

УДК 620.197.6

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ WE43

А.В. ПОСПЕЛОВ, А.А. КАСАЧ, И.И. КУРИЛО

*Белорусский государственный технологический университет,
(г. Минск, ул. Свердлова, 13а)*

Аннотация. Методами линейной вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии в физиологическом растворе Хэнка изучены особенности коррозии сплава магния WE43, а также защитные свойства сформированных на нем покрытий на основе фосфатов кальция (CaP). Показано, что нанесение на поверхность сплава WE43 покрытий CaP позволяет снизить плотность тока коррозии примерно в 10 раз.

Ключевые слова: сплав магния, коррозия, защитные покрытия, гидрофосфат кальция.

PRODUCTION OF PROTECTIVE PHOSPHATE-CONTAINING COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY WE43

A.V. POSPELOV, A.A. KASACH, I.I. KURILO

Belarussian State Technological University (Minsk, 13a Sverdlova St.)

Abstract. The features of corrosion of the magnesium alloy WE43 in physiological Hank's solution as well as the protective properties of the coatings based on calcium phosphates (CaP) were studied by methods of linear voltammetry and scanning electron microscopy. The application of CaP coatings on the surface of WE43 alloy makes it possible to reduce the corrosion current density by about 10 times, respectively.

Keywords: magnesium alloy, corrosion, protective coatings, calcium hydrophosphate.

Введение

В настоящее время во всем мире существует большой спрос на имплантаты, предназначенные для замены твердых (костных) тканей. Современные металлические имплантаты, которые используются для фиксации переломов костей, изготавливаются из технически чистого титана (Ti) или сплава Ti-6Al-4V, нержавеющей стали 316L и кобальт-хромовых (Co-Cr) сплавов [1, 2]. Однако эти материалы имеют серьезный недостаток в виде эффекта экранирования напряжения, возникающего из-за несоответствия механических свойств имплантатов (модуль Юнга 100-200 ГПа) и кости (модуль Юнга 10-30 ГПа) [3]. Кроме того, после заживления кости металлические имплантаты обычно требуют удаления в течение первых двух лет после первой операции [4]. Таким образом, необходимо еще одно хирургическое вмешательство со всеми личными, медицинскими, социальными, экономическими последствиями и затратами. Биodeградируемые имплантаты могут стать эффективным решением вышеописанных проблем. Одними из лучших металлических материалов для изготовления биodeградируемых имплантатов являются магний и его сплавы, которые наряду с высокой биосовместимостью характеризуются близкой к нативной кости плотностью [5].

Известно [6], что магний и его сплавы в биологических средах подвергаются быстрой коррозии с водородной деполяризацией, что может привести к нарушению механической целостности имплантата до того, как произойдет заживление костной ткани.

Легирование магния и нанесение функциональных покрытий на его поверхность являются основными подходами для снижения скорости коррозии магния в биологических средах [7]. Легирование магния в существенной мере повышает его механические свойства,

однако не решает проблему его быстрой и неоднородной коррозии в биологических средах. В тоже время поверхностная обработка магния и его сплавов позволяет формировать на их поверхности биосовместимые покрытия различной природы, обладающие высокой защитной способностью.

Нанесение конверсионных покрытий является наиболее доступным и простым способом химической обработки магния. Данным способом могут быть получены покрытия на основе двухводного гидрофосфата кальция (CaP). Помимо высокой химической устойчивости в биологических средах покрытия двухводного гидрофосфата кальция обладают osteoconductive свойствами, что позволяет им постепенно замещаться вновь образующейся тканью [8].

Целью данной работы было получение и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств фосфатсодержащих конверсионных покрытий на магниевом сплаве WE43.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали содержащий редкоземельные элементы (РЗЭ) сплав магния WE43. Перед нанесением покрытий образцы сплава размером 20×20×5 мм шлифовали в среде этанола с последовательным использованием наждачной бумаги различной зернистости (P800–P2000), после чего подвергали ультразвуковой очистке в 96% этаноле в течение 5 мин. Генератором ультразвуковых колебаний служил гомогенизатор ультразвуковой UP 200 Ht.

Формирование конверсионных фосфатсодержащих покрытий на поверхности образцов сплава WE43 (образец CaP) осуществляли в течение 60 мин в растворе следующего состава, моль/дм³: H₃PO₄ – 0.2; Ca(NO₃)₂ – 0.2; NaOH до pH 3. Температура раствора – 70±2°C.

Элементный состав (таблица 1) и структуру поверхности исследуемых образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой элементного анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

Таблица 1. Номинальный состав сплава WE43

Содержание в сплаве, мас.%					
Y	Zr	Nd	Gd	Dy	Mg
4.8	0.7	2.9	0.4	0.3	баланс

Фазовый анализ образцов устанавливали с использованием рентгенофазового анализа (РФА) при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Обработку полученных дифрактограмм осуществляли в программном обеспечении Match с использованием эталонной базы COD (Crystallography Open Database).

Оценку защитных свойств полученных покрытий проводили в растворе Хэнка (pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.10; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35. Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода. 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 мВ до +500 мВ относительно бестокового потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Время установления бестокового потенциала – 30 мин. Температура коррозионной среды во всех опытах составляла 37±0.5°C.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов сплава WE43 без покрытия (рисунок 1 а) и с нанесенным на него фосфатсодержащим покрытием (рисунок 1 б).

На СЭМ изображении поверхности исходного образца сплава WE43 присутствуют участки различной контрастности (рисунок 1 а). При получении СЭМ изображений методом обратного рассеяния электронов светлые участки поверхности соответствуют фазам с более высокой атомарной массой. Согласно проведенному точечному элементному анализу установлено, что участки с более светлым контрастом соответствуют интерметаллическим частицам (ИМЧ) типа Mg-PЗЭ ($Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, $Mg_{14}Nd_2(Y)$, $Mg_{14}(Y, Gd, Nd, Dy)_5$, $Mg_3Gd(Nd, Dy)$, $Mg_{14}Y_5$ и др.).

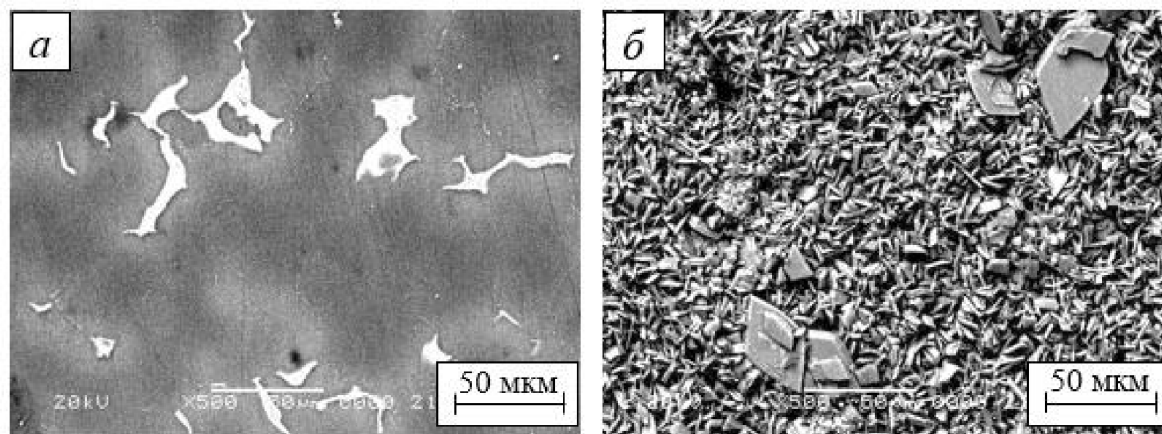


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности полученных образцов: а – WE43; б – CaP.

При погружении сплава WE43 в раствор фосфатирования происходит растворение магния с водородной деполяризацией, что приводит к повышению pH в приповерхностном слое и образованию на поверхности образца малорастворимого плотного мелкозернистого покрытия с ярко выраженной кристаллической структурой (рисунок 1 б). Качественный и количественный элементный анализ показал, что слой, сформированный в процессе фосфатирования, состоит из кальция, фосфора и кислорода (таблица 2).

Таблица 2. Данные элементного анализа поверхности образцов сплава WE43 с нанесенным фосфатсодержащим покрытием (область сканирования 100×100 мкм)

Образец	Элементный состав, мас.%								
	Mg	Zr	Y	Nd	Gd	Dy	Ca	P	O
CaP	–	–	1.7	–	–	–	44.4	22.2	31.7

Данные РФА образцов сплава до и после фосфатирования представлены на рисунке 2. Полученные дифрактограммы показывают наличие в структуре сплава WE43 ИМЧ $Mg_{41}Nd_5$. После фосфатирования на поверхности образца наблюдается появление дифракционных максимумов, соответствующих фазе $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

С помощью электрохимических методов была проведена оценка защитных свойств полученного фосфатсодержащего покрытия. В таблице 3 представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов в растворе Хэнка. Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 составила $1.7 \cdot 10^{-5}$ А/см². Покрытие CaP способствует снижению скорости коррозии сплава WE43 практически в 10 раз.

Таблица 3. Электрохимические параметры процесса коррозии образцов сплава WE43

Образец	$a_k, В$	$b_k, В$	$a_a, В$	$b_a, В$	$E_{корр}, В$	$i_{корр}, А/см^2$
WE43	-2.70 ± 0.06	-0.29 ± 0.01	-1.09 ± 0.11	0.05 ± 0.01	-1.34 ± 0.04	$1.7 (\pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
CaP	-2.86 ± 0.02	-0.22 ± 0.01	-0.02 ± 0.01	0.28 ± 0.03	-1.62 ± 0.09	$1.8 (\pm 0.3) \cdot 10^{-6}$

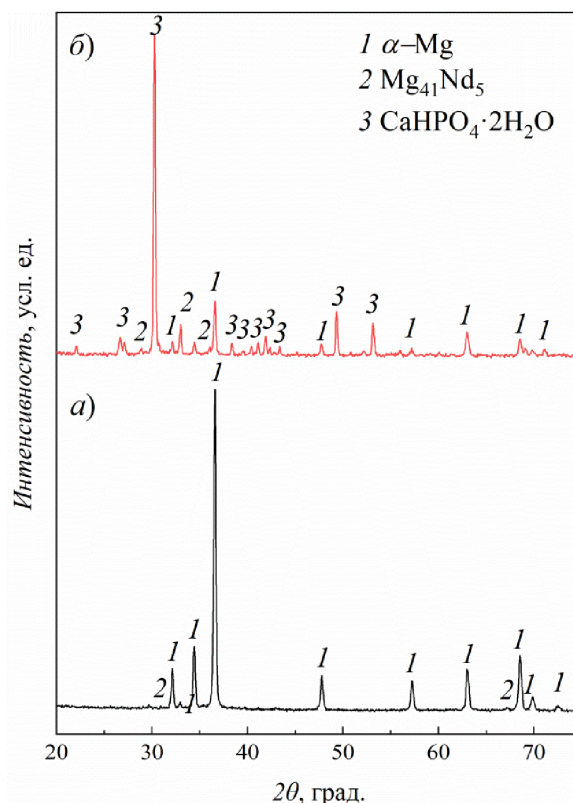


Рис. 2. Дифрактограммы сплава WE43 до (а) и после (б) химического фосфатирования

Заключение

С использованием СЭМ и элементного анализа установлено, что сплав WE43 характеризуется несколькими выраженными фазами в виде сосуществования в нем матричной фазы магния и включенных ИМЧ типа Mg-PЗЭ (PЗЭ – Nd, Gd, Dy, Y). Данные РФА показали наличие в структуре сплава WE43 ИМЧ – $Mg_{41}Nd_5$.

В процессе фосфатирования на поверхности сплава WE43 формируется плотное и мелкозернистое конверсионное покрытие на основе $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (CaP).

Согласно данным поляризационных исследований, покрытие CaP позволяет снизить скорость коррозии сплава WE43 в растворе Хэнка в ≈ 10 раз.

Список литературы

1. Katti K.S., Verma D., Katti D.R. 4 - Materials for joint replacement. Joint Replacement Technology, Woodhead Publishing Series Biomaterials. 2008: 81–104. doi.org/10.1533/9781845694807.1.81.
2. Manam N. S., Harun W. S. W., Shri D. N. A., Ghani S. A. C., Kurniawan T., Ismail M. H., Ibrahim M. H. I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. Journal of Alloys and Compounds. 2017: 698–715. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196
3. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. Biomaterials. 27. 2006: 1728–1734. doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.
4. Bose S., Ke D., Sahasrabudhe H., Bandyopadhyay A. Additive manufacturing of biomaterials, Prog. Mater. Sci. 93. 2018: 45–111. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.08.003.
5. Witte F., Fischer J., Nellesen J., Crostack H.A., Kaese V., Pisch A. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. Biomaterials 2006; 27: 1013- 1018.
6. Witte F., Feyerabend F., Maier P., Fischer J., Stormer M., Blawert C. Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites. Biomaterials 2007; 28: 2163-2174.
7. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. Materials 2012; 5: 135-155.
8. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A. R. Biomedical coatings on magnesium alloys-a review. Acta Biomaterialia. 2012; 8: 7: 2442–2455.