличению электроотрицательности поверхностного потенциала КФ покрытий от –85.3 до –145.9 мВ, снижению краевых углов смачивания водой и глицерином соответственно от 22.8 до 9.8° и от 25.7 до 17.1°, и увеличению свободной поверхностной энергии покрытий от 68.2 до 73.1 мН/м за счет увеличения полярной компоненты СПЭ от 54.9 до 59.6 мН/м, по сравнению с МДО покрытиями, нанесенными без УЗ. Полученные результаты указывают на эффективность управления и контроля физико-химическими и электрическими свойствами микродуговых КФ покрытий с применением дополнительного УЗ воздействия.

#### Благодарность

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

#### 5. Список литературы

- [1] L. Duta, In Vivo Assessment of Synthetic and Biological-Derived Calcium Phosphate-Based Coatings Fabricated by Pulsed Laser Deposition: A Review, *Coatings*, vol. **11**(1), 99, 2021, doi: 10.3390/coatings11010099
- [2] T.S.N.S. Narayanan, I.S. Park, and M.H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Progress in Materials Science*, vol. **60**, 1–71, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.08.002
- [3] E.A. Kazantseva, and E.G. Komarova, Effect of power of ultrasound during micro-arc oxidation on morphology, elemental and phase composition of calcium phosphate coatings, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. **2064**, 012057, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2064/1/012057
- [4] A. Zharin, *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-03535-7\_19
- [5] E.G. Komarova, E.B. Akimova, E.A. Kazantseva, A.S. Buyakov, and K.A. Prosolov, Wettability, topography and chemistry of composite PLGA/CaP/Ti scaffolds for targeted drug delivery, *Russian Physics Journal*, vol. **67**(5), 533–541, 2024, doi: 10.1007/s11182-024-03154-9