

Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на сверхупругом сплаве Ti–18Zr–15Nb в кальцийсодержащих электролитах

© 2022

Фаррахов Рузиль Галиевич*^{1,3}, кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры электронной инженерии
Аубакирова Вета Робертовна¹, кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры электронной инженерии
Горбатков Михаил Викторович¹, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник кафедры электронной инженерии
Лебедев Юрий Анатольевич², кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории физики твердого тела
Парфенов Евгений Владимирович^{1,4}, доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры электронной инженерии

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа (Россия)

*E-mail: farrahov.rg@ugatu.su

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0113-314X>

Поступила в редакцию 25.04.2022

Принята к публикации 18.07.2022

Аннотация: Обсуждается влияние состава электролита на характеристики биосовместимого покрытия, полученного методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на титановом сверхупругом сплаве с памятью формы Ti–18Zr–15Nb. Научная новизна работы заключается в выявлении наиболее эффективного состава электролита для формирования ПЭО-покрытия с повышенными функциональными свойствами для перспективных металлических имплантатов. Научные результаты работы обладают важной научной и социальной значимостью и послужат основой для разработки современных технологий производства имплантатов нового поколения для ортопедии и нейрохирургии. Для выявления наиболее эффективного состава электролита были исследованы морфология и микроструктура покрытий, фазовый и элементный состав, адгезия покрытий и износостойкость поверхности, а также проведены электрохимические коррозионные испытания. Полученные покрытия имеют толщину в диапазоне ~15,5–17 мкм, пористость ~12–18 %. Добавка в виде силиката натрия существенно сглаживает поверхность и повышает износостойкость, но при этом снижает адгезионные свойства покрытий. Покрытия имеют в своем составе биосовместимые соединения кальция-фосфатов, что подтверждается наличием аморфного гало между 25 и ~40° в результатах рентгенофазового анализа и выявленных элементов Ca и P в элементном анализе. По результатам электрохимической импедансной спектроскопии выявлено различие в структуре ПЭО-покрытий и коррозионных процессов, протекающих в них. Покрытия, сформированные в фосфатных электролитах, имеют два слоя: внешний пористый и внутренний компактный, а в фосфатно-силикатных электролитах – один слой. Установлено, что ПЭО снижает токи коррозии на 1–3 порядка по сравнению с образцом без ПЭО-обработки. Покрытие, сформированное в фосфатном электролите с добавкой борной кислоты и ацетата кальция, обладает наилучшими коррозионными характеристиками, имеет наибольшую шероховатость, что положительно влияет на биосовместимость. Данный электролит может быть рекомендован для дальнейших исследований в качестве наиболее эффективного.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование; Ti–Zr–Nb сплавы; модификация поверхности; сплавы с памятью формы; коррозионные испытания; биосовместимые покрытия.

Благодарности: Работа поддержана грантом РФФИ № 20-69-47029 «Наноструктурные сверхупругие сплавы Ti–Zr–Nb для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим оксидированием поверхности».

Для цитирования: Фаррахов Р.Г., Аубакирова В.Р., Горбатков М.В., Лебедев Ю.А., Парфенов Е.В. Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на сверхупругом сплаве Ti–18Zr–15Nb в кальцийсодержащих электролитах // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 56–67. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67.

ВВЕДЕНИЕ

В современной травматологии и ортопедии широко используются титан и сплавы на его основе, которые применяются в качестве постоянных имплантатов. Это связано прежде всего с их физико-техническими свой-

ствами, высокой коррозионной стойкостью, низким удельным весом [1]. Кроме того, сплавы на основе никелида титана Ti–Ni обладают механическими свойствами, приближенными к свойствам костной ткани живого организма, – эффектом памяти формы и сверхупругостью [2]. Однако широко используемые

в современной медицинской практике сплавы на основе титана, такие как VT6, Ti-Ni, имеют в своем составе токсичные, аллергенные и канцерогенные для человека легирующие компоненты Ni, Al, V [3]. Выход ионов данных компонентов в ткани человека может вызвать значительные функциональные изменения в организме и привести к развитию различных заболеваний [4].

В последнее время все больший интерес у исследователей вызывают безникелевые сплавы с памятью формы на основе нетоксичных элементов системы Ti-Zr-Nb [5; 6]. Благодаря уникальному сочетанию биохимической и биомеханической совместимости эти сплавы являются наиболее перспективными среди металлических биоматериалов для постоянных костных имплантатов [7]. В работе был использован перспективный сплав Ti-18Zr-15Nb с повышенным содержанием циркония, который демонстрирует значительно более высокий кристаллографический ресурс обратной деформации (около 6 %) по сравнению с ранее исследованными сплавами на основе Ti-Zr-Nb [8].

Однако, несмотря на отсутствие токсичных компонентов, выход ионов металлов может привести к их накоплению в теле человека и вызвать металлоз тканей в области установленного имплантата и организма в целом. Кроме того, при прямом контакте металла с живой тканью образование биохимических связей между ними естественным образом не происходит. Поэтому для улучшения остеоинтеграции и биосовместимости титановых имплантатов в настоящее время применяется множество методов поверхностной модификации [9; 10]. Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) поверхности является перспективным методом повышения биосовместимости благодаря свойствам оксидного покрытия [11; 12]. ПЭО позволяет получить покрытие с регулируемой толщиной, шероховатостью, пористостью. Высокие адгезионные свойства и пористая структура ПЭО-покрытия обеспечивают плавное изменение модуля упругости от сплава к костной ткани, что повышает биомеханическую совместимость. А возможность включения биоактивных элементов в покрытие в процессе оксидирования позволяет повысить биосовместимость и улучшить приживаемость и закрепление клеток на поверхности покрытия.

В литературе представлено множество исследований, посвященных формированию защитных биосовместимых ПЭО-покрытий на титане и различных сплавах на его основе, в том числе и системы Ti-Zr-Nb [13]. Однако в настоящее время отсутствуют сведения по влиянию компонентов электролита на морфологию покрытия, трибологические и коррозионные свойства биосовместимых покрытий ПЭО на сплаве Ti-18Zr-15Nb (TZN).

Цель работы – выявление особенностей влияния состава кальций-фосфатных электролитов на свойства формируемого покрытия и определение наиболее эффективного электролита для получения биосовместимого ПЭО-покрытия на сплаве Ti-18Zr-15Nb.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе по ПЭО использовались образцы из титанового сплава Ti-18Zr-15Nb диаметром 9 мм. Образцы

нарезались из прутка толщиной 1 мм при помощи проволочного электроэрозионного станка. Далее диски полировались на шлифовальной бумаге до достижения шероховатости $Ra < 0,1$ мкм. До и после проведения плазменно-электролитического оксидирования образцы промывались сначала в дистиллированной воде, затем в изопропиловом спирте в течение 5 мин и сушились на воздухе при комнатной температуре. Для осуществления токоподвода к образцу во время процесса ПЭО использовалась титановая проволока диаметром 1 мм. Образец крепился в петлю диаметром 9 мм на конце держателя. Токоподвод осуществлялся по периметру образца, держатель также оксидировался.

ПЭО проводилось в пластиковой емкости объемом 5 л, внутри которой расположен теплообменник из нержавеющей стали, подключенный к катоду. Температура электролита поддерживалась постоянной на уровне 20 ± 1 °C при помощи микроконтроллерного управления. Процесс ПЭО проходил в импульсном биполярном режиме при стабилизации напряжения. Амплитуда положительного импульса составляла 430 В, отрицательного – 40 В при частоте 1000 Гц. Коэффициент заполнения положительных и отрицательных импульсов составлял 26 %. Продолжительность процесса ПЭО составляла 5 мин. ПЭО титанового сплава осуществлялось в следующих электролитах:

- 1) 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 25 г/л $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролит P;
- 2) 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л Na_2SiO_3 + 25 г/л $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролит PS;
- 3) 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л H_3BO_3 + 25 г/л $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролит PSB;
- 4) 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 1 г/л H_3BO_3 + 25 г/л $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – электролит PB.

Проводимость электролитов составляла: P – 15,18 мСм/см; PS – 16,03 мСм/см; PSB – 15,96 мСм/см; PB – 15,48 мСм/см.

В работе в качестве базового электролита был принят фосфатный электролит с ацетатом кальция (P), в котором эффективно оксидируется титан [14]. К базовому электролиту P были добавлены компоненты Na_2SiO_3 и H_3BO_3 , в которых эффективно оксидируются цирконий [15–17] и ниобий [18], в различных вариациях.

Эксперименты проводились на автоматизированной технологической установке мощностью 50 кВт, которая позволяет программно управлять параметрами процесса ПЭО и поддерживать их на заданном уровне с высокой точностью [19]. Система сбора данных автоматизированной установки выполнена на основе платы L-Card L-502 (Россия) и программного обеспечения АСУ ТП на основе LabVIEW академической версии.

После обработки измерялась толщина покрытия и его шероховатость. Толщина покрытий измерялась неразрушающим методом при помощи вихретокового толщиномера Defelsko Positector 6000 с точностью $\pm 0,1$ мкм, а также по поперечным шлифам. Шероховатость ПЭО-покрытий измерялась при помощи профилометра TR-220.

Топография и микроструктура поверхности исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV для вида сверху и на поперечных шлифах. Элементный состав покрытий анализировался при помощи приставки INCAX-Sight.

Режимные параметры РЭМ и элементного анализа оксидных слоев: SEI (детектор вторичных электронов типа Эверхарта – Торнли), WD 10, ускоряющее напряжение 20 кВ, элементный состав оксидных слоев осуществлялся по зонам. Пористость покрытия оценивалась с помощью программы ImageJ по фотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) (геометрия съемки – по Бреггу – Брентано) в Си-К α -излучении от 20 до 90 градусов 2θ , шаг 0,02 градуса 2θ , время измерения каждого шага 2 с. Для оценки доли аморфной фазы в частично кристаллических образцах по данным рентгеноструктурного анализа использовалось сравнение интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллических фаз. Объемная доля аморфной фазы $V_{ам}$ определялась из соотношения

$$V_{ам} = \frac{I_a}{I_{кр} + I_{ам}},$$

где $I_{кр}$ и $I_{ам}$ – интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы (в исследуемом угловом интервале) соответственно.

Фазовый состав поверхности исследовался для непочернутого сплава и для образцов с ПЭО-покрытиями с помощью ПО Philips Xpert HighScorePlus с банком данных PDF2. Для увеличения отношения сигнал/шум при рентгенофазовом анализе была также проведена многократная запись рентгенограммы (10 сканов) по методу накопления сигнала.

Адгезию покрытий оценивали с помощью метода контролируемого царапания на приборе CSM Microscratch tester. В испытании использовался алмазный индентор Роквелла с радиусом острия 200 мкм, в процессе измерений нагрузка на котором увеличивалась линейно от 0 до 20 Н. Скорость нанесения царапины составляла 2 мм/мин, длина царапины 4 мм. После проведения скратч-испытаний трек на поверхности покрытия анализировался под оптическим микроскопом. Значения критических нагрузок были определены с использованием данных об акустической эмиссии и глубине проникновения.

Трибологические свойства определялись с помощью трибометра Nanovea «шар-диск» при нормальной нагрузке 5 Н с шариком из Al₂O₃ диаметром 6 мм при комнатной температуре. Скорость скольжения составляла 3000 мм/мин. Испытания проводились в режиме сухого трения. Износостойкость покрытия определялась по продолжительности испытания во времени в часах, до момента полного износа ПЭО-покрытия до подложки.

Электрохимические характеристики исследовались с помощью потенциостата-импедансметра Р-5Х (ООО «Элинс», Россия) в растворе Рингера (рН=7,4) в трех-электродной ячейке объемом 100 мл с хлоридсеребряным электродом сравнения ($E_0=0,222$ В) и графитовым противоелектродом. Измерение электродного потенциала проводилось в течение 2 ч для достижения установившегося значения. Далее проводилась электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) в диапа-

зоне частот от 100 кГц до 10 мГц относительно установившегося электродного потенциала. Измерение поляризационных кривых осуществлялось в диапазоне от –350 мВ до +900 мВ со скоростью сканирования 0,25 мВ/с относительно электродного потенциала. Потенциал свободной коррозии и ток коррозии вычислялись по методу Тафеля из поляризационных кривых. Если же тафелевский участок не наблюдался на анодной кривой поляризационной кривой, то i_{corr} определялся как экстраполяция на ось абсцисс точки пересечения касательной к катодной ветви на тафелевском участке и прямой, параллельной оси абсцисс, проведенной из значения ЭДС свободной коррозии E_{corr} . Результаты ЭИС были проанализированы при помощи программы ZView от Scribner Associates. Точность аппроксимации данных ЭИС признавалась удовлетворительной при значениях квадрата стандартного отклонения $\chi^2 < 0,004$, что указывает на хорошее соответствие между исходными данными и рассчитанным импедансным спектром.

Все испытания проводили по три раза на каждый образец для определения стандартного отклонения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотографии покрытий, полученных в различных электролитах, и поперечные шлифы представлены на рис. 1. Основные характеристики ПЭО-покрытий сведены в таблицу 1.

ПЭО-покрытия имеют типичную пористую структуру, обусловленную воздействием микроарзрядов на поверхность в процессе обработки. Анализ фотографий РЭМ (рис. 1) показал, что состав электролита существенно влияет на морфологию ПЭО-покрытия. Обработка в электролитах Р, РВ приводит к формированию покрытий с примерно одинаковой толщиной, при этом добавка борной кислоты незначительно снижает толщину покрытия. Добавление в базовый электролит силиката натрия приводит к уменьшению толщины покрытия, а в сочетании с борной кислотой приводит к формированию самого тонкого покрытия.

Состав электролита влияет и на пористость покрытия. Минимальная пористость и самый крупный размер пор наблюдается в базовом электролите Р, добавки силиката натрия и борной кислоты увеличивают пористость и снижают размер пор.

В таблице 2 представлены результаты элементного анализа покрытий образцов. Во всех образцах фиксируются элементы подложки и кислород, так как покрытия состоят из оксидов элементов сплава. Во всех покрытиях фиксируются элементы электролитов Р, Са, а в покрытиях, полученных в силикатных электролитах PS, PSB, фиксируются также элементы Na, Si.

На рис. 2 показаны рентгенограммы покрытий, полученных в различных электролитах, а также рентгенограмма исходного сплава Ti–18Zr–15Nb. На рентгенограммах хорошо видны пики подложки Ti–18Zr–15Nb и аморфное гало между 25 и 40°.

В таблице 3 представлены результаты механических испытаний на адгезию покрытий и износостойкость поверхности. В результате анализа результатов на адгезию и износостойкость поверхности установлено, что образцы, обработанные в электролитах PS и PSB, содержащих

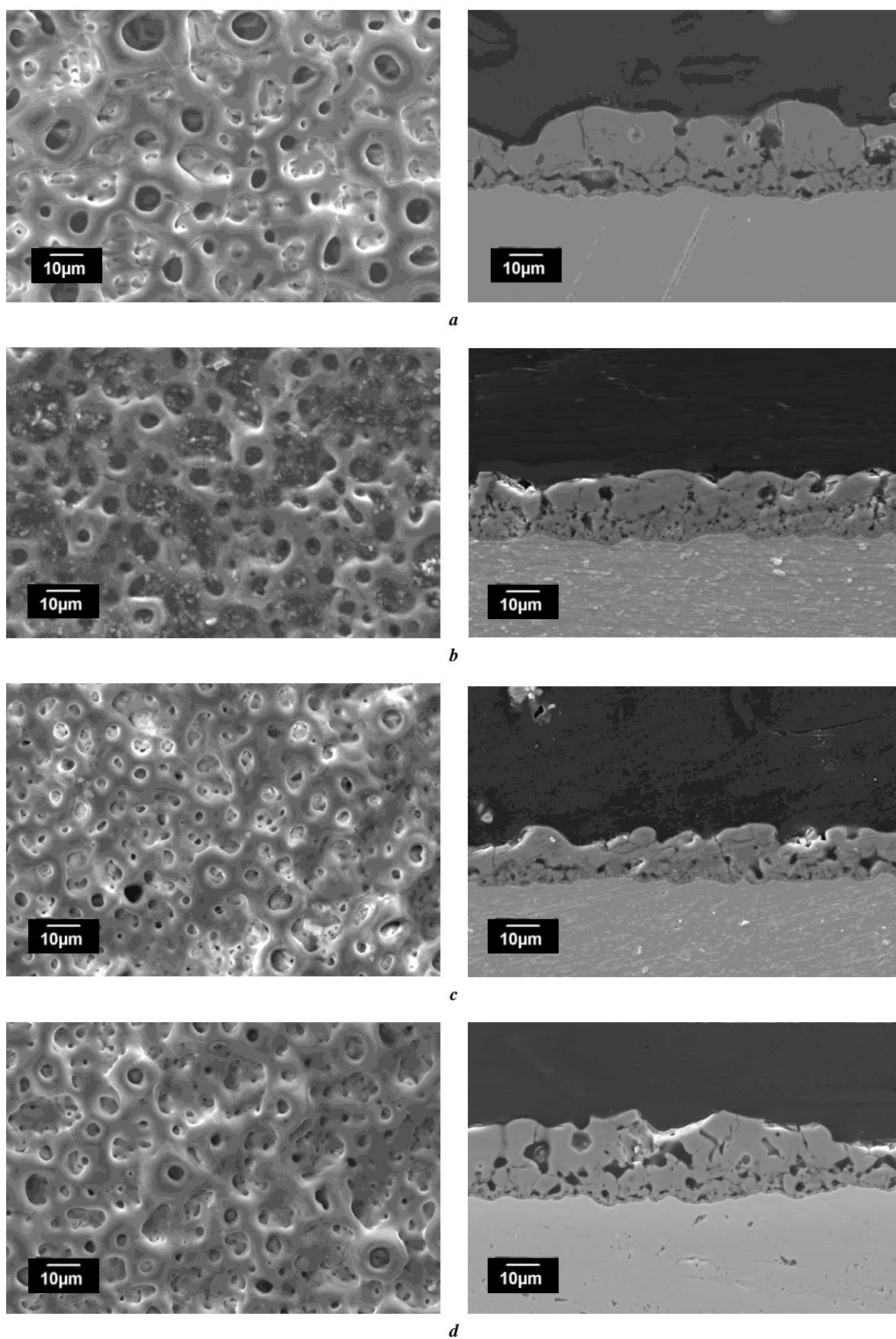


Рис. 1. Вид сверху и поперечные шлифы покрытий, полученных в различных электролитах:

a – P; b – PS; c – PSB; d – PB

Fig. 1. Plane view and cross-sections of coatings produced in different electrolytes:

a – P; b – PS; c – PSB; d – PB

Таблица 1. Характеристики ПЭО-покрытий
Table 1. Characteristics of PEO-coatings

Код образца	<i>h</i> , мкм	П, %	Средний размер пор, мкм	<i>Ra</i> , мкм	<i>Rz</i> , мкм
P	16,86±4,59	12,63±2,29	2,49±0,15	1,43±0,06	8,49±0,52
PS	16,62±4,04	16,18±4,61	2,37±0,08	0,99±0,05	6,09±0,22
PSB	15,46±2,92	17,64±0,11	1,27±0,20	0,99±0,04	5,98±0,32
PB	16,82±5,76	14,05±3,02	2,16±0,07	2,04±0,11	12,17±0,23

Таблица 2. Результаты элементного анализа ПЭО-покрытий
Table 2. Results of elemental analysis of PEO-coatings

Код образца	Ti	Zr	Nb	O	Na	P	Ca	Si
P	22,61±3,5	17,24±2,7	7,31±2,2	36,76±4,7	–	3,62±1,1	12,46±1,6	–
PS	21,64±2,9	17,75±2,9	6,99±1,7	35,33±3,8	0,64±0,3	1,65±0,7	11,93±1,4	4,07±1,0
PSB	21,45±3,3	15,94±1,5	7,38±2,1	37,53±4,3	0,40±0,2	1,48±0,9	11,77±2,0	4,06±0,6
PB	23,53±4,1	18,68±2,1	7,96±0,9	35,66±2,8	–	2,48±1,2	11,69±0,8	–

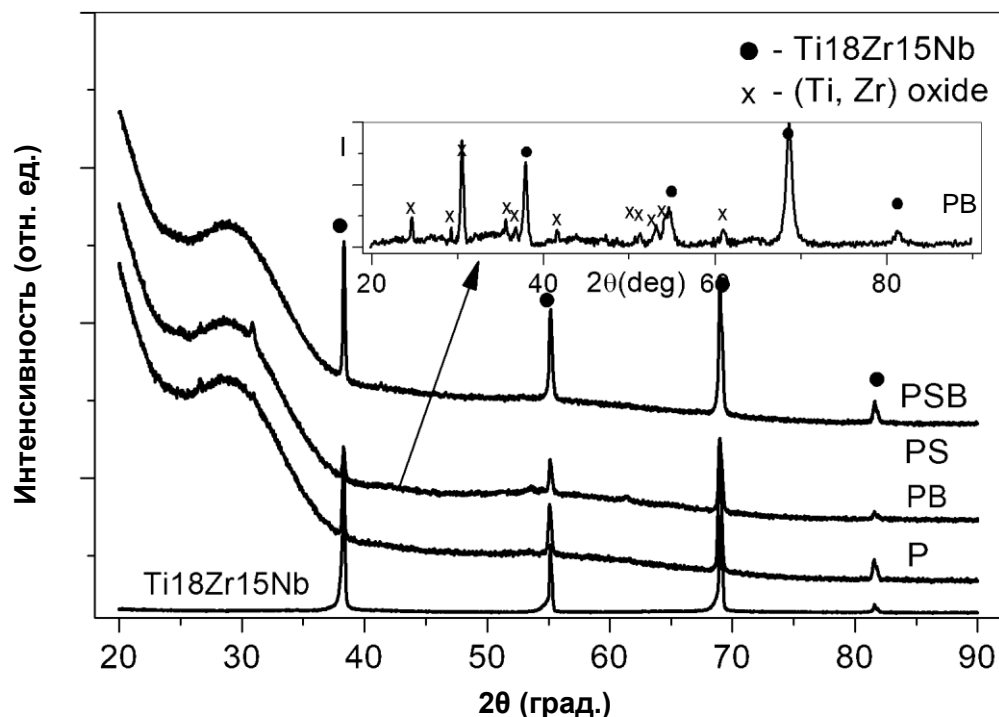


Рис. 2. Рентгенограммы образца без покрытия и покрытий на титановом сплаве Ti–18Zr–15Nb; на вставке: рентгенограмма, полученная методом накопления сигнала для покрытия, сформированного в электролите PB
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a specimen without coating and of the coatings on Ti–18Zr–15Nb titanium alloy; in the inset: X-ray diffraction pattern obtained by the signal accumulation method for the coating formed in PB electrolyte

силикат натрия, имеют наименьшую адгезию, но при этом показали наибольшую износостойкость.

Результаты коррозионных испытаний в виде поляризационных кривых приведены на рис. 3. Из анализа поляризационных кривых видно, что тафелевские участки наблюдаются на катодных ветвях образцов. При этом у образцов PB и PSB на анодной ветви имеются участки пассивации.

В таблице 4 представлены результаты электрохимических коррозионных испытаний в виде значений установившегося электродного потенциала, ЭДС свободной коррозии, тока коррозии и поляризационного сопротивления.

На рис. 4 показаны результаты электрохимической импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста и Боде.

Анализ формы спектров показывает, что для подложки характерна одна постоянная времени, а для образцов с покрытиями – две. Поэтому импедансные спектры образцов были аппроксимированы электрическими схемами замещения, представленными на рис. 5. Параметры эквивалентных электрических схем замещения, полученные в результате аппроксимации импедансных спектров, представлены в таблице 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно из литературы, параметры морфологии ПЭО-покрытия, такие как пористость и шероховатость, существенным образом сказываются на биосовместимости имплантируемых устройств [20–22]. Повышенная пористость и шероховатость поверхности покрытия более предпочтительны с точки зрения приближения морфологии поверхности имплантата к костной ткани. В этом плане покрытие образца PB представляется наиболее перспективным, поскольку, как показали предыдущие исследования, шероховатость поверхности в диапазоне $Ra=2-3$ мкм является оптимальной и благоприятно сказывается на клеточной адгезии и дифференцировке клеток [23; 24].

Наличие в покрытии биосовместимых элементов P, Ca обусловлено присутствием в составе электролитов фосфата натрия и ацетата кальция. На их содержание в покрытии добавки силиката натрия и борной кислоты оказывают слабое влияние. Кальций-фосфатные соединения, включенные в состав покрытия в процессе ПЭО, способствуют повышению биосовместимости поверхности, причем пористая морфология способствует пролиферации клеток [23].

Таблица 3. Адгезия покрытий и износостойкость поверхности
Table 3. Coating adhesion and surface wear resistance

	P	PS	PSB	PB
Критическая нагрузка, Н	1,8±0,1	1,5±0,1	1,3±0,1	1,8±0,05
Время до износа покрытия, ч	1,22±0,08	12,66±0,50	12,16±0,50	1,92±0,11

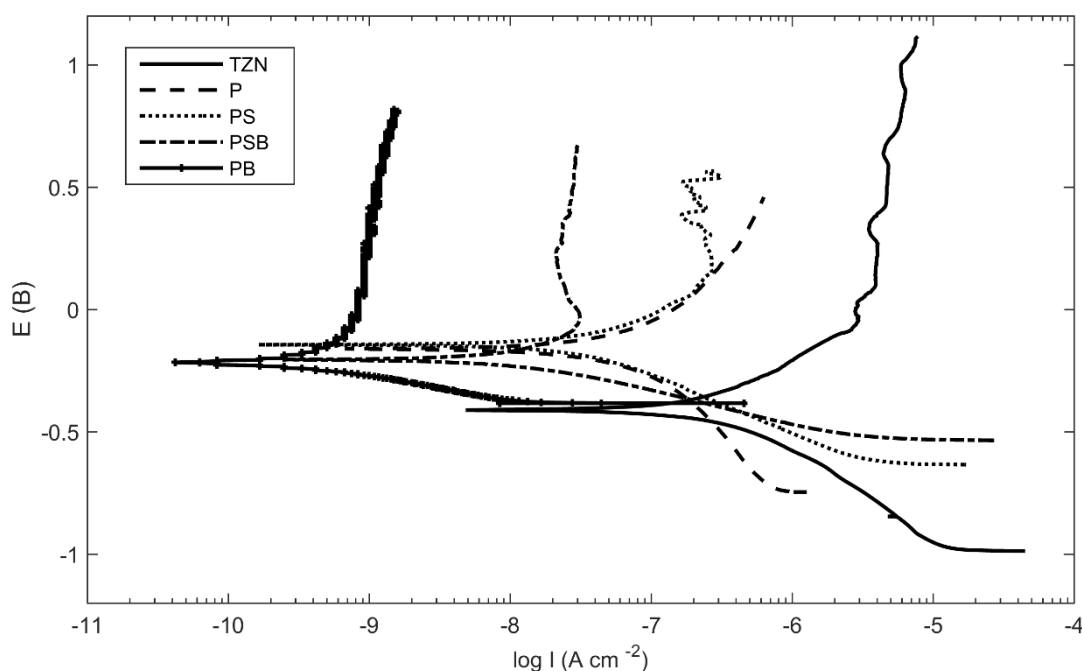


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов без покрытия (TZN) и образцов, обработанных в электролитах P, PS, PSB, PB
Fig. 3. Polarization curves of the specimens without coating (TZN) and the specimens treated in P, PS, PSB, and PB electrolytes

Таблица 4. Результаты расчета коррозионных параметров
Table 4. The results of corrosion parameters calculation

Код образца	E_{OCP} , В	E_{corr} , В	i_{corr} , нА/см ²	R_p , МОм·см ²
TZN	-0,227±0,04	-0,411±0,12	125,00±11,20	1,02±0,23
P	-0,130±0,11	-0,160±0,10	24,70±3,42	1,15±0,29
PS	0,036±0,09	-0,143±0,03	22,20±1,87	1,30±0,11
PSB	0,207±0,15	-0,204±0,05	7,83±0,59	3,15±0,41
PB	0,036±0,07	-0,216±0,06	0,15±0,04	75,20±6,28

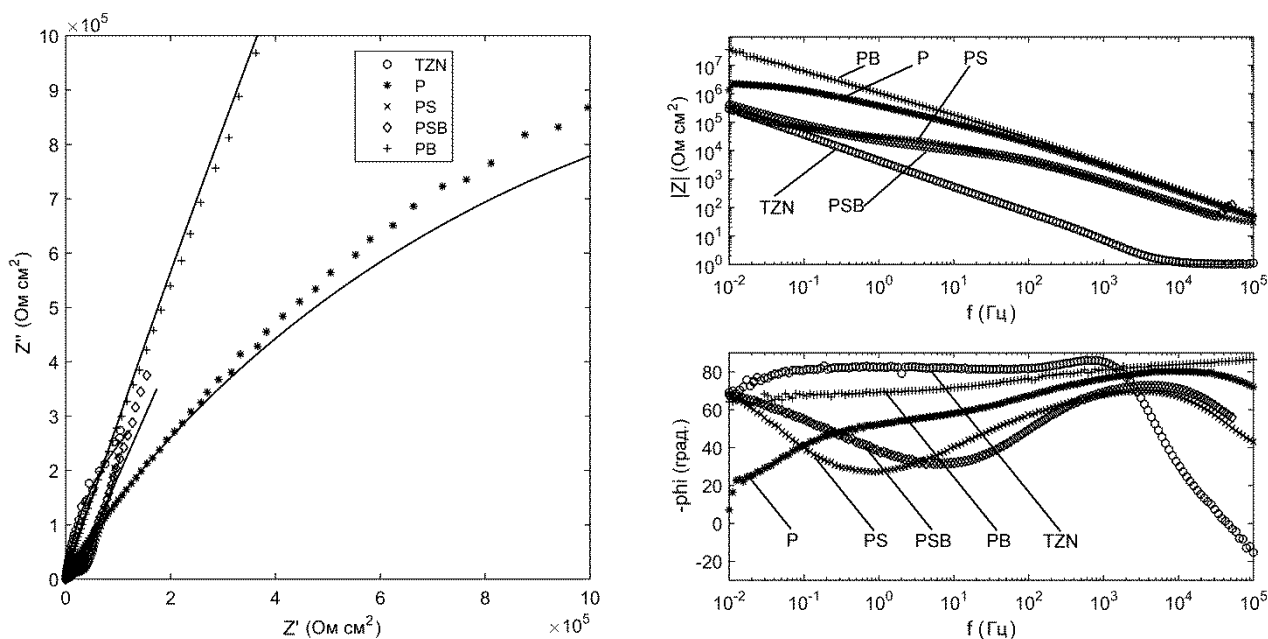


Рис. 4. Диаграммы Найквиста и Бode для исследованных образцов:
TZN – без покрытия; с покрытиями, полученными в электролитах P, PS, PSB, PB
Fig. 4. Nyquist and Bode diagrams for the studied specimens:
TZN – without coating; with coatings produced in P, PS, PSB, and PB electrolytes

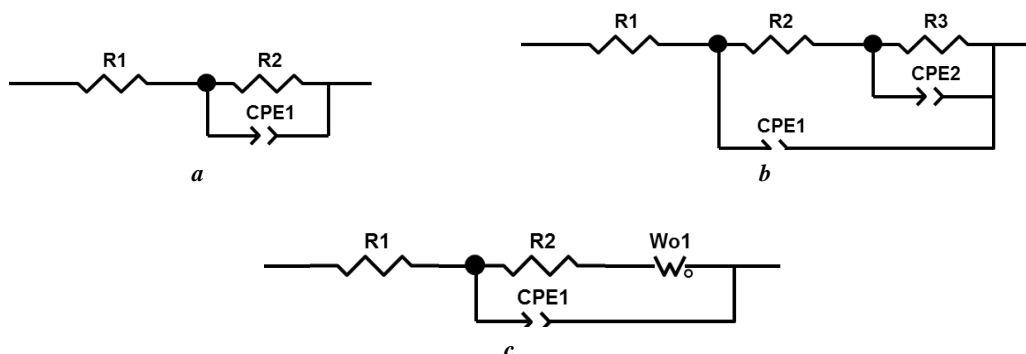


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для аппроксимации ЭИС-образцов:
a – для образца TZN без покрытия; b – для образцов, обработанных в электролитах P и PB;
c – для образцов, обработанных в электролитах PS и PSB
Fig. 5. Equivalent circuits for the EIS-specimens approximation:
a – for the TZN specimen without the coating; b – for specimens treated in P and PB electrolytes;
c – for specimens treated in PS and PSB electrolytes

Таблица 5. Параметры эквивалентных электрических схем замещения
Table 5. Parameters of equivalent circuits

Код	R_2 , кОм·см ²	R_3 , МОм·см ²	$CPE1-Q$, мкФ ⁿ⁻¹ ·см ⁻²	$CPE1-n$	W_0-R , кОм·см ²	W_0-T , с	W_0-P	$CPE2-Q$, мкФ ⁿ⁻¹ ·см ⁻²	$CPE2-n$
TZN	950,00± 110,00	–	41,00± 0,500	0,93± 0,002	–	–	–	–	–
P	9,25± 0,63	0,140± 0,002	0,21± 0,010	0,89± 0,003	–	–	–	2,60± 0,050	0,56± 0,007
PS	15,21± 0,28	–	1,30± 0,020	0,79± 0,002	78,92± 2,11	3,74± 0,15	0,41± 0,003	–	–
PSB	4,16± 0,05	–	0,88± 0,010	0,83± 0,001	29,34± 0,41	1,03± 0,02	0,39± 0,001	–	–
PB	450,00± 10,00	470,000± 110,000	0,11± 0,001	0,90± 0,001	–	–	–	0,13± 0,001	0,60± 0,005

Из анализа рентгенофазового состава покрытий образцов следует, что все покрытия имеют сходные рентгенограммы: на них хорошо детектируются пики базового титанового сплава Ti–18Zr–15Nb и аморфное гало между 25 и 40°, обязанное своим существованием соединениям фосфатов кальция [25], причем доля аморфной фазы составляет до 80 % объема покрытия.

Кристаллические пики помимо пиков подложки проявляются только в покрытии, сформированном в электролите PB. На вставке к рис. 2 приведена рентгенограмма данного покрытия, полученная по методу накопления сигнала, после удаления фона. На ней идентифицируется фаза сложного оксида Ti₂ZrO₆ (пространственная группа Pbcn, PDF card 46-1265) с орторомбической кристаллической решеткой. С учетом современных представлений о механизме ПЭО [11; 26] переплавление оксидов в плазме микроразрядов происходит на дне пор, вблизи барьерного слоя, имеющего наибольшее электрическое сопротивление. Поэтому можно предположить появление данного оксида в составе барьерного слоя, что значительно повышает защитные коррозионные свойства покрытия и согласуется с результатами электрохимических испытаний. В покрытиях, полученных в силикатных электролитах PS и PSB, возможно присутствие аморфной фазы SiO₂.

Износостойкость поверхности образцов PS и PSB во многом определяется составом ПЭО-покрытия и шероховатостью. Низкая шероховатость образцов и наличие в составе ПЭО-покрытия аморфного оксида кремния значительно повышают износостойкость образцов. Образцы, обработанные в электролитах P и PB, имеют адгезию выше, чем у покрытий, сформированных в силикатсодержащих электролитах.

Морфология ПЭО-покрытий существенно сказывается на коррозионных свойствах образцов. Из значений электродного потенциала E_{OCP} и потенциала свободной коррозии E_{corr} наименьшим значением обладает необработанный образец TZN, что свидетельствует о наиболее активной поверхности. ПЭО во всех электролитах приводит к пассивации поверхности сплава, на что указывает смещение значений E_{OCP} , E_{corr} обработанных образцов в сторону более благородных потенциалов.

Анализ результатов таблицы 4 показывает, что максимальный ток коррозии i_{corr} наблюдается у необработанного образца TZN. Минимальным током коррозии i_{corr} обладает образец, обработанный в электролите PB, что указывает на наилучшую коррозионную стойкость. Значения поляризационных сопротивлений R_p согласуются со значениями токов коррозии.

Представленные на рис. 4 импедансные спектры образцов имеют значительные различия. Для аппроксимации образца без покрытия была использована схема с одной постоянной времени, что указывает на наличие оксидного природного слоя (рис. 5 а). Сопротивление R_1 представляет собой сопротивление электролита, оно одинаково для всех образцов и составляет 11,0±3,2 Ом. Пара элементов $R_2||CPE1$ имеет физический смысл сопротивления переносу заряда и емкость двойного электрического слоя соответственно.

Импедансные спектры образцов с ПЭО-покрытиями были аппроксимированы двумя различными схемами, что учитывает различие в морфологии, структуре и коррозионных процессах, протекающих на поверхности покрытий. Импедансы образцов P, PB имеют две постоянные времени, что указывает на наличие двух релаксационных процессов, протекающих при коррозии двухслойных ПЭО-покрытий, поэтому они были аппроксимированы лестничной схемой (рис. 5 б). Параметры элементов лестничной схемы замещения имеют следующий физический смысл. Элементы R_2 и R_3 представляют собой сопротивления внешнего пористого слоя и внутреннего барьерного слоя соответственно. Элементы $CPE1$ и $CPE2$ являются неидеальными конденсаторами, учитывающими неоднородность покрытия, и представляют собой «емкость» внешнего и внутреннего слоя соответственно. Эмпирическая константа n показывает степень неоднородности покрытия [27].

Сопротивление R_2 у необработанного образца выше, чем у всех исследованных образцов. Это связано с тем, что на поверхности сплава формируется тонкий природный оксидный слой с высоким сопротивлением, который практически не имеет дефектов, о чем свидетельствует высокое значение коэффициента $CPE1-n$.

Сопротивления R_2 и R_3 образца РВ значительно выше сопротивлений образца, обработанного в электролите Р. При этом значения параметров CPE_1 и CPE_2 , наоборот, ниже. С учетом того, что толщина оксидного слоя $h \sim 1/CPE$, меньшее значение $CPE-Q$ покрытия РВ свидетельствует о большей толщине ПЭО данного покрытия в сравнении с покрытием Р. При этом значения параметров CPE_1-Q различаются незначительно, т. е. общая толщина ПЭО-покрытия примерно одинакова для обоих образцов. Значение параметра CPE_2-Q для ПЭО-покрытия РВ примерно на порядок меньше, чем для покрытия Р, что свидетельствует о большей толщине внутреннего слоя ПЭО-покрытия. Большая толщина внутреннего компактного слоя с малым количеством дефектов приводит к значительному снижению тока коррозии и увеличению поляризационного сопротивления покрытия РВ.

Эквивалентная схема замещения для образцов PS и PSB имеет также две постоянные времени и содержит диффузионный элемент Варбурга, соответствующий процессу диффузии адсорбирующихся на электроде частиц (рис. 5 с). Это связано с тем, что покрытие имеет однослойную структуру с наличием мелких каналов, простирающихся от поверхности до подложки образца, в отличие от двухслойных покрытий, сформированных в электролитах Р и РВ. Сопротивление ПЭО-покрытия в этом случае складывается из сопротивления переносу заряда R_2 и импеданса W_o-R . Из рассчитанных параметров видно, что импеданс образца PS выше по сравнению с импедансом образца PSB. Кроме того, у образца PS выше значение постоянной времени W_o-T , что связано с морфологией ПЭО-покрытия и обуславливается более плотной структурой ПЭО-покрытия в его внутренней части, что видно на рис. 1 на РЭМ-фотографиях покрытий.

Таким образом, ПЭО-обработка повышает электрическое сопротивление коррозии. Причем обработка в электролите РВ приводит к значительному увеличению сопротивления при частоте $f \rightarrow 0$, по которому оценивается коррозионная стойкость покрытий. Данные хорошо согласуются с результатами, полученными по поляризационным кривым.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проанализировано влияние состава электролита на свойства ПЭО-покрытий, формируемых на сверхупругом сплаве с памятью формы Ti-18Zr-15Nb. Выявлено, что по совокупности характеристик ПЭО-покрытий наилучшими свойствами обладает покрытие, полученное в фосфатном электролите с добавками борной кислоты и ацетата кальция. Морфология данного ПЭО-покрытия приближена к морфологии костной ткани человека. Покрытие обладает высокой шероховатостью, что может благоприятно повлиять на приживаемость имплантата в живом организме. Кроме того, покрытие имеет толщину с высокой неравномерностью, среднее значение пористости и размер пор по сравнению с покрытиями, полученными в других электролитах. В фазовый состав барьерного слоя покрытия входит сложный оксид титана и циркония, что обеспечивает высокие коррозионные свойства. В покрытии присутствуют элементы электролита Ca, P, способствующие

пролиферации клеток костной ткани. Покрытие, сформированное в фосфатном электролите с добавками борной кислоты и ацетата кальция, имеет удовлетворительную адгезию покрытия и износостойкость поверхности. По результатам электрохимических коррозионных испытаний установлено, что данное покрытие имеет наибольшую коррозионную стойкость, а электрическое сопротивление определяется свойствами барьерного слоя ПЭО-покрытия. Данный электролит может быть рекомендован для дальнейших исследований *in vitro* в качестве наиболее эффективного для формирования биосовместимых коррозионностойких ПЭО-покрытий на сплаве Ti-18Zr-15Nb.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muthaiah V.M.S., Indrakumar S., Suwas S., Chatterjee K. Surface engineering of additively manufactured titanium alloys for enhanced clinical performance of biomedical implants: A review of recent developments // *Bioprinting*. 2022. Vol. 25. Article number e00180. DOI: [10.1016/j.bprint.2021.e00180](https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00180).
2. Shechtman S.R., Farrakhov R.G., Ramazanov I.A., Sheremetyev V.A., Parfenov E.V. Protective PEO-coatings on titanium shape memory alloy for medical implants // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 1008. № 1. Article number 012016. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012016](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012016).
3. Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C.P. Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient // *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*. 2007. Vol. 89. № 5. P. 567–573. DOI: [10.1302/0301-620X.89B5.18903](https://doi.org/10.1302/0301-620X.89B5.18903).
4. Močnik P., Kosec T. A critical appraisal of the use and properties of nickel–titanium dental alloys // *Materials*. 2021. Vol. 14. № 24. Article number 7859. DOI: [10.3390/ma14247859](https://doi.org/10.3390/ma14247859).
5. Barilyuk D., Bazlov A., Arkharova N., Teplyakova T., Konopatsky A., Prokoshkin S. Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain // *Metals*. 2022. Vol. 12. № 2. Article number 185. DOI: [10.3390/met12020185](https://doi.org/10.3390/met12020185).
6. Bao X., Maimaitijuma T., Yu B., Li X., Xi G., Liu S., Cao Y., Zhang T. Ti-Zr-Nb based BCC solid solution alloy containing trace Cu and Ag with low modulus and excellent antibacterial properties // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 31. Article number 103180. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2022.103180](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103180).
7. Kim K.M., Al-Zain Y., Yamamoto A., Daher A.H., Mansour A.T., AlAjlouni J.M., Aloweidi A.S., Al-Abbadi M.A., Kim H.Y., Miyazaki S. Synthesis and characterization of a Ti-Zr-based alloy with ultralow Young's modulus and excellent biocompatibility // *Advanced Engineering Materials*. 2022. Vol. 24. № 2. Article number 2100776. DOI: [10.1002/adem.202100776](https://doi.org/10.1002/adem.202100776).
8. Konopatsky A., Sheremetyev V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Firestein K., Golberg D., Filonov M., Prokoshkin S., Brailovski V. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr-Nb Shape Memory Alloys // *Shape Memory and Superelasticity*. 2021. Vol. 7. № 2. P. 304–313. DOI: [10.1007/s40830-021-00322-5](https://doi.org/10.1007/s40830-021-00322-5).

9. Kaliaraj G.S., Siva T., Ramadoss A. Surface functionalized bioceramics coated on metallic implants for biomedical and anticorrosion performance - a review // *Journal of Materials Chemistry B*. 2021. Vol. 9. № 46. P. 9433–9460. DOI: [10.1039/d1tb01301g](https://doi.org/10.1039/d1tb01301g).
10. Xue T., Attarilar S., Liu S., Liu J., Song X., Li L., Zhao B., Tang Y. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: Thematic review // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. Vol. 8. Article number 603072. DOI: [10.3389/fbioe.2020.603072](https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.603072).
11. Rogov A.B., Huang Y., Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 24. P. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
12. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Nouri M., Babaei K. Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 1. P. 81–96. DOI: [10.1016/j.jma.2021.05.020](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.020).
13. Caetano G.L., dos Santos Junior J., Pereira B.L., Benegra M. One-step plasma electrolytic oxidation in Ti-30Nb-8Zr, Ti, and Nb surfaces // *Surface Engineering*. 2021. Vol. 37. № 11. P. 1467–1475. DOI: [10.1080/02670844.2021.1996843](https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1996843).
14. Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S., Danilko K.V., Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Lukina E.S., Valiev R.Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 357. P. 669–683. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.068).
15. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy // *Surface Engineering*. 2020. Vol. 36. № 8. P. 800–808. DOI: [10.1080/02670844.2019.1706233](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1706233).
16. Cengiz S., Gencer Y. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 132–140. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2014.01.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.032).
17. Xue W., Zhu Q., Jin Q., Hua M. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 120. № 2-3. P. 656–660. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.12.012](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.012).
18. Babaei K., Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications // *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 21. Article number 100719. DOI: [10.1016/j.surfin.2020.100719](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719).
19. Парфенов Е.В., Фаррахов Р.Г., Мукаева В.Р., Горбатков М.В., Мелемчук И.А., Стоцкий А.Г., Чернейкина Я.В. Автоматизированная технологическая установка для исследования электролитно-плазменных процессов // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2016. Т. 20. № 4. С. 23–31.
20. Kazek-Kęsiek A., Pietryga K., Basiaga M., Blacha-Grzechnik A., Dercz G., Kalemba-Rec I., Pamuła E., Simka W. Lactoferrin and collagen type I as components of composite formed on titanium alloys for bone replacement // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 318. P. 1–12. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.022).
21. Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V.K., Bose S., Ohgami Y., Davies N.M. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 4. P. 1640–1648. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.11.011](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.011).
22. Zheng J.-P., Chen L.-J., Chen D.-Y., Shao C.-S., Yi M.-F., Zhang B. Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29. № 12. P. 2534–2545. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65161-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65161-7).
23. Tanase C.E., Golozar M., Best S.M., Brooks R.A. Cell response to plasma electrolytic oxidation surface-modified low-modulus β -type titanium alloys // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. Vol. 176. P. 176–184. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2018.12.064](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.064).
24. Shibata Y., Tanimoto Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration // *Journal of Prosthodontic Research*. 2015. Vol. 59. № 1. P. 20–33. DOI: [10.1016/j.jpor.2014.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.11.007).
25. Sowa M., Piotrowska M., Widziołek M., Dercz G., Tylko G., Gorewoda T., Osyczka A.M., Simka W. Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 49. P. 159–173. DOI: [10.1016/j.msec.2014.12.073](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.073).
26. Aubakirova V., Farrakhov R., Sharipov A., Polyakova V., Parfenova L., Parfenov E. Investigation of biocompatible PEO coating growth on cp-Ti with in situ spectroscopic methods // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 1. Article number 9. DOI: [10.3390/ma15010009](https://doi.org/10.3390/ma15010009).
27. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: Chapel Hill, 2005. 595 p. DOI: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243).

REFERENCES

1. Muthaiah V.M.S., Indrakumar S., Suwas S., Chatterjee K. Surface engineering of additively manufactured titanium alloys for enhanced clinical performance of biomedical implants: A review of recent developments. *Bioprinting*, 2022, vol. 25, article number e00180. DOI: [10.1016/j.bprint.2021.e00180](https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00180).
2. Shechtman S.R., Farrakhov R.G., Ramazanov I.A., Sheremetyev V.A., Parfenov E.V. Protective PEO-coatings on titanium shape memory alloy for medical implants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1008, no. 1, article number 012016. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012016](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012016).
3. Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C.P. Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient. *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*, 2007, vol. 89, no. 5, pp. 567–573. DOI: [10.1302/0301-620X.89B5.18903](https://doi.org/10.1302/0301-620X.89B5.18903).

4. Močnik P., Kosec T. A critical appraisal of the use and properties of nickel–titanium dental alloys. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 24, article number 7859. DOI: [10.3390/ma14247859](https://doi.org/10.3390/ma14247859).
5. Barilyuk D., Bazlov A., Arkharova N., Teplyakova T., Konopatsky A., Prokoshkin S. Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 2, article number 185. DOI: [10.3390/met12020185](https://doi.org/10.3390/met12020185).
6. Bao X., Maimaitijuma T., Yu B., Li X., Xi G., Liu S., Cao Y., Zhang T. Ti-Zr-Nb based BCC solid solution alloy containing trace Cu and Ag with low modulus and excellent antibacterial properties. *Materials Today Communications*, 2022, vol. 31, article number 103180. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2022.103180](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103180).
7. Kim K.M., Al-Zain Y., Yamamoto A., Daher A.H., Mansour A.T., AlAjloni J.M., Aloweidi A.S., Al-Abadi M.A., Kim H.Y., Miyazaki S. Synthesis and characterization of a Ti–Zr-based alloy with ultralow Young’s modulus and excellent biocompatibility. *Advanced Engineering Materials*, 2022, vol. 24, no. 2, article number 2100776. DOI: [10.1002/adem.202100776](https://doi.org/10.1002/adem.202100776).
8. Konopatsky A., Sheremetyev V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Firestein K., Golberg D., Filonov M., Prokoshkin S., Brailovski V. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr–Nb Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 2021, vol. 7, no. 2, pp. 304–313. DOI: [10.1007/s40830-021-00322-5](https://doi.org/10.1007/s40830-021-00322-5).
9. Kaliaraj G.S., Siva T., Ramadoss A. Surface functionalized bioceramics coated on metallic implants for biomedical and anticorrosion performance – a review. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, vol. 9, no. 46, pp. 9433–9460. DOI: [10.1039/d1tb01301g](https://doi.org/10.1039/d1tb01301g).
10. Xue T., Attarilar S., Liu S., Liu J., Song X., Li L., Zhao B., Tang Y. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: Thematic review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, vol. 8, article number 603072. DOI: [10.3389/fbioe.2020.603072](https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.603072).
11. Rogov A.B., Huang Y., Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 24, pp. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
12. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Nouri M., Babaei K. Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 1, pp. 81–96. DOI: [10.1016/j.jma.2021.05.020](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.020).
13. Caetano G.L., dos Santos Junior J., Pereira B.L., Benegra M. One-step plasma electrolytic oxidation in Ti-30Nb-8Zr, Ti, and Nb surfaces. *Surface Engineering*, 2021, vol. 37, no. 11, pp. 1467–1475. DOI: [10.1080/02670844.2021.1996843](https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1996843).
14. Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S., Danilko K.V., Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Lukina E.S., Valiev R.Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 357, pp. 669–683. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.068).
15. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. *Surface Engineering*, 2020, vol. 36, no. 8, pp. 800–808. DOI: [10.1080/02670844.2019.1706233](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1706233).
16. Cengiz S., Gencer Y. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 242, pp. 132–140. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2014.01.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.032).
17. Xue W., Zhu Q., Jin Q., Hua M. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, vol. 120, no. 2–3, pp. 656–660. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.12.012](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.012).
18. Babaei K., Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 21, article number 100719. DOI: [10.1016/j.surfin.2020.100719](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719).
19. Parfenov E.V., Farrakhov R.G., Mukaeva V.R., Gorbatkov M.V., Melemchuk I.A., Stotskiy A.G., Cherneykina Ya.V. Automated technological equipment for research into electrolytic plasma processes. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, vol. 20, no. 4, pp. 23–31.
20. Kazek-Kęsik A., Pietryga K., Basiaga M., Blacha-Grzechnik A., Dercz G., Kalemba-Rec I., Pamuła E., Simka W. Lactoferrin and collagen type I as components of composite formed on titanium alloys for bone replacement. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 318, pp. 1–12. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.022).
21. Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V.K., Bose S., Ohgami Y., Davies N.M. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 4, pp. 1640–1648. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.11.011](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.011).
22. Zheng J.-P., Chen L.-J., Chen D.-Y., Shao C.-S., Yi M.-F., Zhang B. Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, vol. 29, no. 12, pp. 2534–2545. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65161-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65161-7).
23. Tanase C.E., Golozar M., Best S.M., Brooks R.A. Cell response to plasma electrolytic oxidation surface-modified low-modulus β -type titanium alloys. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, vol. 176, pp. 176–184. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2018.12.064](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.064).
24. Shibata Y., Tanimoto Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *Journal of Prosthodontic Research*, 2015, vol. 59, no. 1, pp. 20–33. DOI: [10.1016/j.jpor.2014.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.11.007).
25. Sowa M., Piotrowska M., Widziołek M., Dercz G., Tylko G., Gorewoda T., Osyczka A.M., Simka W. Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 49, pp. 159–173. DOI: [10.1016/j.msec.2014.12.073](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.073).
26. Aubakirova V., Farrakhov R., Sharipov A., Polyakova V., Parfenova L., Parfenov E. Investigation of biocompati-

ble PEO coating growth on cp-Ti with in situ spectroscopic methods. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, article number 9. DOI: [10.3390/ma15010009](https://doi.org/10.3390/ma15010009).

27. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey, Chapel Hill Publ., 2005. 595 p. DOI: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243).

The formation of plasma electrolytic oxidation coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes

© 2022

Ruzil G. Farrakhov*^{1,3}, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Electronic Engineering

Veta R. Aubakirova¹, PhD (Engineering), senior lecturer of Chair of Electronic Engineering

Mikhail V. Gorbatkov¹, PhD (Engineering), senior researcher of Chair of Electronic Engineering

Yury A. Lebedev², PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Laboratory of Solid state Physics

Evgeny V. Parfenov^{1,4}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, professor of Chair of Electronic Engineering

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

²Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

*E-mail: farrakhov.rg@ugatu.su

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0113-314X>

Received 25.04.2022

Accepted 18.07.2022

Abstract: The paper discusses the influence of the electrolyte composition on the characteristics of a biocompatible coating produced by plasma electrolytic oxidation (PEO) on titanium superelastic shape memory alloy Ti–18Zr–15Nb. The scientific novelty of the work is in the identification of the most effective electrolyte composition to form a PEO coating with improved functional properties for advanced metal implants. Having important scientific and social significance, the scientific results of the work will serve as the basis for the development of modern technologies for the production of new-generation implants for orthopedy and neurosurgery. To identify the most effective electrolyte composition, the authors studied the morphology and microstructure of the coatings, phase and elemental composition, adhesive properties, and surface wear resistance, and also they carried out electrochemical corrosion tests. The resulting coatings have a thickness in the range of ~15.5–17 μm, and porosity of ~12–18 %. The additive of sodium silicate significantly smooths the surface and increases the wear resistance, but, at the same time, it reduces the adhesive properties of the coatings. The coatings contain biocompatible calcium phosphate compounds, which presence is confirmed by an amorphous halo between ~25° and ~40° in the results of X-ray phase analysis and by the identified elements Ca and P in the elemental analysis. The electrochemical impedance spectroscopy results identified the difference in the structure of the PEO coatings and the corrosion processes occurring in them. Coatings formed in the phosphate electrolytes have two layers: the external porous and internal compact, and in the phosphate-silicate electrolytes – a single layer. The study identified that the plasma-electrolytic oxidation reduces the corrosion currents by 1–3 orders compared to a specimen without the PEO treatment. The coating formed in a phosphate electrolyte with the addition of boric acid and calcium acetate has the best corrosion characteristics and the highest roughness, which could positively affects the biocompatibility. This electrolyte can be recommended for further research as the most effective one.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; Ti–Zr–Nb alloys; surface modification; shape memory alloys; corrosion tests; biocompatible coatings.

Acknowledgments: The work is supported by the RSF grant No. 20-69-47029 “Nanostructural superelastic Ti–Zr–Nb alloys for bone implants with the advanced biocompatibility achieved by plasma electrolytic oxidation of the surface”.

For citation: Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Gorbatkov M.V., Lebedev Yu.A., Parfenov E.V. The formation of PEO coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 56–67. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67).