

Н.Ю. Імбірович¹, О.І. Звірко², О.Ю. Повстяной¹, А. Дубіцкі³

¹Луцький національний технічний університет, Луцьк, Україна

²Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України, Львів, Україна

³Білостоцький технічний університет, Білосток, Республіка Польща

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ БІО-ПОКРИТТІВ, НАСИЧЕНИХ ПРИРОДНИМИ КРЕМНИСТИМИ СПОЛУКАМИ

В роботі досліджено стадійність процесу синтезу біо-покривів, які формувались в плазмі іскрових розрядів методом ПЕО. Дослідження електрофізичних параметрів процесу синтезу покриттів, сформованих без діатоміту та з додаванням його в електроліт показали, що введення в електроліт діатоміту призводить до стабілізації процесу синтезу, а підвищення концентрації компонентів електроліту призводить до підвищення напруги, за якої відбувається ПЕО. Проведені експерименти встановлення відкритої пористості дали можливість визначити, що найвищий показник пористості (0,75%) має покриття сформоване в електроліті без діатоміту, але більше водопоглинання властиве для покриттів, синтезованих в електроліті 20 г/л КОН+20 г/л р.с.+20 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ +20 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 г/л діатоміту. Встановлено, що при додаванні в електроліт гідроксиапатиту утворюються покриття з більшою кількістю кратерів на поверхні, проте вони менші за розмірами.

Ключові слова: плазмоелектролітне окиснення, біо-покривтя, титановий сплав, діатоміт, склад електроліту електроліту, пористість.

N.Yu. Imbirovych, O.I. Zvirko, O.Yu. Povstianoi, A.Dubicki

FEATURES OF THE FORMATION AND SURFACE MORPHOLOGY OF BIOCOATINGS SATURATED WITH NATURAL SILICON COMPOUNDS

The paper examines the stages of the process of synthesis of bio-coatings, which were formed in the plasma of spark discharges by the PEO method. Findings of the electrophysical parameters of the synthesis process of coatings formed without diatomite and with its addition to the electrolyte showed that the introduction of diatomite into the electrolyte leads to stabilization of the synthesis process, and an increase in the concentration of electrolyte components leads to an increase in the voltage at which PEO occurs. Conducted experiments to establish open porosity made it possible to determine that the highest porosity indicator (0.75%) has a coating formed in an electrolyte without diatomite, but more water absorption is characteristic of coatings synthesized in an electrolyte of 20 g/l KOH + 20 g/l r.s. +20 g/l $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ +20 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 g/l diatomite. It was established that when hydroxyapatite is added to the electrolyte, coatings with a larger number of craters on the surface are formed, but they are smaller in size.

Key words: plasma-electrolytic oxidation, bio-coating, titanium alloy, diatomite, composition of the electrolyte of the electrolyte, porosity.

Постановка проблеми. Використання багатьох металів часто обмежується їх низькою зносостійкістю, корозійною стійкістю та відносно невеликою поверхневою твердістю, що вимагає їх частої заміни. Тому актуальним рішенням на сьогодні є створення на поверхні захисних покриттів, які підвищували б експлуатаційні характеристики деталей. Сучасний науковий прогрес дозволяє підвищити значення показників поверхонь деталей шляхом використання синтезованих оксидних керамічних покриттів. В даний час розроблено багато методів поверхневого зміцнення матеріалів. Однак вони характеризуються такими недоліками: висока вартість або велика тривалість процесу, мала товщина формованого шару і недостатня адгезія, викривлення поверхні та ін. Плазмоелектролітичне окиснення (ПЕО) є відносно новим видом обробки поверхні. Такий метод обробки поверхні дозволяє отримати багатофункціональні металокерамічні покриття з унікальним набором властивостей.

Високі фізико-механічні властивості титанових сплавів поєднуються з їх біологічною інертністю. Особливістю титанових сплавів є те, що вони не схильні до корозійного розтріскування під навантаженням, навіть за наявності гострих концентраторів напруження. Титанові сплави відносяться до групи вентильних, тобто мають здатність утворювати міцну окисну плівку (переважно діоксин титану TiO_2 , TiO , Ti_2O_3), ріст якої за декілька хвилин досягає 2...10 нм, яка захищає метал від корозії однак має низькі механічні властивості.

У зв'язку з тим, що титан та його сплави є біоінертними і не можуть індукувати ріст кісток, однією з актуальних проблем сучасної імплантології є створення нового покоління імплантатів зі зміненим складом і топологією поверхні та відповідно з підвищеною біосумісністю, що

забезпечує зниження ймовірності відторгнення. Тому актуальним є формування на поверхні титанових сплавів покриттів, які б мали мінеральне походження з підвищеними антисептичними властивостями.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Титан і його сплави широко використовуються як матеріали для біомедичних застосувань, таких як зубні та ортопедичні імплантати, через їх нетоксичність, високу питому міцність і хорошу біосумісність [1], [2]. Проте титан і його сплави є біоінертними і не можуть індукувати ріст кісток [3], [4]. Щоб подолати цей недолік, дослідники намагалися змінити склад і топографію поверхонь імплантатів [5], [6], [7], [8].

Такі вчені, як Carayon M.T., Lacout J.L. провели аналіз актуальності імплантування кісткових сегментів в світі. В своїй праці [2] вони зазначають, що у світі здійснюють близько 2 мільйонів кісткових пересаджень, із яких 0,5 мільйона провадять у США. В Світовий продаж заміників кісткової тканини у 2010 році сягав 1,3 млрд. доларів США із прогнозом 10 % щорічного збільшення та об'ємом 2,7 млрд. доларів [3]. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Karl Ulrich Kainer пропонують введення в електроліт реакційноздатних частинок у плазмоелектролітні покриття (ПЕО-покриття) з метою модифікації поверхні покриття, а саме ущільнення пористості, що призводить до можливості забезпечення більш широкого спектру композицій для покриття [7]. Автори досліджують введення в електроліт різної концентрації КОН та наночастинок SiO₂. S. Mann в своїй книзі активно досліджує синтез і м'яких твердих матеріалів нового покоління. В своїй книзі автор доводить актуальність використання біо-матеріалів функціонального призначення на основі природних компонентів [3]. С. Л. Актуг, С. Дурду, І. Кудбай та М. Уста досліджували фазову структуру, морфологію, твердість, адгезійну міцність, шорсткість поверхні та зносостійкість ПЕО-покриттів у розчині гідроксиду калію (КОН) та різної концентрації пентагідрату метасилікату натрію. (Na₂SiO₃•5H₂O) електроліти. Було видно, що при збільшенні концентрації електроліту Na₂SiO₃•5H₂O збільшується швидкість зношування, твердість і шорсткість поверхні покриттів [9]. Чудові властивості та інтригуюча складність більшості мінералізованих структур насправді є результатом взаємодії між органічними молекулами/матриці та самого мінералу [4]. Знайдено численні приклади біомінералів в природі та детально описані Левенстамом та Вайнера [5]. Найпоширенішими є препарати на основі карбонату кальцію біомінерали, такі як арагоніт (перламутр) і кальцит (мідії, екзоскелеттонн раків тощо), CaPs (у кістках і зубах хребетних) і силікати (рослини, морські губки), але такі матеріали не містяться в природі в таких кількостях, які вимагає промислове виробництво. Тому велика кількість досліджень присвячена синтезу мінералів в біологічно відповідних умовах з метою пояснення механізмів, що стоять за біологічним мінералом.

Активність роботи науковців в напрямку формування біо-покриттів на титанових сплавах дають розуміння великої затребуваності біоматеріалів в світі. Отже, проблеми сучасності вимагають пошуку нових ідей для винаходу новітніх технологій створення інноваційних біоматеріалів, які б характеризувалися біосумісністю, біоактивністю, остеоіндуктивністю, біорезорбцією. Сформувався два основних підходи вирішення цього питання: пошук біосередовищ [6, 7, 8, 10] та технологій для створення біоматеріалів [11, 12, 13, 14, 15].

Постановка завдань. Мета роботи полягає у розробленні робочих режимів синтезу біо-покриттів на титанових сплавах з підвищеною антисептичною дією, які б задовольняли вимоги високої пористості та шорсткості поверхні.

Виклад основного матеріалу. Процес формування покриття методом ПЕО проходить в електричному полі, яке є джерелом енергії для плазмохімічних реакцій на робочому електроді, який служить анодом. Збільшення анодного потенціалу поза фарадеївську ділянку призводить до пробою діелектричної або напівпровідникової плівки анода, яка формується при проходженні фарадеївської ділянки. Пробій здійснюється внаслідок інжекції електронів із валентної зони в зону провідності. У пробійному каналі сильно зростає температура, проходить дисоціація та іонізація електроліту і формується плазмовий згусток, в якому реалізуються плазмохімічні реакції синтезу оксиду.

З метою модифікації поверхні та підвищення її біосумісності електроліт насичували фосфатами натрію та кальцію, а задля підвищеної антибактеріальності використали діатоміт.

Зміна напруги від часу синтезу характеризує стадійність процесу. Проведені дослідження в різних електролітах та за різного співвідношення густин струмів показують, що в електроліті з концентрацією компонентів 0,5 г/л за Іа/Іс 20/20 А/дм² пробій відбувається за напруги вище 300 В, тоді як підвищення концентрації складових електроліту за такої ж густини зменшує напруженість електричного поля до 132 В. В електроліті складу 3 КОН+2 г/л р.с.+3 г/л Са(ОН)₂ процес за співвідношень густин струму 30/20 А/дм² проходить не рівномірно і покриття, синтезовані за

таким режимом мають не якісну поверхню. Додавання в електроліт діатоміту понижує напругу синтезу і стабілізує процес ПЕО. В даному випадку покриття синтезуються за напруги 90...125 В. Процес синтезу покриттів в електроліті з гідроксиапатитом проходить за напруги від 150 до 260 В, яка в процесі ПЕО майже не змінюється з часом (рис. 1.)

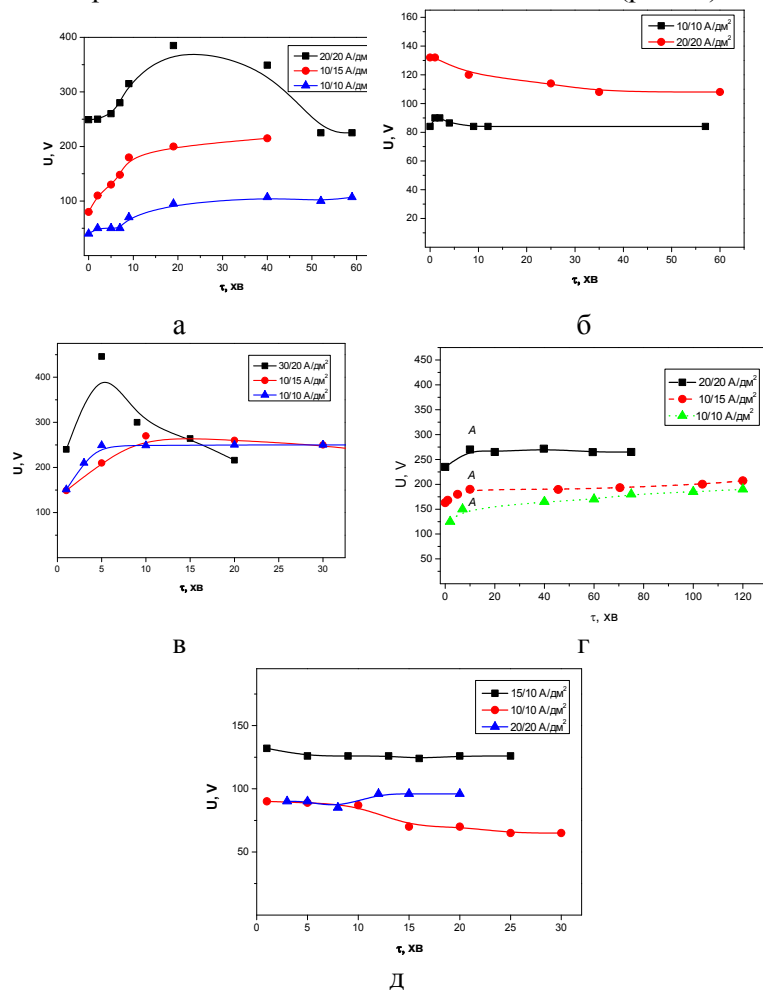


Рис. 1. Зміна напруги в часі залежно від співвідношення густини струмів титанових сплавів під час ПЕО в різних електролітах:

0,5 г/л КОН+0,5 г/л р.с.+0,5Ca(OH)₂+0,5 г/л Na₄P₂O₇+0,5 г/л Na₆P₆O₁₈ (а);
1 г/л КОН+1 г/л р.с.+1 г/л Ca(OH)₂+1 г/л Na₄P₂O₇+1 г/л Na₆P₆O₁₈ (б);
3 г/л КОН+2 г/л р.с.+3 г/л Ca(OH)₂ (в);
20 г/л КОН+20 г/л р.с.+1 г/л Ca(OH)₂+20 г/л Na₄P₂O₇+20 г/л Na₆P₆O₁₈+1 г/л НРА (г);
20 г/л КОН+20 г/л р.с.+1 г/л Ca(OH)₂+20 г/л Na₄P₂O₇+20 г/л Na₆P₆O₁₈+20 г/л діатоміт (д).

Слід зауважити, що додавання діатоміту стабілізує процес синтезу: напруга практично не змінюється, що очевидно пов'язано з більшим вмістом силікатів в розчині, які підвищують провідність електроліту. Зростання електропровідності технологічного електроліту приводить до зменшення напруги синтезу та зсуває точки А (момент пробою оксидної плівки) вправо та змінює кут. З проведених досліджень встановлено, що зменшення густини струмів призводить до зменшення напруги синтезу.

Відомо три основних методи для визначення пористості покриттів, які характеризуються закритою пористістю, це гідростатичного зважування, ртутної порометрії і металографії.



Рис. 2. Гідростатичне зважування



Рис. 3. Зважування пікнометра з рідиною та зразком

В даній роботі пористість покриттів досліджували для титанових сплавів, які синтезовані в наступних електролітах: складу 0,5 г/л КОН+0,5 г/л р.с.+0,5 г/л Ca(OH)₂+0,5 г/л Na₄P₂O₇+0,5 г/л

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (електроліт 1), 20 г/л $\text{KOH}+20$ г/л р.с.+1 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2+20$ г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7+20$ г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}+20$ г/л діатоміт (електроліт 2) та 3 г/л $\text{KOH} + 2$ г/л р.с. + 3 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (електроліт 3) методом гідростатичного зважування (рис. 2). Густина покриття визначали пікнометричним методом (рис. 3).

Значення істинної густини визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1 - m_4 + m_3} \rho_p, \quad (1)$$

де m_1 – маса сухого пікнометра, m_2 – маса пікнометра з рідиною, m_3 – маса сухого пікнометра із зразком, m_4 – маса пікнометра з рідиною та зразком, ρ_p – густина рідини якою заповнюється пікнометр.

Істинна густина для покриття, яке синтезоване в електроліті 1, визначена за формулою (1) становила 1,875 г/см³, для покриття в електроліті 2 становить 1,979 г/см³, а для покриття, синтезованого в електроліті 3 дорівнює 1,947 г/см³.

Пористість синтезованих покриттів досліджували методом гідростатичного зважування. Для цього знаходили середню густина за формулою:

$$\rho_0 = \frac{m}{\frac{m_1 - m_2}{\rho_e} - \frac{m_1 - m}{\rho_n}}, \quad (2)$$

де m_1 – маса зразка покритого парафіном, m_2 – маса зразка покритого парафіном та зваженого у воді, m – маса зразка зваженого на повітрі, ρ_e – густина води, ρ_n – густина парафіну на поверхні зразка.

Отже, в результаті проведених досліджень було виявлено, що середня густина покриття, синтезованого в електроліті 1 становить $\rho_0=1,939$ г/м³. Покриття, синтезоване в електроліті з додаванням діатоміту (електроліт 2) характеризується дещо вищою густиною, а саме 2,087 г/м³. Середня густина ρ_0 для покриття, синтезованого в найменш легovanому електроліті складає 2,027 г/м³.

Пористість оксидокерамічних покриттів визначали за формулою:

$$\Pi_e = \frac{V_{nop}}{V_0}, \quad (3)$$

, де V_{nop} – об'єм пор в матеріалі, V_0 – об'єм матеріалу(зразка).

$$V_{nop} = V_0 - V_{II}, \quad (4)$$

, де: V_{II} – об'єм парафіну, V_0 – об'єм матеріалу (зразка).

$$V_0 = \frac{m_1 - m_2}{\rho_e} - \frac{m_1 - m}{\rho_{II}}, \quad (5)$$

, де m – маса зразка на повітрі, m_1 – маса зразка, покритого парафіном, m_2 – маса зразка з парафіном, зваженого у воді, ρ_e – густина води, ρ_{II} – густина парафіну на поверхні зразка.

Отже, підставивши отримані результати виявили, що Π_e для покриття, синтезованого в електроліті 1 становить 0,75%, в електроліті 2 – 0,67%, а в електроліті 3 – 0,68 %.

Метою проведених досліджень було дослідити вплив режимів синтезу на водопоглинання синтезованого покриття. Відомо, що об'ємне водопоглинання розраховується за формулою:

$$W_0 = \frac{W_m \cdot \rho_0}{\rho_e}, \quad (6)$$

де W_m – водопоглинання за масою, ρ_e – густина води, ρ_0 – середня густина матеріалу.

Водопоглинання зразка за масою визначається за формулою:

$$W_m = \frac{m_e - m_c}{m_c} \cdot 100 \%,$$

де m_e – маса водонасиченого зразка, m_c – маса сухого зразка.

Згідно проведених експериментальних досліджень та розрахунків W_m для покриттів, синтезованих за різного складу електроліту мають наступні значення: $W_m = 0,33$ % для покриття, синтезованого в електроліті 1; $W_m = 0,58$ % для покриття, синтезованого в електроліті 2 і $W_m = 0,3$ % для покриття, синтезованого в електроліті 3.

Підставивши отримані значення водопоглинання за масою в формулу (6) визначимо об'ємне водопоглинання. Отже, $W_0 = 0,64\%$ для покриття, синтезованого в електроліті 1, $W_0 =$

1,21 % для покриття, синтезованого в електроліті 2 і $W_0 = 0,61\%$ для покриття, синтезованого в електроліті 3.

На рис. 4 представлені гістограми показників істинної густини, середньої густини, пористості та об'ємного водопоглинання для досліджуваних зразків.

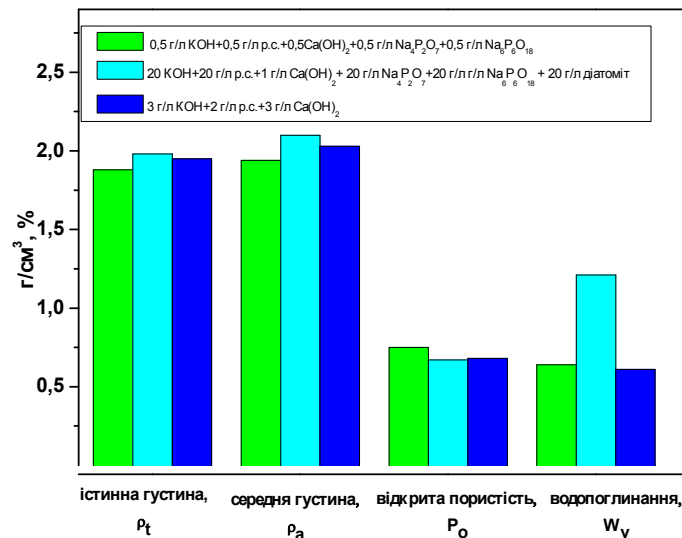


Рис. 4. Результати істинної густини, середньої густини, пористості та водопоглинання

Покриття, синтезовані в електролітах різного складу відрізняються вже за зовнішніми ознаками (рис. 5). Їх поверхня характеризується досить високою шорсткістю. Це пояснюється особливостями процесу ПЕО, який характеризується постійним утворенням пробійних каналів та зниканням їх протягом всього часу синтезу. За більш тривалої обробки поверхнева пористість значно зростає.

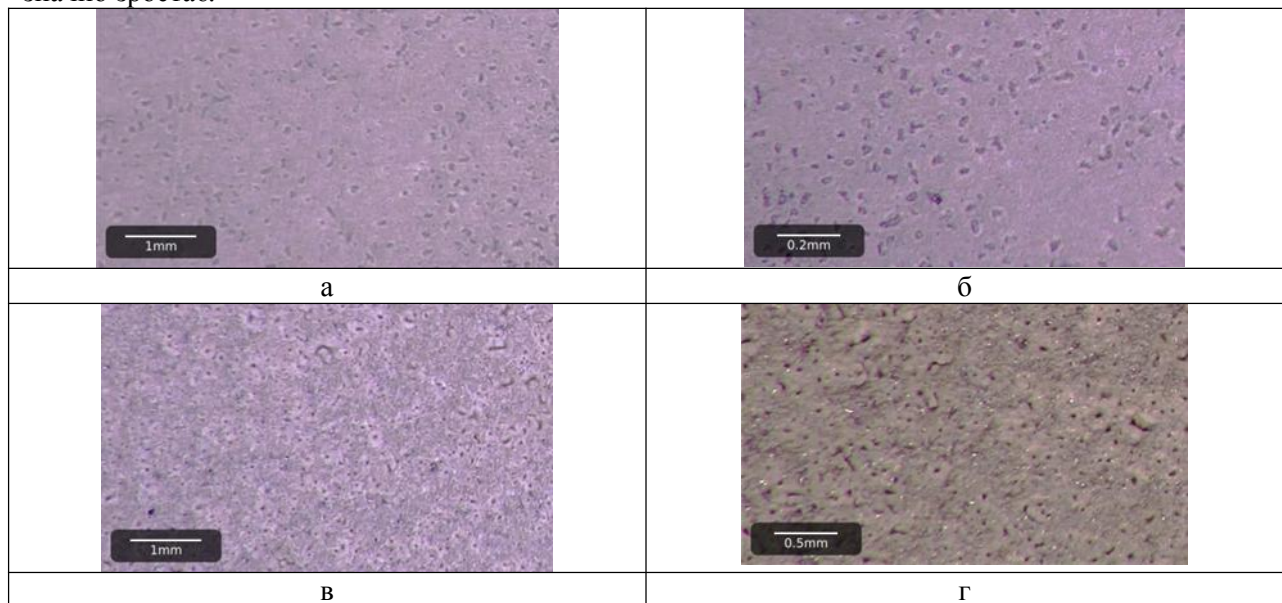


Рис. 5. Поверхня ОКП, синтезованого в електроліті:

5 г/л KOH+5 г/л р.с.+5 г/л Ca(OH)₂+5 г/л Na₆P₆O₁₈+5 г/л Na₄P₂O₇ (а)

5 г/л KOH+5 г/л р.с.+5 г/л Ca(OH)₂+5 г/л Na₆P₆O₁₈+5 г/л Na₄P₂O₇+1 г/л НРА (б)

20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л Na₆P₆O₁₈+20 г/л Na₄P₂O₇ (в)

20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л Na₆P₆O₁₈+20 г/л Na₄P₂O₇+20 г/л діатоміт (г)

Так покриття, які синтезовані в електроліті без додавання гідроксиапатиту характеризуються утворенням на поверхні більшого більш крупніших але меншої кількості кратерів. Покриття, які синтезувались в електроліті, до якого було додано гідроксиапатит утворились з більшою кількістю кратерів, проте розмір їх відкриття є дещо меншим.

Дослідження морфології поверхні та її шорсткості дали можливість встановити, покриття синтезовані в електроліті з діатомітом (електроліт 20 г/л KOH+20 г/л р.с.+20 г/л Na₆P₆O₁₈+20 г/л

Na₄P₂O₇ + 20 г/л діатоміту) мають більшу шорсткість поверхні (від 40 до 239 мкм), тоді покриття, які синтезувались в електроліті складу 20 г/л КОН+20 г/л р.с.+20 г/л Na₆P₆O₁₈+20 г/л Na₄P₂O₇ мають шорсткість в межах 28...100 мкм.

Висновки. Експериментально встановлено, що введення в електроліт діатоміту призводить до стабілізації процесу синтезу. Підвищення концентрації компонентів електроліту призводить до підвищення напруги, за якої відбувається ПЕО. Так, підвищення концентрації компонентів електроліту вдвічі понижуює напругу синтезу приблизно на 10 В.

Виявлено, що найвище значення відкритої пористості 0,75 % характерно для покриттів, синтезованих в електроліті 0,5 г/л КОН+0,5 г/л р.с.+0,5Ca(OH)₂+0,5 г/л Na₄P₂O₇+0,5 г/л Na₆P₆O₁₈, а найбільше водопоглинання властиве покриттям, які утворились в електроліті з діатомітом.

Досліджено, що покриття, які синтезовані в електроліті без додавання гідроксиапатиту характеризуються утворенням на поверхні більш крупніших але меншої кількості кратерів. Покриття, які синтезувались в електроліті, до якого було додано гідроксиапатит утворились з більшою кількістю кратерів, проте розмір їх відкриття є дещо меншим.

Список використаних джерел.

1. Wouter Habraken, Pamela Habibovic, Matthias Eppl, Marc Bohner. Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials today*, Vol. 19 (2) P (2016). 69-87. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136970211500317X?via%3Dihub>
2. Carayon M.T., Lacout J.L. Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J. Solid State Chem.* 2003; 172:339–50.
3. Mann S. *Biom mineralization. Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry.* Oxford Univ. Oxford, UK: Press; 2001. 198 pp.
4. P. Fratzl, R. Weinkamer, *Prog. Mater. Sci.* 52 (8) (2007) 1263–1334.
5. H.A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biom mineralization*, Oxford University Press, 1989.
6. Hugo R Fernandes, Anuraag Gaddam, Avito Rebelo, Daniela Brazete, George E Stan, José M F Ferreira. *Bioactive Glasses and Glass-Ceramics for Healthcare Applications in Bone Regeneration and Tissue Engineering. Materials* 2018, 11(12), 2530; <https://doi.org/10.3390/ma11122530>
7. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Mikhail L. Zheludkevich, Karl Ulrich Kainer. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. *Corrosion Science.* Vol 101, (2015), P. 201-207.
8. Стан електролітної плазми в процесі синтезу оксидокерамічних покриттів на магнієвій основі [Електронний ресурс] / В. М. Посувайло, Н. Ю. Імбірович, М. Д. Клапків, С. І. Остап'юк, Ю. М. Коваль // Наукові нотатки. - 2013. - Вип. 42. - С. 208-215. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2013_42_35
9. S. L. Aktuğ, S. Durdu, I. Kutbay, M. Usta "Effect of Na₂SiO₃•5H₂O concentration on microstructure and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings on AZ31 Mg alloy produced by twin roll casting", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 1246–1253 (2016).
10. Birampally Kalyani, Navaneetha Pujari, Avula Edukondalu, M. Srinivasa Reddy, C.P. Vardhani. Effect of Bi₂O₃ on AC conductivity and dielectric properties of alkali arsenate bro-bismuthate glasses. *Materials Letters.* Vol. 317, (2022), P. 132128. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132128>
11. F.Z Cui, Z.S Luo. Biomaterials modification by ion-beam processing. *Surface and Coatings Technology.* Vol. 112 (1-3), (1999), P. 278-285. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00763-4)
12. D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, L. Kolodziejczyk, B. Burnat. The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiO_x coatings. *Diamond and Related Materials.* Vol. 67 (2016), P. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.002>
13. A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Filonina, S.V. Gnedenkov. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour. *Journal of Magnesium and Alloys*, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.002>
14. D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, N.G. Plekhova, I.M. Imshinetskiy, M.A. Piatkova, A.I. Pleshkova, S.E. Kislova, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Materials Letters.* Vol. 317 (2022), P. 132099 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132099>
15. Klappkiv M.D., Povstyana N.Yu., Nykyforchyn H.M. Production of conversion oxide-ceramic coatings on zirconium and titanium alloys // *Materials Sciencethis link is disabled*, 2006, 42(2), pp. 277–286.