
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.556.1

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
ОКСИДИРОВАНИЯ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ СПЛАВА МАГНИЯ WE43**

© 2024 г. А. В. Поспелов^{1,*}, А. А. Касач²,

Д. С. Харитонов³, А. Р. Цыганов¹, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, 220006 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет,
кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники,
220006 Минск, Беларусь

³Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Electrochemistry and Corrosion Laboratory, 30-239 Краков, Польша

*e-mail: andrei29088@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также электрохимическими методами исследовано влияние параметров процесса плазменно-электролитического оксидирования магниевого сплава WE43 в пирофосфатном электролите на структуру, состав и защитные свойства формируемых покрытий. Показано, что при увеличении продолжительности плазменно-электролитического оксидирования происходит уменьшение пористости формируемых покрытий и увеличение содержания в их составе ортофосфата магния. Установлено, что по сравнению с исходным образцом сплава WE43 ПЭО способствует уменьшению скорости коррозии в растворе Хэнкса в 4.1–31.6 раза.

Ключевые слова: сплав магния WE43, плазменно-электролитическое оксидирование, структура поверхности, коррозия

DOI: 10.31857/S0044185624010084, **EDN:** OOFVAL

ВВЕДЕНИЕ

Большинство металлических биоматериалов, предназначенных для реконструкции костных тканей, производятся из нержавеющей стали, титановых и кобальт-хромовых сплавов [1]. Использование этих материалов в качестве имплантатов требует повторной хирургической операции по их удалению [2]. Согласно литературным данным, до 16% операций по имплантации и удалению имплантатов вызывают воспаление тканей и инфекции [3], которые могут спровоцировать осложнения или даже стать причиной смертельных заболеваний пациентов [4]. Поэтому разработка и создание новых биоразлагаемых

материалов для лечения деформаций и исправления нарушений функций костно-мышечной системы, не требующих хирургического удаления из организма, являются актуальной клинической проблемой инвазивной хирургии [5, 6].

Для этих целей одним из перспективных металлических материалов является магний, который по сравнению с другими металлами характеризуется более высокой биосовместимостью и способностью образовывать в процессе биодеградации нетоксичные продукты коррозии [7–9]. Однако применение магния в качестве имплантата ограничивается его высокой реакционной способностью [10]. Слишком быстрая коррозия

магния в хлоридсодержащих биологических средах, протекающая с водородной деполаризацией, вызывает локальное подщелачивание и способствует накоплению водорода в мягких тканях пациента [11–13]. Кроме того, высокая скорость коррозии напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока кость не образовалась и не минерализовалась, т.е. не достигла естественных несущих свойств. Этот аспект делает разработку имплантационных материалов на основе магния и его сплавов особенно сложной ввиду того, что необходимо найти баланс между скоростью биodeградации и сохранением механических свойств. Для этого применяют два основных способа: легирование магния [14–18] и нанесение на поверхность магниевой подложки защитных покрытий [19–23]. Следовательно, для эффективного использования магния в биомедицинских целях необходимо контролировать скорость его коррозии и связанное с ней выделение водорода.

Наиболее часто в качестве легирующих элементов для магния выступают алюминий (Al), цинк (Zn), кальций (Ca), марганец (Mn), цирконий (Zr), а также редкоземельные элементы (РЗЭ), такие как иттрий (Y), неодим (Nd), гадолиний (Gd) и т.д. [14–18]. Однако, чтобы сохранить желаемые механические свойства и снизить их потенциальную токсичность, количественное содержание легирующих элементов в сплавах магния, предназначенных для биомедицинских применений, ограничено.

Одним из распространенных сплавов магния является WE43, который помимо универсального применения в промышленности для изготовления деталей вертолетов [24] и автомобилей [25] также является перспективным материалом для биомедицинских применений [26–28]. Магниевый сплав WE43, как правило, включает цирконий (0,2–0,4 мас. %) и такие редкоземельные элементы, как иттрий (3,7–4,3 мас. %), неодим (2,3–3,5 мас. %). С увеличением содержания редкоземельных металлов в сплавах магния предел их текучести монотонно возрастает. Иттрий служит упрочнителем твердого раствора, поскольку его можно вводить в значительных количествах из-за большой разницы атомных радиусов магния и иттрия [29]. Влияние редкоземельных элементов на коррозионное поведение сплавов магния неопределенное. Были описаны

тенденции, согласно которым РЗЭ увеличивают кинетику катодной реакции при небольшом снижении скорости анодной реакции [30]. Установлено, что интерметаллические фазы (ИМЧ), содержащие иттрий, могут, с одной стороны, повысить защитные свойства магниевых сплавов, а с другой — способствовать микрогальванической коррозии [31]. В целом сплав WE43 известен своей высокой коррозионной стойкостью и хорошими механическими свойствами [32].

Обработка поверхности может существенно повысить износостойкость и коррозионную стойкость подложки. Для защиты магния и его сплавов используют химические конверсионные, электрохимические и органические покрытия, анодирование, осаждение из газовой фазы [33, 34]. Одним из эффективных способов повышения коррозионной стойкости сплавов магния является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) его поверхности, которое также известно как микродуговое оксидирование [35, 36], микроплазменное оксидирование [37] и анодно-искровое осаждение [38]. ПЭО позволяет получить стабильное и твердое покрытие с высокой адгезией к подложке [39], износостойкостью и антикоррозионными свойствами, а также может значительно замедлить биodeградацию магниевых сплавов [40–42].

Целью работы являлось исследование влияния длительности и параметров ПЭО на состав и структуру покрытий, формируемых на поверхности магниевых сплавов WE43 в пирофосфатном электролите, а также на их защитные свойства в биологических средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования использовали образцы сплава WE43 с геометрическими размерами $20 \times 20 \times 5$ мм. Перед проведением плазменно-электролитического оксидирования подложки шлифовали в среде этилового спирта (96%) наждачной бумагой различной зернистости, начиная с P800 до P2000, после чего подвергали ультразвуковой очистке в 96%-м этаноле в течение 5 мин. Генератором ультразвуковых колебаний служил гомогенизатор ультразвуковой UP 200 Ht.

С целью установления номинального элементного состава сплава WE43 использовали волно-

Таблица 1. Номинальный состав сплава WE43

Содержание в сплаве, мас. %									
O	Al	Si	Y	Zr	Nd	Gd	Dy	Yb	Mg
1.7	0.02	0.1	4.9	0.7	3.0	0.4	0.3	0.07	баланс

вой рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios (PANalytical, Нидерланды). Результаты исследований представлены в табл. 1.

Плазменно-электролитическое оксидирование сплава WE43 проводили в пирофосфатном электролите, содержащем, г/дм³: Na₄P₂O₇ – 10; NaOH – 1. Процесс осуществляли в импульсном режиме при скважности импульсов 2 и частоте 2 Гц. Анодная плотность тока импульса составляла 20, 30 и 40 А/дм², а длительность обработки – 300, 450 и 600 с. Материалом катода служила нержавеющая сталь марки X18H9T.

Морфологию и элементный состав поверхности оксидированных образцов сплава WE43 изучали при помощи электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Jeol Ltd. Япония), оснащенного системой химического микроанализа JED-2201 (EDX).

Для измерения микрошероховатости поверхности полученных покрытий использовали профилометр SurfTest SJ-210 (Mitutoyo Corporation, Япония). Щупом служил алмазный наконечник радиусом 2 мкм. Измерительное усилие составляло 0.75 мН, ход траверсы – 5.6 мм, скорость измерения – 0.5 мм/с.

Фазовый состав полученных образцов устанавливали при помощи дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Материал анода – Cu (K α -1,5406 Å). Регистрация дифрактограмм проводилась в диапазоне 2 θ от 5° до 80° при шаге сканирования 0.05°/с. Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Match по положению и относительной интенсивности полученных пиков с использованием эталонной базы дифракционных данных COD (Crystallography Open Database).

Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N в

трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода. Коррозионной средой служил раствор Хэнкса (pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.10; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоиэлектрода – платиновую проволоку. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 до +500 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 0.001 В/с. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Токи коррозии рассчитывали по пересечению прямолинейных tafelевских участков катодных и анодных кривых при поляризации больше ± 50 мВ. Спектры электрохимической импедансной спектроскопии регистрировали в диапазоне частот от 10⁵ до 10^{–2} Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения ZView 3.2. Температура раствора во всех опытах составляла 37 $\pm$ 0.5°С. Измерение pH раствора после коррозионных испытаний проводили с помощью автотитратора TitroLine easy.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности образца сплава магния WE43, а в табл. 2 – данные точечного EDX анализа выделенных на рисунках областей.

Микроструктура сплава WE43 характеризуется несколькими выраженными фазами (рис. 1). Основной фазой является магний с низким процентным содержанием легирующих элементов (рис. 1а, область 1). Область вокруг основной

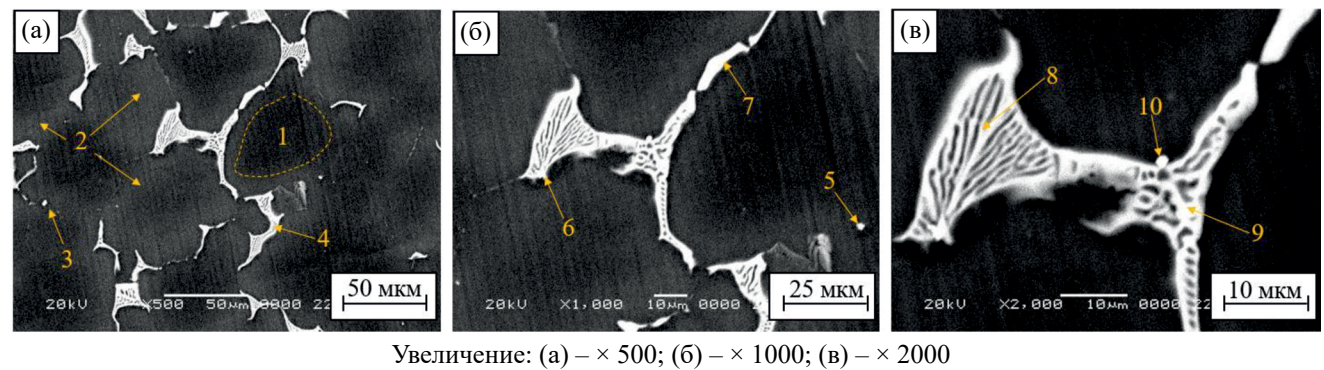


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образца сплава WE43.

Таблица 2. Данные EDX анализа поверхности образца сплава WE43 (анализируемые участки указаны на рис. 1)

Точка	Элементный состав, мас. %					
	Mg	Y	Zr	Nd	Gd	Dy
1	100.0	—	—	—	—	—
2	94.2	3.2	—	2.6	—	—
3	35.4	—	64.6	—	—	—
4	78.2	2.3	—	16.9	0.4	2.2
5	75.2	10.7	2.4	6.7	2.5	2.5
6	71.9	5.0	1.4	19.0	2.6	0.1
7	80.5	1.8	1.4	14.5	1.3	0.5
8	80.2	1.1	—	16.0	1.7	1.0
9	80.6	—	—	17.3	2.0	0.1
10	61.2	19.5	—	10.8	3.4	5.1

фазы (область 2) обогащена иттрием и неодимом (Y ≈ 3.2 мас. %; Nd ≈ 2.6 мас. %). Кроме того, на полученных СЭМ-изображениях образца наблюдаются контрастные области, которые относятся к интерметаллическим частицам (ИМЧ) (рис. 1, области 3–10). Состав ИМЧ представлен соединениями магния с редкоземельными элементами (Mg-РЗЭ), а также фазой циркония.

Для более детального изучения распределения элементов по поверхности сплава WE43 проведено элементное картирование. Карты распределения элементов по поверхности ис-

следуемого образца представлены на рис. 2. Как видно из представленных элементных карт, легирующие компоненты сплава преимущественно распределяются по всей поверхности ИМЧ. Стоит отметить, что присутствие Y наблюдается не только в ИМЧ, но и в Mg-матрице. Это вызвано относительно хорошей растворимостью иттрия в магнии [43].

Для изучения влияния величины анодной плотности тока на процесс формирования ПЭО покрытий получены соответствующие хронограммы напряжения сплава WE43 в пирофосфатном электролите (рис. 3).

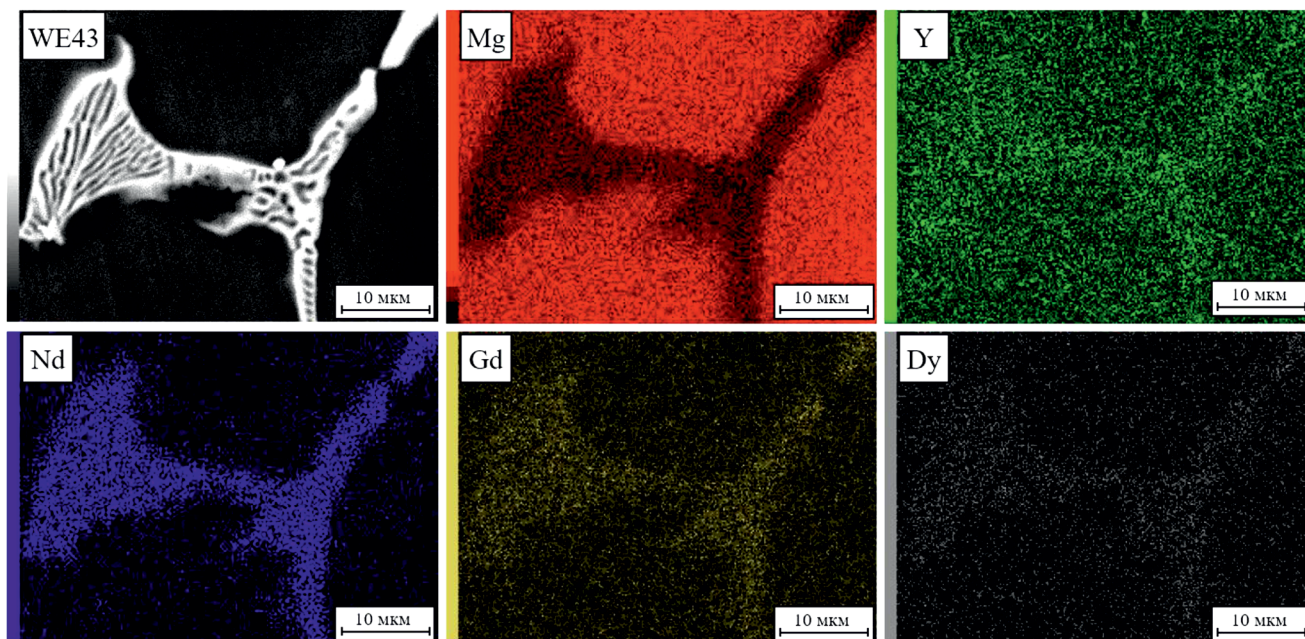


Рис. 2. СЭМ-изображение и элементные карты поверхности образца сплава WE43.

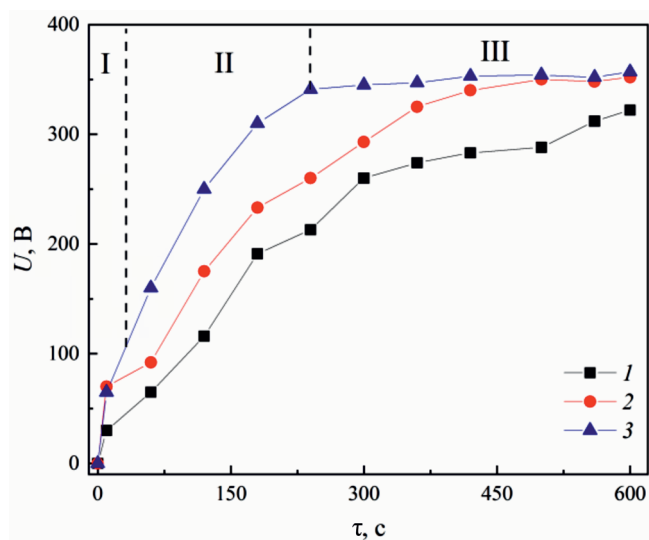


Рис. 3. Хронограммы напряжения ПЭО сплава WE43 в пиррофосфатном электролите: Плотность тока ПЭО, А/дм²: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40.

Как видно из представленных данных, независимо от приложенной плотности тока на хронограммах напряжения можно выделить характерные области, описывающие 3 этапа протекания процесса. На первом этапе наблюдается резкое увеличение напряжения, которое обусловлено образованием изолирующего слоя на поверхности анода (этап I). После 20 с ПЭО угол

наклона хронограмм существенно уменьшается, что обусловлено пробоем изолирующего слоя (этап II). Плавное увеличение напряжения во времени на этом этапе сопровождается образованием многочисленных микроискровых разрядов по всей поверхности подложки, что указывает на протекание процесса в микродуговом режиме. При дальнейшем увеличении времени электрохимической обработки устанавливается постоянное значение напряжения, при котором процесс протекает в дуговом режиме (этап III). При этом происходит образование более крупных, чем на этапе II, разрядов ярко-желтого цвета. При увеличении плотности тока ПЭО от 20 до 40 А/дм² время достижения этапа III снижается от 300 до 200 с, что обусловлено более быстрым формированием изолирующего слоя. После 450 с ПЭО хронограммы напряжения, полученные при плотностях тока 30 и 40 А/дм², накладываются друг на друга. При этом устанавливается напряжение, равное 350 В. При после 600 с ПЭО при плотности тока 20 А/дм² напряжение также стабилизируется во времени и составляет 300 В. Более низкое значение напряжения на этапе III в этом случае, вероятно, обусловлено меньшей толщиной, а также более выраженной неоднородностью структуры образующегося оксидного покрытия.

Как известно, при ПЭО магниевых сплавов размер и структура пор в сформированных покрытиях определяются характеристиками микроискровых разрядов. При ПЭО температура в разрядных каналах может достигать до 3000°C [44–46]. Образующийся при этом расплав продуктов окисления магния в момент паузы охлаждается электролитом, что приводит к его мгновенной кристаллизации и образованию пористых кратеровидных структур.

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности сплава WE43 после ПЭО. Как видно из полученных микрофотографий, поверхность образцов обладает неоднородной и микропористой структурой. При анодных плотностях тока 15 и 30 А/дм² в течение 300 с на поверхности магниевого сплава формируются структурно неоднородные покрытия.

Увеличение длительности электрохимической обработки до 450–600 с способствует получению более однородных покрытий с равномерно распределенными порами. Покрытия, полученные при плотности тока 40 А/дм², независимо от времени ПЭО обладают однородной пористой структурой. Наличие сетки микротрещин в структуре ПЭО покрытий, по-видимому, обусловлено его внутренними напряжениями, возникающими вследствие быстрой кристаллизации расплава. Повышение анодной плотности тока и длительности ПЭО приводит к увеличению интенсивности микроискровых разрядов. На рис. 5 представлены зависимости нормального распределения диаметра пор покрытий, полученных при различных параметрах ПЭО. По мере увеличения времени ПЭО от 300 до 600 с при всех исследуемых плотностях тока наблюдается увеличение диаметра

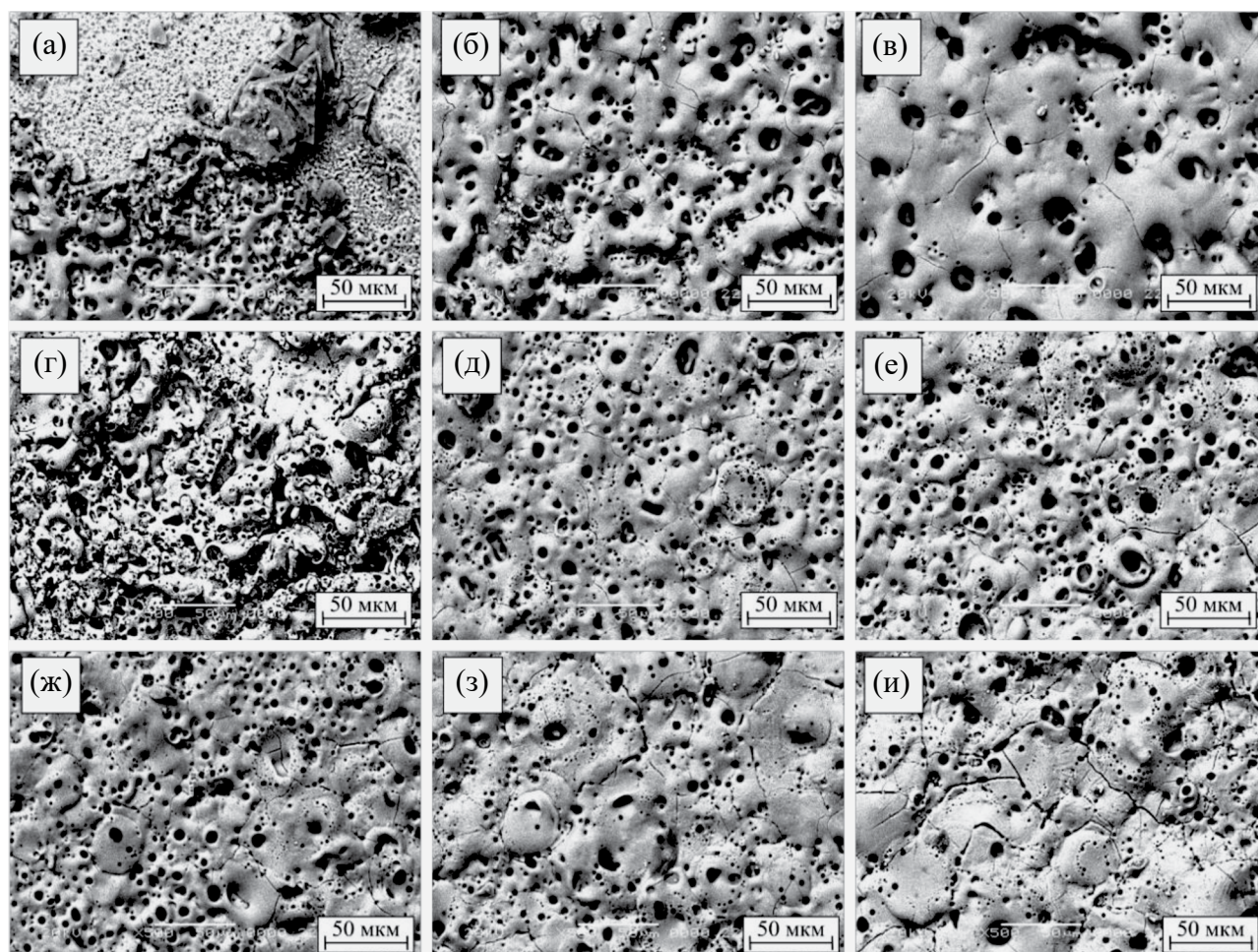


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов сплава WE43 после ПЭО: Длительность обработки, с: (а, г, ж) – 300; (б, д, з) – 450; (в, е, и) – 600. Плотность тока импульса, А/дм²: (а–в) – 20; (г–е) – 30; (ж–и) – 40.

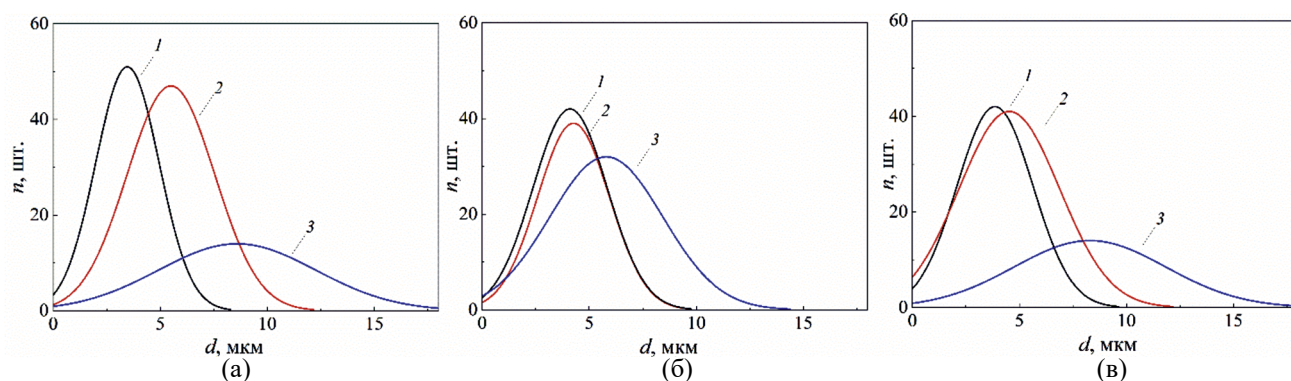


Рис. 5. Нормальное распределение диаметра пор покрытий, полученных при плотностях тока 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм²: Длительность электролиза, с: 1 – 300; 2 – 450; 3 – 600.

Таблица 3. Параметры микрошероховатости полученных покрытий

Длительность ПЭО, с	Плотность тока ПЭО, А/дм²								
	20			30			40		
	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм
300	2.1	2.6	11.6	2.5	3.1	16.6	2.2	2.7	13.9
450	2.3	2.8	13.8	1.9	2.5	13.8	2.3	2.9	15.6
600	2.5	3.1	15.7	3.1	4.0	21.4	3.1	4.0	19.9

пор и снижение их количества на единицу площади образующегося покрытия. Это обусловлено постепенным переходом микродугового режима ПЭО в дуговой. В дуговом режиме происходит более сильный разогрев расплава в разрядных каналах и, как следствие, образование пор большего диаметра. Кроме того, при более высоких температурах расплавленные продукты окисления магния могут заполнять (“запечатывать”) поры, что сопровождается снижением пористости покрытий.

В табл. 3 представлены данные микрошероховатости полученных анодно-оксидных покрытий, где R_a – среднее арифметическое отклонение профиля, мкм; R_q – среднее квадратичное отклонение профиля, мкм; R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам, мкм.

Как видно из данных табл. 3, для всех исследуемых образцов увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 450 с не приводит к существенному изменению микрошероховатости покрытий. Дальнейшее увеличение времени электрохимической обработки до 600 с способствует форми-

рованию покрытий с выраженной микрошероховатостью, что, как указано выше, обусловлено изменением режима ПЭО.

В табл. 4 представлены результаты элементного анализа поверхности образцов после ПЭО. Согласно полученным данным, поверхность образцов преимущественно состоит из Mg, O и P. Это, вероятно, свидетельствует о формировании анодно-оксидного покрытия, включающего оксиды и фосфаты магния. Как видно из табл. 3, в состав ПЭО покрытий входит незначительное количество легирующих добавок: Y (до 4.5 мас. %), Nd (до 1.4 мас. %), Gd (до 0.1 мас. %), Dy (до 0.1 мас. %).

На рис. 6 представлено СЭМ-изображение поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО покрытием. Необходимо отметить, что входящие в структуру сплава WE43 ИМЧ участвуют в формировании ПЭО покрытия, образуя обогащенные РЗЭ области (табл. 5). Элементные карты поперечного шлифа анодированного образца (рис. 7) указывают, что соединения легирующих РЗЭ сегрегируются в отдельных областях покры-

Таблица 4. Элементный состав ПЭО покрытий (область сканирования 100 × 100 мкм)

Параметры ПЭО		Содержание, мас. %						
		Mg	O	P	Nd	Y	Gd	Dy
20	300	41.8	40.5	14.2	0.7	2.7	0.1	—
	450	42.6	38.7	13.5	0.8	4.2	0.1	0.1
	600	44.0	38.1	13.7	1.4	2.8	—	—
30	300	41.4	43.8	11.9	0.5	2.3	0.1	—
	450	44.4	37.2	13.4	1.2	3.8	—	—
	600	45.2	37.6	12.5	0.3	4.3	—	0.1
40	300	40.2	42.2	13.3	0.5	3.7	0.1	—
	450	41.4	42.1	11.2	0.9	4.3	0.1	—
	600	45.3	33.5	15.5	1.1	4.5	0.1	—

Таблица 5. Данные EDX анализа поверхности образца сплава WE43 (анализируемые участки указаны на рис. 6)

Точка	Элементный состав, мас. %							
	Mg	O	P	Y	Zr	Nd	Gd	Dy
1	48.7	42.6	8.7	—	—	—	—	—
2	48.9	35.2	4.0	2.8	—	7.7	0.6	0.8
3	84.6	—	—	—	—	13.2	2.2	—
4	46.6	—	—	5.0	31.7	14.4	1.9	0.4
5	78.7	—	—	3.6	—	16.2	1.5	—
6	96.7	—	—	—	—	3.3	—	—
7	84.0	—	—	3.6	—	11.1	1.3	—

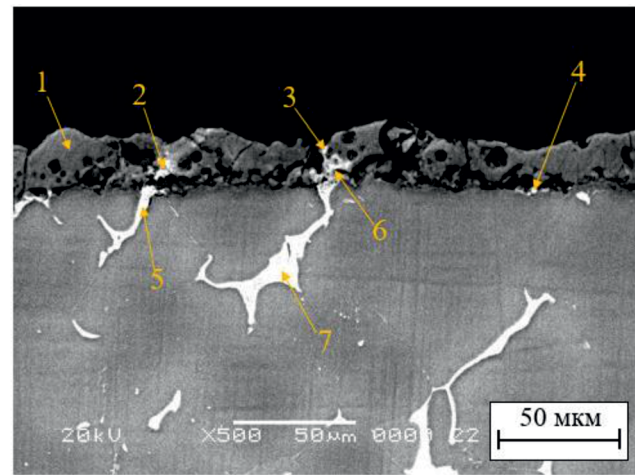


Рис. 6. СЭМ-изображение поперечного шлифа образца сплава WE43 после ПЭО.

тия. Это, вероятно, вызвано быстрой кристаллизацией расплава в областях ИМЧ, приводящей к возникновению химически неоднородного по толщине покрытия.

С целью установления толщины образующихся покрытий получены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов WE43 после ПЭО при различных токовых нагрузках (рис. 8). Из полученных микрофотографий следует, что сформированные покрытия состоят из тонкого плотного внутреннего слоя (от 1 до 3 мкм) и толстого пористого внешнего слоя (от 10 до 22 мкм). По мере увеличения длительности ПЭО от 300 до 600 с при плотности тока 20 А/дм² наблюдается рост средней толщины формируемых покрытий от 11 до 25 мкм (рис. 8(а–в)). При длительности ПЭО 300 с увеличение плотности тока от

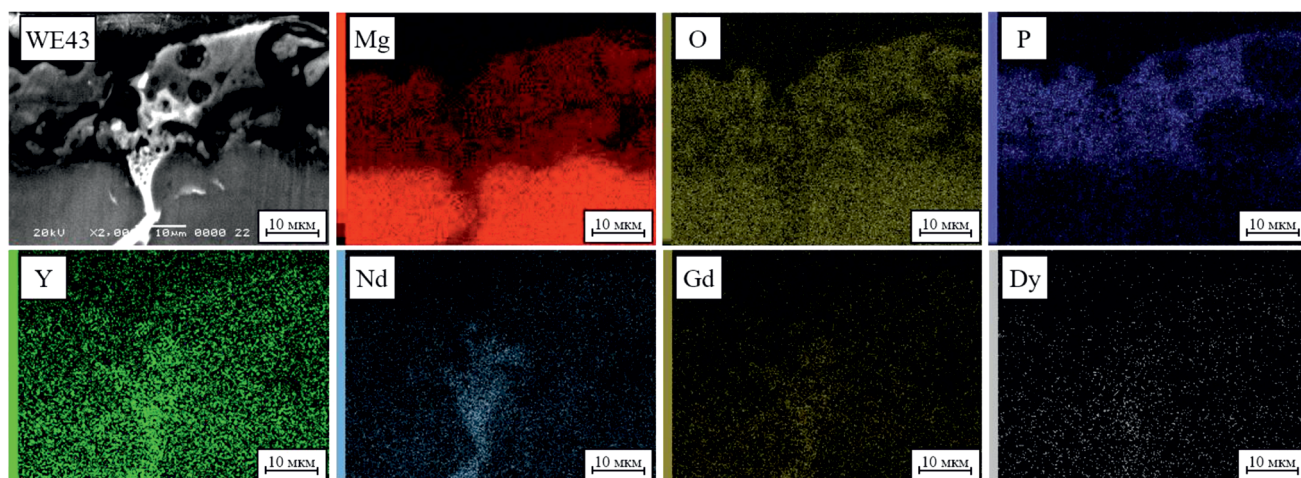


Рис. 7. СЭМ-изображение и элементные карты поперечного шлифа образца сплава WE43 после ПЭО.

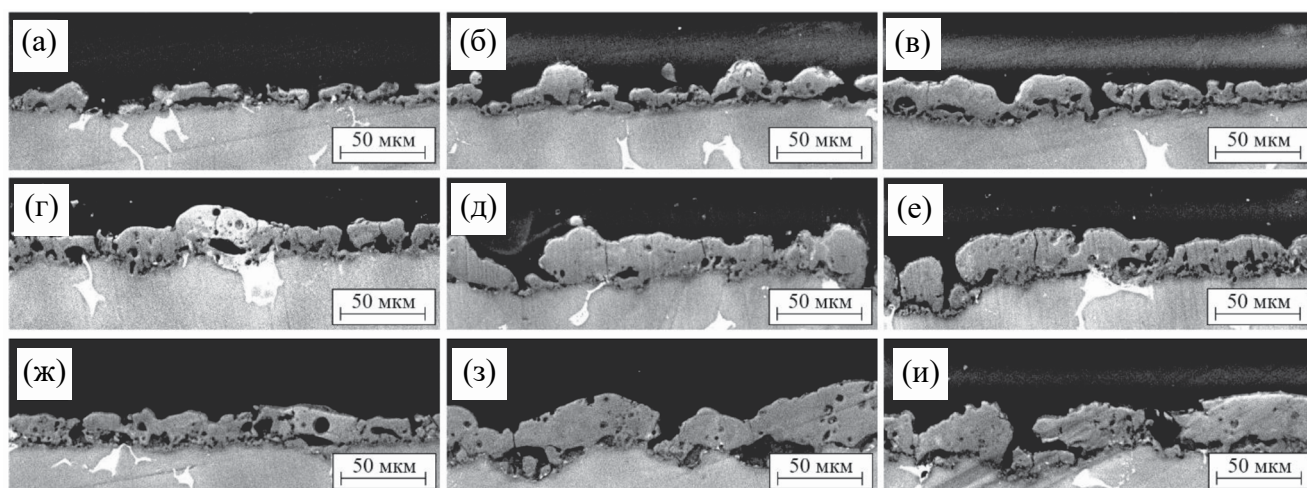


Рис. 8. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов сплава WE43 после ПЭО: Длительность обработки, с: (а, г, ж) – 300; (б, д, з) – 450; (в, е, и) – 600. Плотность тока импульса, А/дм²: (а–в) – 20; (г–е) – 30; (ж–и) – 40.

20 до 40 А/дм² способствует утолщению покрытий практически в два раза (рис. 8(г–е)). Однако более длительная электролитно-плазменная обработка при плотностях тока 30 и 40 А/дм² не приводит к существенному изменению толщины образующихся покрытий (рис. 8(е, и)). Это обусловлено тем, что процесс ПЭО начинает протекать в дуговом режиме, при котором возможно частичное разрушение покрытия.

Покрытия, полученные при длительности ПЭО 600 с и плотности тока 40 А/дм², характеризуются крупными сквозными порами (рис. 8и), наличие которых обусловлено образованием более интенсивных одиночных разрядов. Наи-

более однородные покрытия формируются при плотности тока 30 А/дм² и длительности ПЭО 450 и 600 с (рис. 8(д, з)).

С целью установления влияния параметров ПЭО сплава WE43 на фазовый состав формируемых покрытий использовали метод РФА (рис. 9).

На дифрактограммах образцов сплава WE43 после ПЭО присутствуют выраженные рефлексы, характерные для MgO, Mg₃(PO₄)₂, а также Mg₂P₂O₇.

В табл. 6 представлен фазовый состав полученных покрытий в зависимости от плотности тока и продолжительности ПЭО.

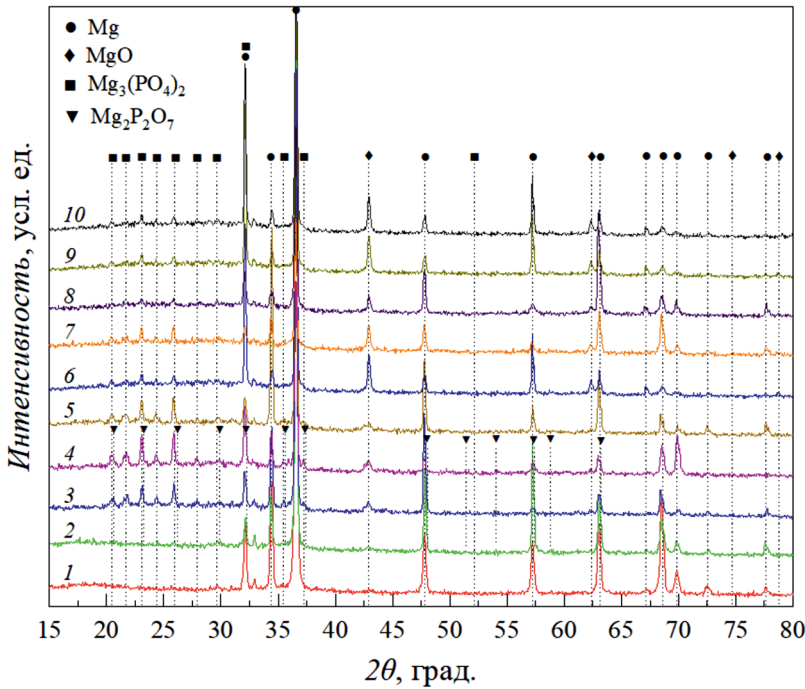
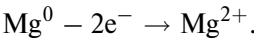


Рис. 9. Дифрактограммы сплава WE43 до (1) и после ПЭО (2–10): Плотность тока ПЭО, А/дм²: 2, 3, 4 – 20; 5, 6, 7 – 30; 8, 9, 10 – 40. Длительность ПЭО, с: 2, 5, 8 – 300; 3, 6, 9 – 450; 4, 7, 10 – 600.

Таблица 6. Фазовый состав полученных покрытий

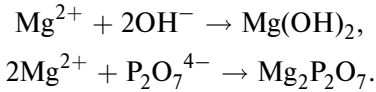
Параметры ПЭО		Содержание, %		
		MgO	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Mg ₂ P ₂ O ₇
Плотность тока, А/дм²	Длительность, с			
20	300	1.4	84.2	14.4
	450	11.1	88.9	—
	600	9.6	90.4	—
30	300	2.5	35.1	62.4
	450	32.5	67.5	—
	600	40.3	59.7	—
40	300	42.2	46.8	11.0
	450	36.7	63.3	—
	600	64.8	35.2	—

Механизм формирования анодно-оксидного покрытия в процессе ПЭО можно представить следующим образом. На I стадии ПЭО происходит электрохимическое растворение магния:

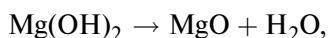


Ионы магния(II) взаимодействуют с гидроксид- и пирогосфат-ионами, что приводит к формированию на поверхности анода барьерно-

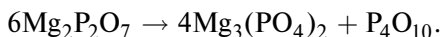
го слоя, включающего малорастворимые соединения магния:



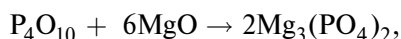
Наличие барьерного слоя на поверхности сплава WE43 приводит к образованию высокотемпературных разрядов, способствующих термической дегидратации гидроксида магния:



а также разложению пирофосфата магния с образованием в качестве промежуточного продукта оксида фосфора(V):



Полученный при дегидратации оксид магния реагирует с оксидом фосфора(V) и пирофосфатом магния с образованием ортофосфата:



Согласно представленным данным (рис. 9, табл. 6), $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ образуется в покрытиях, полученных при длительности ПЭО 300 с. Увеличение продолжительности оксидирования способствует росту напряжения и температуры в разрядных каналах, что, в свою очередь, приводит к полному превращению пирофосфата в ортофосфат. Поэтому фазовый состав покрытий, образующихся после 450 с ПЭО, представлен MgO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Отсутствие рефлексов, соответствующих оксидам либо фосфатам РЗЭ, вероятно, обусловлено их низким содержанием в составе покрытия.

По мере роста плотности тока от 20 до 40 А/дм² содержание MgO в составе покрытий при продолжительности ПЭО 300 с увеличивается от 1.4 до 42.2%, 450 с — от 11.1 до 36.7% и 600 с — от 9.6 до 64.8%. Соответствующее снижение количества $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в формируемых покрытиях указывает на тот факт, что процесс его образова-

ния лимитируется стадией диффузии пирофосфат-ионов к поверхности электрода.

На рис. 10 представлены поляризационные кривые исходного сплава WE43 и образцов после ПЭО, снятые в растворе Хэнкса. Как видно из полученных зависимостей, ПЭО способствует смещению стационарного потенциала образцов в более электроотрицательную область. На анодных ветвях ПК образцов после ПЭО присутствуют две характерные области, которые различаются угловыми коэффициентами, что указывает на изменение механизма анодного процесса при увеличении поляризации электрода. Излом на анодной ветви ПК характеризует потенциал пробоя, величина которого для полученных при плотностях тока ПЭО 20 и 30 А/дм² образцов возрастает, а для полученных при 40 А/дм² — уменьшается при увеличении времени оксидирования. Выявленные закономерности обусловлены различной толщиной и структурными особенностями формируемых покрытий.

Как видно из полученных зависимостей, по сравнению с исходным образцом сплава WE43 образцы после ПЭО характеризуются более низкими значениями скоростей анодных и катодных процессов, протекающих в растворе Хэнкса. Вне зависимости от плотности тока и длительности ПЭО катодные ветви ПК образцов практически накладываются друг на друга. Это указывает на то, что механизм катодных процессов не меняется при изменении условий получения покрытий. Для получения более детальной информации

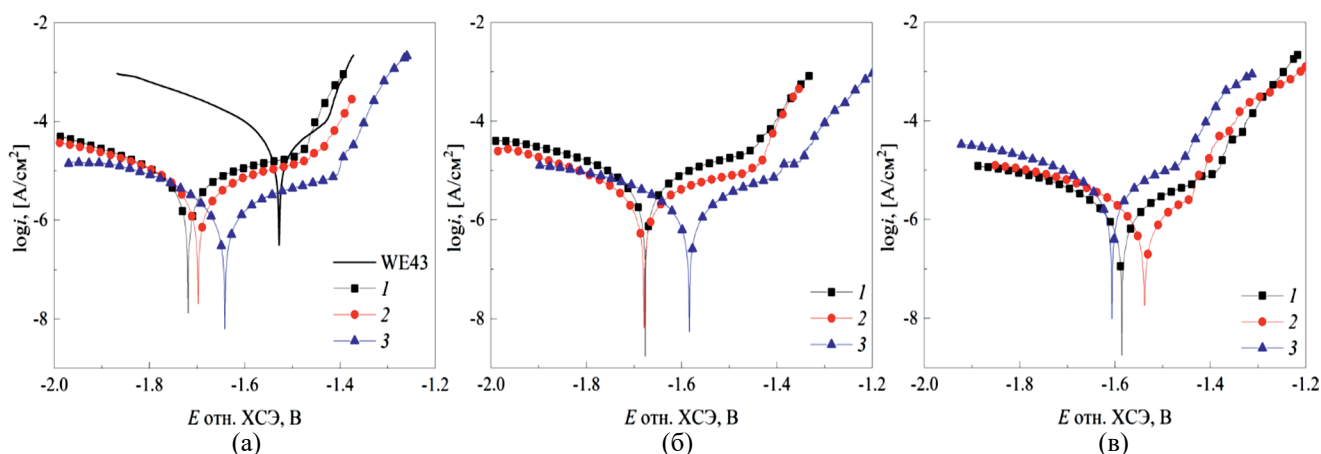


Рис. 10. Поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе Хэнкса, полученных при плотностях тока ПЭО 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм². Длительность электролиза, с: 1 — 300; 2 — 450; 3 — 600.

Таблица 7. Электрохимические параметры коррозии

Параметры ПЭО		a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$ 10^{-6} , А/см ²
i , А/дм ²	t , с	–0.85	0.15	–2.43	–0.21	–1.50	33.2
20	300	1.56	0.65	–3.43	–0.34	–1.72	8.14
	450	0.82	0.48	–3.49	–0.35	–1.68	5.51
	600	0.60	0.39	–3.05	–0.25	–1.64	2.94
30	300	0.42	0.41	–3.44	–0.34	–1.67	6.78
	450	0.70	0.43	–3.08	–0.26	–1.68	2.16
	600	0.17	0.31	–3.93	–0.42	–1.56	2.39
40	300	–0.03	0.27	–3.18	–0.28	–1.58	1.60
	450	–0.39	0.19	–2.87	–0.23	–1.52	1.05
	600	–0.16	0.27	–2.99	–0.26	–1.60	3.82

о кинетике протекания коррозионных процессов в растворе Хэнкса рассчитаны электрохимические параметры коррозии полученных образцов путем экстраполяции тафелевских участков ПК (линейных областей) (табл. 7).

Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 в растворе Хэнкса составляет $33.2 \cdot 10^{-6}$ А/см². ПЭО сплава WE43 способствуют уменьшению скорости его коррозии в 4.1–31.6 раза, что обусловлено образованием структурированного покрытия, ограничивающего контакт металла подложки с электролитом. Более высокие значения коэффициентов b_a и b_k образцов после ПЭО указывают на увеличение поляризуемости катодного и анодного процессов. Как видно из представленных данных, скорость коррозии полученных образцов зависит от длительности и величины плотности тока ПЭО. Увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к снижению скорости коррозии полученных при плотности тока 20 А/дм² образцов в ≈ 2.8 раза. В то же время для образцов, полученных при плотностях тока 30 и 40 А/дм², наблюдается экстремальная зависимость скорости коррозии от продолжительности ПЭО. Минимальная скорость коррозии наблюдается для образцов после 450 с электролитно-плазменной обработки, что, вероятно, вызвано структурными особенностями сформированного покрытия.

На рис. 11 представлены спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста исследуемых образцов

в растворе Хэнкса. На полученных годографах импеданса в области высоких и низких частот можно выделить 2 емкостные полуокружности. Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через наружный высокопористый слой покрытия. Полуокружность в области низких частот отражает релаксационные процессы массопереноса во внутреннем слое оксида, а также сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. На спектрах импеданса образцов, полученных в течение 600 с ПЭО при плотностях тока 20 и 40 А/дм² и после 450 с ПЭО при плотности тока 40 А/дм², в области низких частот также присутствует индукционная составляющая, описывающая процессы адсорбции/десорбции ионизированных интермедиатов коррозии магниевой подложки [2].

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на вставке рис. 11а. В предложенной схеме: R_s – сопротивление электролита; R_1 – сопротивление поверхностного слоя; CPE_1 – емкостной отклик поверхностного слоя; R_2 – сопротивление переносу заряда во внутреннем слое; CPE_2 – емкостной отклик двойного электрического слоя. В табл. 8 представлены параметры подбора эквивалентной схемы импеданса. При подборе параметров эквивалентной схемы индукционные процессы не учитывали ввиду их малой составляющей и невозможности подбора параметров индукцион-

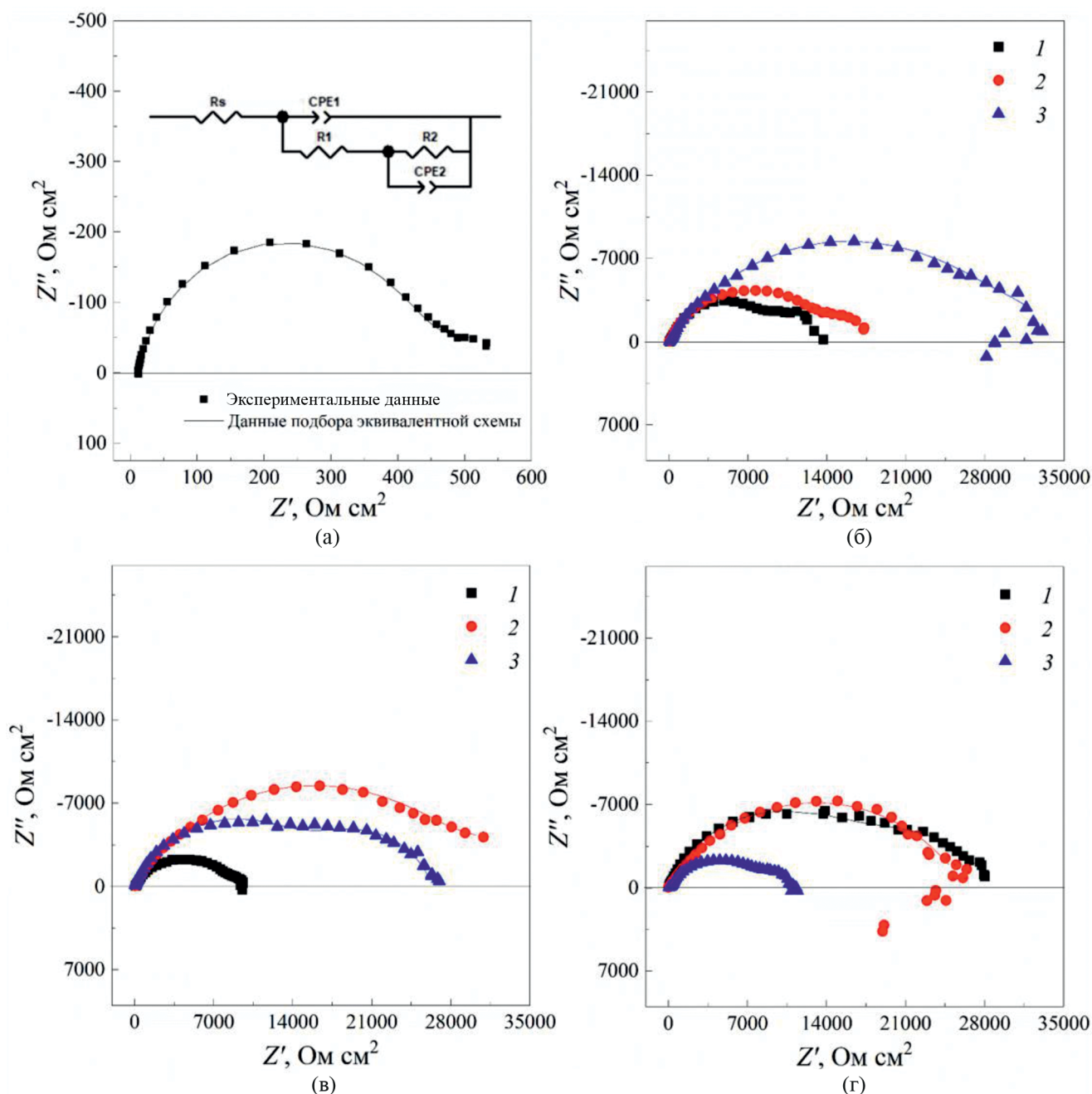


Рис. 11. Спектры импеданса сплава WE43 (а) и образцов сплава WE43 после ПЭО (б–г) в растворе Хэнкса: Длительность электролиза. с: 1 – 300; 2 – 450; 3 – 600. Плотность тока импульса ПЭО, A/dm^2 : (б) – 20; (в) – 30; (г) – 40.

ной катушки с достаточной точностью. Так как формируемое покрытие характеризуется выраженной шероховатостью, использовали элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого может быть выражен формулой [47]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 \cdot (jw)^n},$$

где Y_0 – элемент постоянной фазы, j – мнимое число, w – угловая частота, n – математический фактор. Значения математического фактора находятся в диапазоне от 0 (соответствует идеальному резистору) до +1 (соответствует конденсатору). Значение фактора n , превышающее 0.7, свидетельствует о сильном влиянии шероховатости поверхности на емкостный отклик.

Таблица 8. Параметры подбора эквивалентной схемы

Параметры ПЭО		R_s , Ом см ²	R_p , Ом см ²	CPE1, Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	CPE2, Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_2
i , А/дм ²	t , с							
20	300	66	9795	$5.75 \cdot 10^{-6}$	0.76	3355	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.92
	450	34	15467	$3.06 \cdot 10^{-6}$	0.65	2447	$2.23 \cdot 10^{-4}$	0.98
	600	40	31620	$2.82 \cdot 10^{-6}$	0.62	2920	$2.96 \cdot 10^{-4}$	0.80
30	300	54	8977	$5.03 \cdot 10^{-6}$	0.62	802.7	$1.04 \cdot 10^{-3}$	0.90
	450	44	31649	$2.76 \cdot 10^{-6}$	0.63	3666	$2.35 \cdot 10^{-4}$	0.95
	600	48	17080	$4.32 \cdot 10^{-7}$	0.73	9286	$8.53 \cdot 10^{-6}$	0.80
40	300	71	18000	$4.52 \cdot 10^{-7}$	0.75	10742	$1.28 \cdot 10^{-5}$	0.66
	450	50	20526	$3.37 \cdot 10^{-6}$	0.63	5823	$3.39 \cdot 10^{-7}$	0.94
	600	45	8736	$6.20 \cdot 10^{-6}$	0.65	2211	$3.33 \cdot 10^{-4}$	0.85

Результаты подбора спектров импеданса согласно предложенной эквивалентной схеме представлены на рис. 11(б–г) сплошными линиями.

Увеличение длительности ПЭО от 300 до 600 с при плотности тока 20 А/дм² приводит к росту поляризационного сопротивления поверхности. Это указывает на возрастание защитных свойств формируемых покрытий и обусловлено увеличением их толщины. ПЭО образцов при плотностях тока 30 и 40 А/дм² приводит к обратной зависимости: при увеличении продолжительности ПЭО наблюдается уменьшение R_p . Как указано выше, это обусловлено тем, что при высоких плотностях тока могут образовываться покрытия со сквозными порами, наличие которых приводит к снижению защитных свойств поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение элементного и фазового состава показало, что основной фазой сплава WE43 является магний с низким содержанием легирующих элементов, а включенной – интерметаллические частицы (ИМЧ), состав которых представлен соединениями магния с редкоземельными элементами Mg-РЗЭ (РЗЭ – Y, Nd, Gd, Dy), а также фазой циркония.

Независимо от приложенной плотности тока импульса ПЭО сплава WE43 протекает в 3 этапа: образование изолирующего слоя на поверх-

ности анода, приводящее к резкому увеличению напряжения; пробой изолирующего слоя, сопровождающийся плавным увеличением напряжения и образованием многочисленных микроискровых разрядов по всей поверхности электрода (микродуговой режим ПЭО); стабилизация напряжения, образование крупных одиночных разрядов (дуговой режим ПЭО).

ПЭО покрытия состоят из тонкого плотного внутреннего слоя (от 1 до 3 мкм) и толстого пористого внешнего слоя (от 10 до 22 мкм). При протекании ПЭО в микродуговом режиме увеличение плотности тока импульса и длительности процесса приводит к росту толщины формируемых покрытий. Повышение анодной плотности тока и длительности ПЭО сопровождается увеличением интенсивности микроискровых разрядов и постепенным переходом микродугового режима ПЭО в дуговой. Это приводит к увеличению диаметра пор и снижению их количества на единицу площади образующегося покрытия. Наиболее однородные покрытия формируются при плотности тока 30 А/дм² и длительности ПЭО 450 и 600 с.

ПЭО в течение 300 с позволяет получить покрытия, содержащие 11.0–62.4% Mg₂P₂O₇. Увеличение продолжительности электролитно-плазменной обработки способствует росту напряжения и температуры в разрядных каналах и приводит к полному превращению пирофосфата в ортофосфат. В результате формируют-

ся покрытия, включающие MgO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, а также незначительное количество легирующих добавок: Y (до 4.5 мас. %), Nd (до 1.4 мас. %), Gd (до 0.1 мас. %), Dy (до 0.1 мас. %), которые образуют в составе покрытия обогащенные РЗЭ области.

Механизм образования ПЭО покрытия на сплаве магния WE43 включает стадии электрохимического окисления магния до ионов Mg^{2+} ; формирования на поверхности анода барьерного слоя на основе малорастворимых гидроксида и пирофосфата магния; их термическое разложение, сопровождающееся взаимодействием полученных продуктов с образованием ортофосфата магния. Увеличение плотности тока от 20 до 40 А/дм² приводит к снижению содержания $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в составе формируемых покрытий. Это указывает на тот факт, что процесс образования ортофосфата лимитируется стадией диффузии пирофосфат-ионов к поверхности электрода.

Поляризационные исследования в растворе Хэнкса показали, что ПЭО сплава WE43 способствуют уменьшению скорости его коррозии в 4.1–31.6 раза по сравнению с исходным образом, что обусловлено образованием структурированного покрытия, ограничивающего контакт металла подложки с электролитом. Минимальная скорость коррозии наблюдается для образцов после 450 с электролитно-плазменной обработки, что, вероятно, вызвано структурными особенностями сформированного покрытия.

Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии, при плотности тока импульса 20 А/дм² увеличение длительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к росту поляризационного сопротивления поверхности, что указывает на возрастание защитных свойств полученных покрытий и обусловлено увеличением их толщины. При плотностях тока импульса 30 и 40 А/дм² увеличение продолжительности ПЭО приводит к формированию покрытий со сквозными порами, что сопровождается снижением их защитных свойств и, как следствие, снижением величины R_p поверхности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ “Механика, металлургия, диагностика в машиностроении” 2021–2023 гг., подпрограмма “Гальванотехника”, задание 4.08: “Получение имплантационных материалов на основе сплавов титана и биоразлагаемых сплавов магния с улучшенными антикоррозионными и биоцидными свойствами” № гос. регистрации 20212333.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q., Thouas G.A.* // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. V. 87. P. 1–57.
2. *Geetha M., Singh A.K., Asokamani R. et al.* // Progress in Materials Science. 2009. V. 54. № 3. P. 397–425.
3. *Zimmerli W.* // Journal of Internal Medicine. 2014. V. 276. № 2. P. 111–119.
4. *Xiong M., Bao Y., Yang X.Z. et al.* // Advanced Drug Delivery Reviews. 2014. Vol. 78. P. 63–76.
5. *Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 11. P. 2331–2339.
6. *Simchi A., Tamjid E., Pishbin F. et al.* // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011. V. 7. № 1. P. 22–39.
7. *GonzaLez-Carrasco J.L.* // Bone Repair Biomaterials. 2009. P. 154–193.
8. *Heise S., Hohlinger M., Torres Y. et al.* // Electrochimica Acta. 2017. V. 232. P. 456–464.
9. *Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J. et al.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 9. P. 1728–1734.
10. *Haynes W.M.* Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 1942. 488 с.
11. *Atrens A., Johnston S., Shi Z. et al.* // Scripta Materialia. 2018. V. 154. P. 92–100.
12. *Witte F., Kaese V., Haferkamp H. et al.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 17. P. 3557–3563.
13. *Li X., Liu X., Wu S. et al.* // Acta Biomaterialia. 2016. V. 45. P. 2–30.
14. *Zeng R., Dietzel W., Witte F. et al.* // Advanced Engineering Materials. 2008. V. 10. № 8. P. 3–14.
15. *Hagihara K., Shakudo S., Fujii K. et al.* // Materials Science and Engineering: C. 2014. V. 44. P. 285–292.
16. *Chen D., He Y., Tao H. et al.* // International Journal of Molecular Medicine. 2011. V. 28. № 3. P. 343–348.

17. Chou D. T., Hong D., Saha P. et al. // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. № 10. P. 8518–8533.
18. Ding Y., Wen C., Hodgson P. // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. V. 2. № 14. P. 1912–1933.
19. Phuong N., Lee K., Chang D. et al. // *Metals and Materials International*. 2013. V. 19. № 2. P. 273–281.
20. Chen X. B., Birbilis N., Abbott T. B. // *Corrosion*. 2011. V. 67. № 3. P. 1–16.
21. Liu B., Zhang X., Xiao G. Y. et al. // *Materials Science and Engineering: C*. 2015. V. 47. P. 97–104.
22. Kouisni L., Azzi M., Zertoubi M. et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 185. № 1. P. 58–67.
23. Gupta R. K., Mensah-Darkwa K., Kumar D. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30. № 1. P. 47–53.
24. Blawert C., Dietzel W., Ghali E. et al. // *Advanced Engineering Materials*. 2006. V. 6. № 8. P. 511–533.
25. Turowska A., Adamiec J. // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. V. 60. № 4. P. 2695–2701.
26. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A. R. // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. № 7. P. 2442–2455.
27. Ezechieli M., Ettinger M., Konig C. et al. // *Knee Surgery, Sports Traumatology, Arthroscopy*. 2016. V. 24. № 12. P. 3976–3981.
28. Dvorsky D., Kubasek J., Vojtech D. // *Solid State Phenomena*. 2017. V. 270. P. 205–211.
29. Jin W., Wu G., Feng H. et al. // *Corrosion Science*. 2015. V. 94. P. 142–155.
30. Birbilis N., Cavanaugh M., Sudholz A. D. et al. // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. № 1. P. 168–176.
31. Liu M., Schmutz P., Uggowitzer P. et al. // *Corrosion Science*. 2010. V. 52. № 11. P. 3687–3701.
32. Kubasek J., Dvorsky D., Cavojsky M. et al. // *Kovove Materialy*. 2019. V. 57. № 3. P. 159–165.
33. Huo H., Li Y., Wang F. // *Corrosion Science*. 2004. V. 46. № 6. P. 1467–1477.
34. Galio A., Lamaka S., Zheludkevich M. et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204. № 9–10. P. 1479–1486.
35. Li Q., Liang J. // *Modern Surface Engineering Treatments*. 2013. V. 4. P. 75–99.
36. Song X., Lu J., Yin X. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. V. 1. № 4. P. 318–322.
37. Rudnev V. S., Boguta D. L., Yarovaya T. P. et al. // *Protection of Metals*. 1999. V. 35. № 5. P. 473–476.
38. Tran B., Brown S. D., Wirtz G. P. // *American Ceramic Society Bulletin*. 1977. V. 56. P. 563–566.
39. Malayoglu U., Tekin K. C., Shrestha S. // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 205. № 6. P. 1793–1798.
40. Kazanski B., Kossenko A., Zinigrad M. et al. // *Applied Surface Science*. 2013. V. 287. P. 461–466.
41. Cao F., Lin L., Zhang Z. et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. V. 18. № 2. P. 240–247.
42. Blawert C., Sah S. P., Scharnagl N. et al. // *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications*. 2015. V. 2. P. 193–234.
43. Liu X., Shan D., Song Y. T. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. V. 5. № 1. P. 26–34.
44. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. V. 10. № 9. P. 2354–2383.
45. Acquesta A., Russo P., Monetta T. // *Crystals*. 2023. V. 13. № 3. P. 510.
46. Hussein R., Northwood D., Nie X. // *Materials Sciences and Applications*. 2014. V. 5. № 3. P. 124–139.
47. Osipenko M., Kasach A., Adamiec J. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023. № 0123456789.