

вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: утв. Пост. Гл. Гос.сан врача РБ от 19.10.1999. – № 46 с изм.

8. СТБ 1188-99. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества: утв. Пост. Госстандарта РБ № 28 от 30.12.1999 с посл. изм.
9. Гигиенический норматив «Показатели безопасности воды»: утв. Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 25.01.2021. – № 37.
10. Рекомендации по гидрогеологическим расчетам для определения границ 2 и 3 поясов зон санитарной охраны подземных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения. – М.: ВНИИ «ВОДГЕО», 1983. – 97 с.

УДК 66.088

ВЛИЯНИЕ β -ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43

Поспелов А.В., н.с., Касач А.А., к.х.н., ст. преп., Курило И.И., к.х.н, доц.

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

Реферат. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследовано влияние β -фазы на эффективность формирования защитного покрытия в процессе плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) магниевого сплава WE43 в пирофосфатном электролите. Показано, что электрохимическая обработка поверхности сплава WE43 в течение 600 с и плотности тока 20 А/дм² приводит к формированию плотных, пористых покрытий. Качественный состав формируемых покрытий, преимущественно состоит из Mg, O и P. Установлено, что интерметаллические частицы (ИМЧ), входящие в структуру сплава WE43, участвуют в формировании ПЭО покрытия. Структурированное защитное ПЭО-покрытие снижает скорость коррозии сплава WE43 в растворе Хэнка более чем в 11 раз.

Ключевые слова: магний, сплав магния, коррозия, плазменно-электролитическое оксидирование

Среди материалов, используемых в ортопедических имплантатах, магний показывает большие перспективы благодаря своей биосовместимости, биорезорбции и механическим свойствам [1]. Магний может устранить необходимость повторной операции по удалению имплантата после восстановления целостности кости [2]. Однако коррозионное поведение магния во внутренней среде организма представляет собой серьезную проблему для его широкого использования в качестве материала ортопедических имплантатов. Процесс коррозии может привести к образованию водорода и щелочных продуктов, которые могут повредить материал имплантата и вызвать реакции в тканях организма, что приведет к отторжению имплантата [3].

Для решения проблем, связанных с быстрой коррозией магния в физиологических жидкостях, используются методы легирования и модификации поверхности для создания защитных покрытий с различными функциональными свойствами. Легирование магния редкоземельными элементами (Gd, Nd, Ce, Dy, Pr, Er) в сочетании с переходными элементами (Y, Zr) приводит к значительному улучшению механических и коррозионных свойств ортопедических имплантатов [4].

Одним из эффективных методов модификации поверхности магния и его сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование [5]. На основе электрохимического превращения поверхности металла происходит быстрый рост оксидного слоя при потенциалах выше напряжения диэлектрического пробоя изолирующего слоя, что приводит к установлению искрового режима и развитию многочисленных короткоживущих микроарядов. Благодаря высокой температуре, достигаемой в плазме во время искрового режима, в сочетании с высокой скоростью охлаждения электролита, полученные анодные

покрытия представляют собой кристаллические керамические слои с улучшенными характеристиками поверхности, такими как адгезия, твердость, коррозионная стойкость. Известно, что свойства формируемых защитных покрытий зависят от различных параметров процесса ПЭО, а именно от электрических параметров и состава электролита [6].

Цель работы: изучение влияния β -фазы магниевого сплава WE43, содержащего редкоземельные элементы, на морфологию ПЭО-покрытий, формируемых в пирофосфатном электролите.

Для исследований использовались пластины квадратной формы размером 20×20×5 мм. Образцы шлифовали наждачной бумагой зернистостью P500-P800. Элементный состав сплава WE43 представлен следующим образом, мас. %: Mg – 91.4; Y – 4.5; Nd – 2.8; Zr – 0.7; Gd – 0.4; Dy – 0.2.

Процесс ПЭО-сплава WE43 проводили в электролите, содержащем пирофосфата натрия – 10 г/дм³ и гидроксида калия – 1 г/дм³. Электролиз проводили в импульсном режиме с рабочим циклом 2 и плотностью импульсов анодного тока 20 А/дм². Импульс тока и пауза длились по 250 мс. Продолжительность электрохимической обработки – 600 секунд при температуре 20±2 °С.

Характеристики поверхности и химический состав образцов сплава WE43 после ПЭО были исследованы с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Jeol Ltd. Япония), который оснащен системой химического микрорентгеновского спектрального анализа JED-2201 (EDX).

Электрохимические исследования коррозии образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода в растворе Хэнка (рН 7.4) следующего состава, моль/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.

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения поверхности исследуемого образца магниевого сплава WE43 (рисунок 1 а), поверхности образца сплава после ПЭО (рисунок 1 б) и изображение поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО-покрытием (рисунок 1 в).

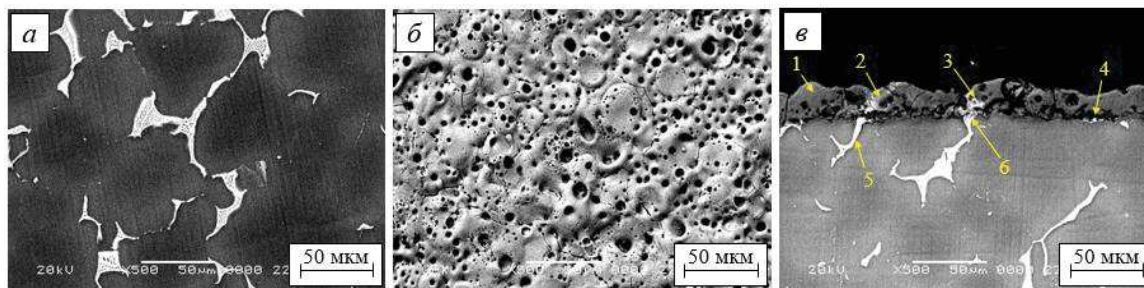


Рисунок 1 – СЭМ-изображения: поверхности образца сплава WE43 (а); поверхности образца WE43 после ПЭО (б); поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО-покрытием (в)

Микроструктура сплава WE43 характеризуется несколькими выраженными фазами (рисунок 1). Основной фазой (α -фазой) является магний, область вокруг основной фазы обогащена РЗЭ (β -фаза). Также, на полученных СЭМ изображениях образца WE43 наблюдаются контрастные области, которые относятся к интерметаллическим частицам. Состав ИМЧ представлен соединениями магния с редкоземельными элементами (Mg-РЗЭ), а также отдельной фазой Zr.

ПЭО-обработка сплава WE43 приводит к формированию на его поверхности пористого покрытия (средний диаметр пор – 8 мкм). Микроструктура полученного покрытия характеризуется наличием сетки микротрещин, что обусловлено внутренним напряжением при формировании структурных кристаллических слоев (рисунок 1 б). ПЭО-поверхности магниевого сплава WE43 в течение 600 с и плотности тока 20 А/дм² способствует формированию покрытия толщиной 15–20 мкм (рисунок 1 в). Необходимо отметить, что в процессе ПЭО ИМЧ, входящие в структуру сплава WE43, участвуют в формировании ПЭО-

покрытия (рисунок 1 в, область 2, 3).

Данные точечного EDX-анализа выделенных областей (рисунок 1 в) поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО покрытием приведены в таблице 1. Согласно данным элементного анализа, полученное покрытие преимущественно состоит из Mg, O и P. Это, вероятно, свидетельствует о формировании анодно-оксидного покрытия, включающего фазы MgO, Mg₃(PO₄)₂.

Как видно из таблицы 1, в состав ПЭО-покрытия входят легирующие добавки Y, Nd, Gd, Dy. Образование оксидных фаз на основе редкоземельных элементов (типа PЗЭ₂O₃) в процессе формирования на поверхности сплава WE43 ПЭО покрытия термодинамически и электрохимически ожидаемо. Например, Y и Gd имеют большую энергию Гиббса образования, чем Mg (при 25°C $\Delta G^\circ(\text{Y}_2\text{O}_3) = -1816$ кДж/моль, $\Delta G^\circ(\text{Gd}_2\text{O}_3) = -1732$ кДж/моль, тогда как $\Delta G^\circ(\text{MgO}) = -569$ кДж/моль).

Таблица 1 – Данные EDX-анализа поверхности образца сплава WE43 (анализируемые области указаны на рисунке 1 в)

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	–	–

Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 в растворе Хэнка составляет $33.2 \cdot 10^{-6}$ А/см². ПЭО поверхности магниевое сплава WE43 в течение 600 с и плотности тока 20 А/дм² способствует уменьшению скорости его коррозии ($i_{кор} = 2.94 \cdot 10^{-6}$ А/см²) в растворе Хэнка более чем в 11 раз, что обусловлено образование структурированного покрытия, ограничивающего контакт металла подложки с электролитом.

Список использованных источников:

1. Tsakiris, V. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review / V. Tsakiris, C. Tardei, F.M. Clicinschi // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 9 (6). – P. 1884–1905.
2. Bairagi, D. A Comprehensive Review on Biocompatible Mg-Based Alloys as Temporary Orthopaedic Implants: Current Status, Challenges, and Future Prospects / D. Bairagi, S. Mandal // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 10. – P. 627–669.
3. Witte, F. Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites / F. Witte, F. Feyerabend, P. Maier, J. Fischer, M. Stormer, C. Blawert // Biomaterials. – 2007. – Vol. 28. – P. 2163–2174.
4. Moreno, I. P. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys / I. P. Moreno, T. K. Nandy, J. W. Jones, J. E. Allison, T. M. Pollock // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 48 (8). – P. 1029–1034.
5. Darband, Gh.B. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications / Gh.B. Darband, M. Aliofkhaezraei, P. Hamghalam, N. Valizade // Journal of Magnesium and Alloy. – 2017. – Vol. 5 (1). – P. 74–132.
6. Muhaffel, F. Development of corrosion and wear resistant micro-arc oxidation coating on a magnesium alloy / F. Muhaffel, H. Cimenoglu // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 357. – P. 822–832.