

УДК 669.721.5

А.В. Поспелов, А.А. Касач, А.Р. Цыганов, И.И. Курило

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ WE43

***Аннотация.** Методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на сплаве магния WE43 получены фосфатсодержащие защитные покрытия. Показано, что увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к уменьшению количества пор на поверхности образующихся покрытий и к увеличению их диаметра. Максимальным защитным эффектом в биологических средах обладают покрытия, сформированные в течение 450 с ПЭО.*

A.V. Pospelov, A.A. Kasach, A.R. Tsyganov, I.I. Kurilo

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHOSPHATE-CONTAINING PROTECTIVE COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY WE43

***Abstract.** Phosphate-containing protective coatings were obtained by plasma-electrolytic oxidation (PEO) on magnesium alloy WE43. It is shown that an increase in the PEO duration from 300 to 600 s leads to a decrease in the number of pores on the surface of the resulting coatings and to an increase in their diameter. Coatings formed within 450 s of PEO have the maximum protective effect in biological media.*

В связи с частыми возрастными, спортивными, травматическими, воспалительными повреждениями и дефектами опорно-двигательного аппарата потребность в материалах для ортопедических имплантатов значительно растет [1]. В настоящее время для облегчения заживления скелетно-мышечных травм в качестве ортопедических материалов используются имплантаты, изготовленные из нержавеющей стали и титана. Однако использование данного рода имплантатов имеет ряд ограничений, включающих в себя «защиту от стресса», вызванную различием механических свойств имплантата и кости [2], а также необходимость повторной инвазивной операции по их удалению, которая создает дополнительную нагрузку и увеличивает риск воспалительной реакции организма пациента [3]. На сегодняшний день в качестве новых перспективных материалов для ортопедии рассматриваются различные биополимеры, характеризующиеся схожими свойствами с мягкими тканями человека и хорошей

диагностической визуализацией для оценки заживления [4]. Однако недостаточная механическая прочность биополимеров ограничивает их использование в качестве конструкции, самостоятельно несущей нагрузку. По этой причине разработка новых ортопедических имплантатов с улучшенными биологическими, механическими и физико-химическими свойствами для использования в качестве костных заменителей, фиксаторов и стабилизирующих устройств является актуальной задачей.

Из-за схожести значений модуля Юнга кортикальной кости человека и сплавов магния последние являются отличным выбором для изготовления имплантационных материалов и позволяют устранить ограничения, связанные с использованием для этих целей нержавеющей стали и титана. Однако слишком быстрая коррозия сплавов магния в биологических средах может вызвать локальное подщелачивание в области операции и сопровождается выделением значительных количеств водорода [5], что, в свою очередь, может приводить к его накоплению под кожей пациента. Кроме того, коррозия сплавов магния напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока естественное состояние кости не восстановится.

Модификация сплавов магния и формирование на их поверхности защитных покрытий значительно замедляет начало биодеградации. Одним из эффективных способов повышения коррозионной стойкости сплавов магния в биологических средах является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО).

Цель работы – формирование на сплаве магния WE43 методом плазменно-электролитического оксидирования фосфатсодержащих покрытий, исследование их структуры, элементного состава и коррозионной устойчивости в биологических средах.

Для исследований использовались образцы сплава магния WE43 размером 20×20 мм и толщиной 5 мм, которые предварительно шлифовали наждачной бумагой зернистостью P500–P800, а затем обезжиривали в среде этанола при наложении ультразвукового поля.

Процесс ПЭО сплава WE43 проводили в электролите, содержащем 10 г/дм³ Na₄P₂O₇ и 1 г/дм³ NaOH. Электролиз проводили в импульсном режиме при скважности 2 и анодной плотности импульса тока 40 А/дм². Длительность импульса тока и паузы составляла 250 мс. Продолжительность электрохимической обработки – 300; 450 и 600 секунд при температуре 20±2 °С.

Морфологию поверхности исследуемых образцов сплава магния до и после процесса ПЭО изучали методом сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ). Элементный анализ проводили методом энергодисперсионного анализа (EDX) на электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Jeol Ltd.), оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа JED-2201 (Jeol Ltd., Япония).

Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода в растворе Хэнка (pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.1; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35. 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 мВ до +500 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 0.001 В/с. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Температура коррозионной среды во всех опытах составляла 37±0.5°C. Измерение pH раствора Хэнка до и после коррозионных испытаний проводили с помощью автотитратора TitroLine easy.

В результате проведенных исследований установлено, что ПЭО в пирофосфатном электролите приводит к формированию на поверхности сплава WE43 плотных пористых покрытий. Увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к уменьшению количества пор на поверхности формируемых покрытий и к увеличению их диаметра.

СЭМ изображения поверхности сплава WE43 после ПЭО представлены на рис.1.

В таблице 1 представлен элементный состав сплава WE43 и полученных на его поверхности ПЭО-покрытий.

Таблица 1 – Данные EDX анализа поверхности исследуемых образцов (область сканирования 500×500 мкм)

Образец	Элементный состав, мас.%							
	Mg	Y	Nd	Zr	Gd	Dy	P	O
WE43	90.9	4.9	2.8	0.7	0.4	0.3	–	–
WE43 + ПЭО 300 с	40.1	3.7	0.5	0.1	0.1	–	13.3	42.2
WE43 + ПЭО 450 с	41.3	4.3	0.9	–	0.1	0.1	11.2	42.1
WE43 + ПЭО 600 с	45.1	4.5	1.1	0.1	0.1	0.1	15.5	33.5

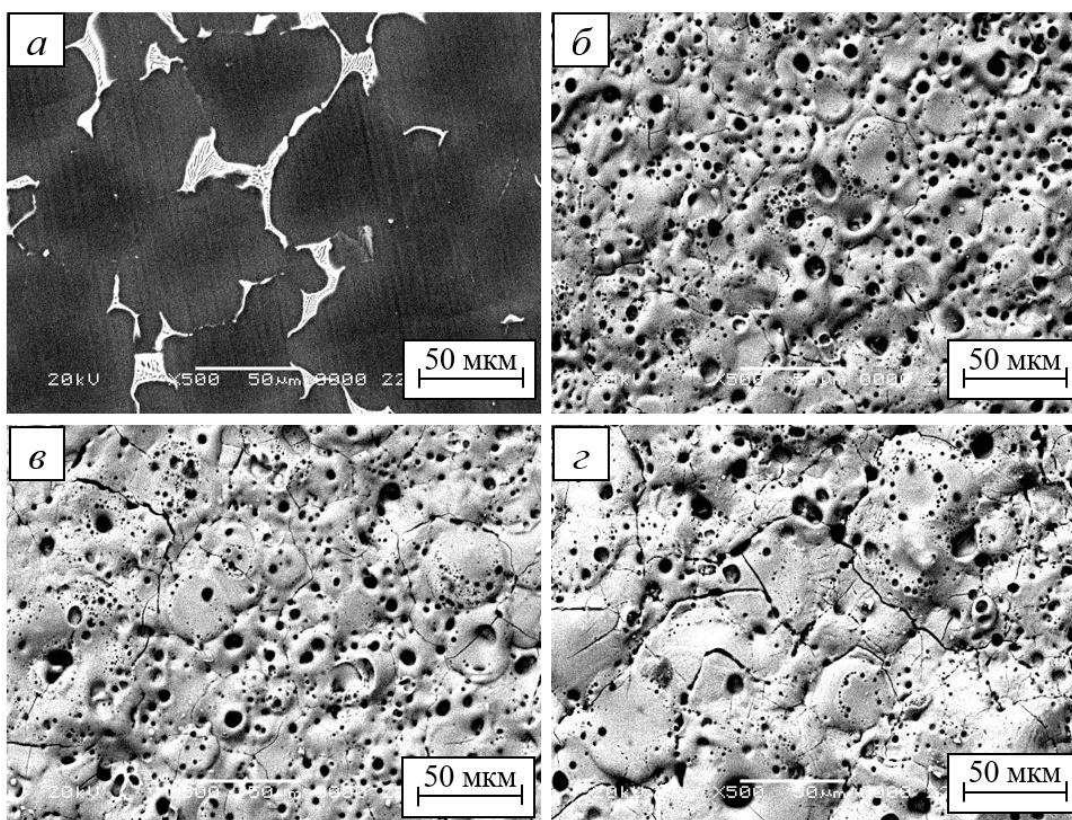


Рис. 1- СЭМ изображения поверхности сплава WE43 (а) и покрытий, сформированных при продолжительности ПЭО, с: 300 (б), 450 (в) и 600 (г)

В результате электрохимических исследований установлены параметры коррозии образцов сплава WE43 без и с ПЭО-покрытием в растворе Хэнка (таблица 2).

Таблица 2 – Электрохимические параметры коррозии

Образец	$a_a, В$	$b_a, В$	$a_k, В$	$b_k, В$	$E_{кор}, В$	$i_{кор}, 10^{-6} А/см^2$
WE43	-0.85	0.15	-2.43	-0.21	-1.50	33.2
WE43 + ПЭО 300 с	-0.03	0.27	-3.18	-0.28	-1.58	1.60
WE43 + ПЭО 450 с	-0.39	0.19	-2.87	-0.23	-1.52	1.05
WE43 + ПЭО 600 с	-0.16	0.27	-2.99	-0.26	-1.60	3.82

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении длительности ПЭО сплавов магния WE43 при плотности тока $40 А/дм^2$ наблюдается экстремальная зависимость скорости их коррозии. Минимальная скорость коррозии наблюдается при длительности ПЭО 450 с, что, вероятно, обусловлено структурными особенностями образующегося покрытия.

Список использованных источников

1. Agarwal, R. Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair / R. Agarwal, A. García // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2015. – Vol. 94. – P. 53–62.
2. Holzapfel, B. How smart do biomaterials need to be A translational science and clinical point of view / B. Holzapfel [et al.] // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – Vol. 65. – P. 581–603.
3. Minkowitz, R. Removal of Painful Orthopaedic Implants After Fracture Union / R.B. Minkowitz [et al.] // The journal of bone and joint surgery. – 2007. – Vol. 89 (9). – P. 1906–1912.
4. Ibrahim, A.M.S. Absorbable Biologically Based Internal Fixation / A.M.S. Ibrahim [et al.] // Clinics in Podiatric Medicine and Surgery. – 2015. – Vol. 32 (1). – P. 61–72.
5. Kharitonov, D. Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions / D. Kharitonov [et al.] // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 190, 109664.

УДК 621.357.7:541.135

М.А. Патенко, В.С. Батов, А.В. Пянко, А.А. Черник
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ – ЖЕЛЕЗО

Аннотация. В настоящее время особое внимание уделяется покрытиям, обладающим совокупностью физико-механических и химических свойств. Для этой цели вместо чистых металлов используют сплавы из двух и более компонентов. В работе подобраны оптимальные режимы осаждения сплава никель-железо из сульфатного электролита с повышенной коррозионной стойкостью, микротвердостью.

M.A. Patenko, V.S. Batov, A.V. Pyanko, A.A. Chernik
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL-IRON ALLOY