

ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43

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

Андрей Владимирович Поспелов (ORCID 0000-0002-1287-603X) *, Ирина Иосифовна Курило (ORCID 0000-0002-0016-6719), Александр Риммович Цыганов (ORCID 0000-0001-5521-5613)

Кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, Минск, Беларусь, 220006

Александр Александрович Касач (ORCID 0000-0001-5522-2928)

Кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, Минск, Беларусь, 220006

E-mail: andrei29088@mail.ru*, kasach2018@bk.ru, september@tut.by, tziganov@belstu.by

В работе с помощью физико-химических методов исследований, таких как сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, изучено влияние термической обработки (Т5) на структуру магниевого сплава WE43. Показано, что поверхность сплава WE43 характеризуется сетчатой микроструктурой, выраженной фазами α -Mg и β -Mg, содержащей редкоземельные элементы (Y – до 3,7 мас.%; Nd – до 1,1 мас.%). Микроструктура термообработанного сплава WE43-T5 характеризуется наличием фазы α -Mg и равномерно распределенными фазами глобулярной и пластинообразной форм. В исследуемых образцах наблюдаются контрастные области, относящиеся к металлическим фазам легирующих элементов ($Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, Mg_5Gd , MgY , $Mg_{24}Y_3$). С использованием комплекса электрохимических методов изучено коррозионное поведение сплавов WE43 и WE43-T5 в модельных растворах, имитирующих среду костной ткани: в растворе Хэнка с pH 7,4 и в соответствующем травмированному состоянию костной ткани подкисленном растворе Хэнка с pH 5,0. Установлено, что процесс термообработки магниевого сплава WE43 позволяет снизить скорость коррозии в растворах Хэнка с pH 7,4 и pH 5,0 в 4,4 раза и 2,7 раза, соответственно. Показано, что значения экспоненциального показателя n_1 и n_2 находятся в пределах от 0,81 до 0,97. Значения экспоненциального показателя, близкие к 1, указывают на то, что элемент постоянной фазы моделирует импеданс распределенного емкостного элемента. Термообработка приводит к увеличению поляризационного сопротивления сплава WE43 в растворе Хэнка (pH=7,4) в 2,5 раза. В растворе Хэнка (pH=5,0) поляризационное сопротивление термообработанного сплава уменьшается на 68%. Значения R_p образцов WE43 и WE43-T5 в растворе Хэнка (pH=5,0) сопоставимы.

Ключевые слова: сплав магния, термообработка, коррозия, раствор Хэнка

Для цитирования:

Поспелов А.В., Касач А.А., Курило И.И., Цыганов А.Р. Влияния термообработки на коррозионные свойства легированного редкоземельными элементами магниевого сплава WE43. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 128–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.7076.

For citation:

Paspelau A.V., Kasach A.A., Kurilo I.I., Tsyganov A.P. Influence of heat treatment on the corrosion properties of we43 magnesium alloy doped with rare earth elements. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 128–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.7076.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE CORROSION PROPERTIES OF WE43 MAGNESIUM ALLOY DOPED WITH RARE EARTH ELEMENTS

A.V. Paspelau, A.A. Kasach, I.I. Kurilo, A.P. Tsyganov

Andrei V. Paspelau (ORCID 0000-0002-1287-603X) *, Irina I. Kurilo (ORCID 0000-0002-0016-6719), Aleksandr R. Tsyganov (ORCID 0000-0001-5521-5613)

Department of Physical, Colloidal and Analytical Chemistry, Belarusian State Technological University, str. Sverdlova 13a, Minsk, Republic of Belarus, 220006

Aliaksandr A. Kasach (ORCID 0000-0001-5522-2928)

Department of Chemistry, Technology Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Productions and Electronic Engineering Materials, Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova str., Minsk, Republic of Belarus, 220006

This paper investigates the impact of heat treatment (T5) on the structure of magnesium alloy WE43. The study employs physicochemical research methods, including scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray phase analysis. The results indicate that the surface of WE43 alloy exhibits a reticulated microstructure consisting of α -Mg and β -Mg phases that contain rare-earth elements (Y - up to 3.7 wt.%; Nd - up to 1.1 wt.%). The microstructure of heat-treated alloy WE43-T5 comprises of α -Mg phase and evenly distributed phases of globular and plate-like forms. The studied samples exhibit contrasting regions related to metallic phases of alloying elements ($Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, Mg_5Gd , MgY , $Mg_{24}Y_3$). The corrosion behavior of WE43 and WE43-T5 alloys was studied in model solutions that simulate the bone tissue environment using a set of electrochemical methods. The solutions used were Hank's solution with a pH of 7.4 and acidified Hank's solution with a pH of 5.0, which corresponds to the injured state of bone tissue. The study focused on the effects of heat treatment on the corrosion of magnesium alloys. The study found that the heat treatment process of magnesium alloy WE43 reduced the corrosion rate by 4.4 times and 2.7 times in Hank's solutions with pH 7.4 and pH 5.0, respectively. The exponential values n_1 and n_2 are shown to be in the range 0.81 to 0.97. Values close to 1 indicate that the constant phase element models the impedance of the distributed capacitive element. Heat treatment results in a 2.5-fold increase in the polarization resistance of the WE43 alloy in Hank's solution (pH=7.4). However, in Hank's solution (pH=5.0), the polarization resistance of the heat-treated alloy decreases by 68%. The R_p values of WE43 and WE43-T5 samples in Hank's solution (pH=5.0) are similar.

Keywords: magnesium alloy, heat treatment, corrosion, Hank's solution

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в медицинской сфере для создания ортопедических имплантатов используются различные материалы, выбор которых зависит от конкретной поставленной задачи [1, 2]. Традиционные металлические материалы, например, нержавеющие стали, титан и его сплавы, обладают определенными преимуществами, но их применение сопряжено с трудностями из-за различий в механических свойствах с костной тканью [3]. Ортопедические имплантаты, изготовленные из металлических материалов с высоким модулем упругости (модуль Юнга), могут вызывать резорбцию кости в области имплантации [4]. Кроме того, при выборе материала важными аспектами являются не

только механические свойства, но и их биосовместимость, цитотоксичность и коррозионная устойчивость в биологических средах [5].

Благодаря механическим свойствам, схожим со свойствами костной ткани, а также высокой биосовместимости значительный интерес в качестве потенциальных материалов для ортопедических имплантатов представляют магний и его сплавы [6, 7]. Однако их применение сопряжено с серьезной проблемой – чрезмерной коррозией в биологических средах, что может привести к разрушению имплантата до того, как полностью восстановится прочность поврежденной кости [8].

Основные методы снижения скорости биодеградации магниевых материалов включают легирование и термическую обработку. Легирование

не только уменьшает скорость коррозии, но и значительно улучшает механические свойства магния [9]. Использование редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве легирующих компонентов приводит к усилению прочностных и антикоррозионных свойств магниевых сплавов за счет образования интерметаллических фаз и изменения состава поверхностных слоев, образующихся при контакте с коррозионной средой.

Магниевый сплав WE43 представляет собой перспективный материал для применения в ортопедической хирургии [10, 11]. Его состав включает магний, иттрий (Y), цирконий (Zr) и РЗЭ (Nd, Gd, Dy) [12, 13].

Термическая обработка магниевых сплавов включает нагрев до температуры, при которой легирующие компоненты переходят в твердый раствор, и последующую закалку для удержания их в растворе при охлаждении [14]. Существуют два основных типа термической обработки для магниевых сплавов – осадка (старение) и отжиг [15, 16]. Известно [17], что термическая обработка магниевых сплавов значительно повышает их прочность за счет уменьшения размеров зерен магния и интерметаллических частиц (ИМЧ). В процессе термической обработки магниевых сплавов, содержащих РЗЭ, легирующие элементы растворяются в кристаллической структуре магния, образуя твердые растворы. Причем, иттрий образует твердый раствор как в α -, так и в β -фазах магния [18]. Таким образом, распределение иттрия происходит как внутри зерен магния, так и по их границам. Этот механизм упрочнения способствует улучшению механических свойств материала, что делает его более подходящим для высоконагруженных условий.

Помимо образования твердого раствора термическая обработка магниевых сплавов также приводит к их перекристаллизации [18]. Этот процесс включает перераспределение атомов в кристаллической решетке, что уменьшает размеры зерен и формирует новую кристаллическую структуру [19–21]. Перекристаллизация сплавов также способствует повышению их коррозионной стойкости и механической прочности.

Целью данной работы является изучение влияния термообработки магниевых сплавов WE43 на его состав, структурные особенности и коррозионные свойства в модельном растворе Хэнка, имитирующем внутреннюю среду организма.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данном исследовании использовали магниевые сплавы WE43 без термообработки и WE43-

T5 после термообработки (Smith High performance, Великобритания). Для проведения исследований используемые сплавы нарезали на заготовки размером 20×20×5 мм, которые шлифовали абразивной бумагой с зернистостью P800–P2000 и затем полировали с использованием оксидной суспензии (0,05 мкм). Очистку образцов после полировки проводили с помощью ультразвукового гомогенизатора UP 200 Ht в этаноле (96%) в течение 5 мин.

Для исследования структуры и морфологии магниевых сплавов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDX JED-2201 (JEOL, Япония); ускоряющее напряжение – 20 кВ. Определение элементного состава сплавов WE43 и WE43-T5 (табл. 1) проводили с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios (PANalytical, Нидерланды).

Таблица 1

Элементный состав сплавов WE43 и WE43-T5
Table 1. Elemental composition of WE43 and WE43-T5 alloys

Сплав	Содержание, мас. %					
	Y	Nd	Zr	Gd	Dy	Mg
WE43	4,8	2,9	0,7	0,4	0,3	90,9
WE43-T5	4,4	2,1	0,8	0,5	0,2	92,0

Для изучения фазового состава образцов использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Параметры сканирования включали интенсивность источника – 40 кВ/30 мА, λ – 1,54 Å (линия Cu K α); размер дивергентной щели – 1,00°; размер приемной щели – 0,10 мм; размер шага – 0,10° и диапазон сканирования 2 θ 15–80°. Анализ полученных дифрактограмм осуществляли с помощью программного обеспечения X'Pert HighScore Plus, PANalytical ICSD и COD (Crystallography Open Database).

Коррозионные исследования образцов проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGNST 302N. Площадь рабочего электрода составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоэлектрода – платиновую проволоку. Коррозионной средой служил модельный раствор Хэнка (pH 7,4 и 5,0) 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. Корректировку pH осуществляли 0,1 М раствором соляной кислоты. Температура коррозионной среды во всех исследованиях составляла

$37 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Поляризационные кривые регистрировали в диапазоне потенциалов от -200 мВ до $+500$ мВ относительно бестокового потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Время установления бестокового потенциала составляло 30 мин. Спектры электрохимической импедансной спектроскопии регистрировали в диапазоне частот от 10^5 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственное влияние на механические и коррозионные свойства магниевых сплавов оказывает их микроструктура. На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов магниевых сплавов WE43 и WE43-T5. Поверхность образца WE43 характеризуется сетчатой микроструктурой, выраженной несколькими фазами (рис. 1а). Основной фазой (α -фаза) является магний с низким процентным содержанием легирующих элементов (Y – до $0,3$ мас.%; Nd – до $0,1$ мас.%, рис. 1а, область 6). Область вокруг основной фазы (β -фаза Mg) содержит большее количество редкоземельных элементов (Y – до $3,7$ мас.%; Nd – до $1,1$ мас.%, рис. 1а, область 7). Кроме того, в образце WE43 наблюдаются контрастные области, которые относятся к металлическим фазам легирующих элементов – интерметаллическим частицам (рис. 1а, области 2–5) [22, 23].

Микроструктура сплава WE43-T5 характеризуется наличием фаз глобулярной и пластинчатой форм (рис. 1б), сформированных в ходе термической обработки сплава. Указанные фазы возникают в результате процессов перекристаллизации и образования твердого раствора в магниевой матрице.

Для изучения элементного состава фаз исследуемых образцов сплавов использовали точечный элементный анализ, данные которого приведены в табл. 2 (анализируемые участки указаны на рис. 1), а также картирование поверхности (рис. 2).

Как известно [24, 25], входящие в состав сплавов WE43 интерметаллические частицы (ИМЧ) преимущественно являются либо соединениями магния с РЗЭ (Mg-РЗЭ: $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$, Mg_{12}Nd , $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2(\text{Y})$, $\text{Mg}_{14}(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Dy})_5$, $\text{Mg}_3\text{Gd}(\text{Nd}, \text{Dy})$, Mg_{14}Y_5 и др.), либо отдельной фазой Zr.

Для идентификации фаз, входящих в состав исследуемых образцов сплавов WE43 и WE43-T5, использовали метод рентгеновской дифракции (рис. 2).

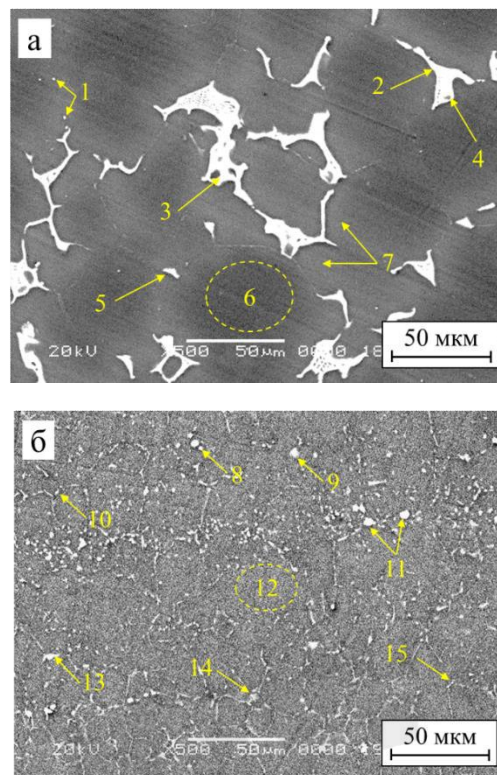


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности образцов WE43 (а) и WE43-T5 (б)

Fig. 1. Surface SEM images of WE43 (a) and WE43-T5 (b) samples

Таблица 2

Данные элементного анализа поверхности образцов сплавов WE43 и WE43-T5 (анализируемые участки указаны на рис. 1)

Table 2. Elemental analysis of WE43 and WE43-T5 samples (analyzed areas are marked in Fig. 1)

Область	Элементный состав, мас.%					
	Mg	Y	Zr	Nd	Gd	Dy
1	41,3	0,6	57,9	0,2	–	–
2	74,6	5,3	0,1	18,8	0,5	0,7
3	73,3	3,4	1,2	20,4	1,7	–
4	94,9	1,1	–	2,4	0,6	1,0
5	79,3	1,5	0,9	16,1	1,3	0,9
6	99,6	0,3	–	0,1	–	–
7	95,2	3,7	–	1,1	–	–
8	82,5	3,2	0,8	13,5	–	–
9	87,6	2,3	1,2	7,0	1,8	0,1
10	84,8	0,4	11,3	3,2	0,3	–
11	89,0	3,4	–	7,5	0,1	–
12	96,1	3,4	–	0,5	–	–
13	96,1	–	–	2,0	0,3	1,6
14	93,1	2,7	0,4	1,9	1,9	–
15	91,4	2,3	–	4,2	1,0	1,1

При сравнении полученных дифрактограмм со стандартами кристаллографической базы установлено, что фазовый состав сплавов WE43 и WE43-T5 представлен следующими фазами: α -Mg, $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$, Mg_{12}Nd , Mg_5Gd , MgY , Mg_{24}Y_5 .

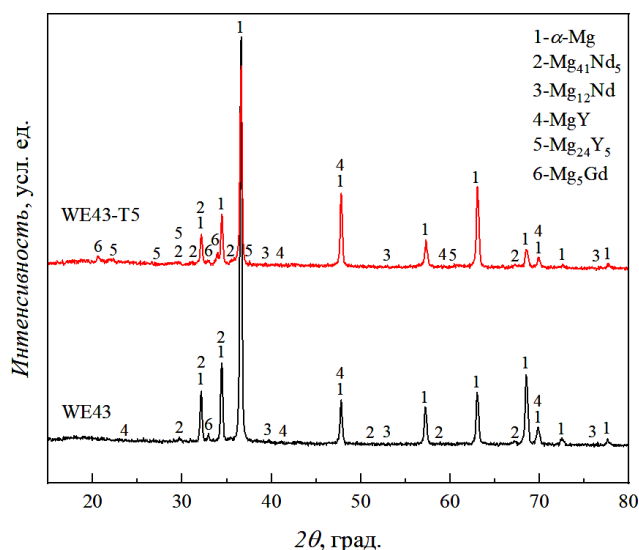


Рис. 2. Дифрактограммы образцов WE43 и WE43-T5
Fig. 2. Diffractograms of WE43 and WE43-T5 samples

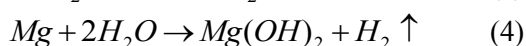
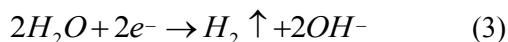
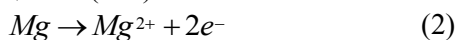
Для оценки влияния термообработки на кристаллическую структуру исследуемых сплавов методом Дебая-Шеррера был рассчитан размер кристаллитов фазы α -Mg по следующему уравнению (1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где D – размер кристаллита, нм; K – константа (в данном случае 0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полуширина пика на половине его высоты в радианах; θ – угол дифракции.

Результаты расчета показали, что для образцов WE43 и WE43-T5 размер кристаллитов фазы α -Mg составил 30 и 22 нм соответственно. Это свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов после термообработки и позволяет сделать вывод о влиянии термообработки на кристаллическую структуру исследуемых сплавов. Известно [17], что уменьшение размера зерна α -Mg приводит к механическому упрочнению и, возможно, повышению коррозионной стойкости сплава WE43-T5.

В кислых и нейтральных растворах магний и его сплавы подвержены коррозии, протекающей с водородной деполяризацией с образованием на поверхности слоя продуктов коррозии, преимущественно состоящего из $Mg(OH)_2$ [26, 27]. Процесс коррозии магния в водных средах описывается следующими реакциями (2–4):



На рис. 3 представлены поляризационные кривые (ПК), а в табл. 3 рассчитанные на основании данных поляризационных исследований электрохимические параметры коррозии образцов сплава WE43 и WE43-T5 в модельных растворах, имитирующих среду костной ткани: раствор Хэнка, pH 7,4; имитирующий травмированное состояние костной ткани подкисленный раствор Хэнка, pH 5,0.

Как видно из представленных данных (рис. 3а), катодные ветви поляризационных кривых сплавов WE43 и WE43-T5 в растворе Хэнка с начальным значением pH 7,4 линейны в широком интервале потенциалов и характеризуются тафелевским углом наклона $-0,272$ и $-0,226$ мВ соответственно. Анодные ветви поляризационных кривых сплавов WE43 и WE43-T5 в том же растворе характеризуются углами наклона $0,031$ и $0,195$ В соответственно.

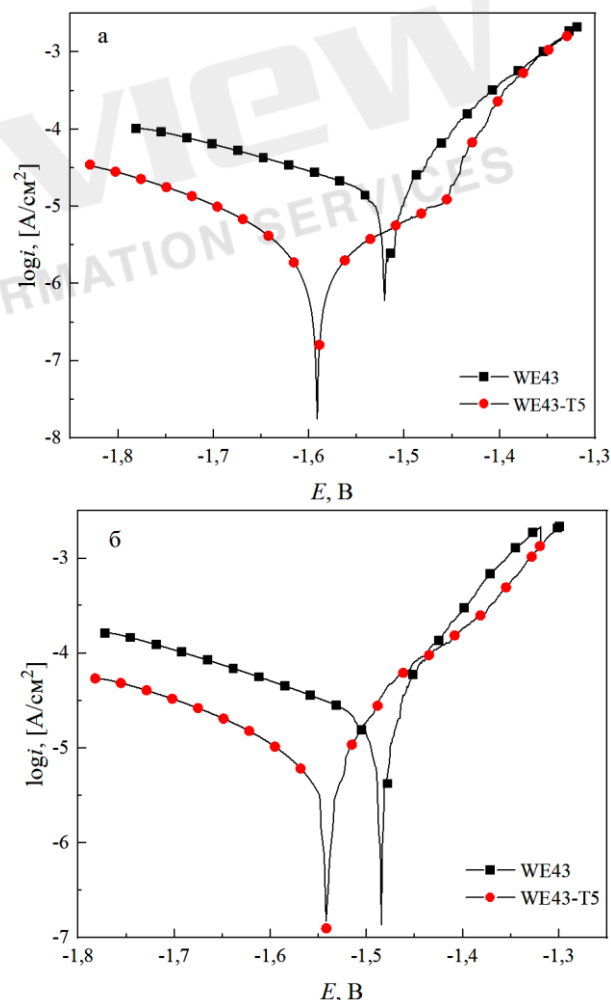


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов WE43 и WE43-T5 в растворах Хэнка с pH 7,4 (а) и pH 5,0 (б)
Fig. 3. Polarization curves of WE43 and WE43-T5 samples in Hank's solution with pH 7.4 (a) and pH 5.0 (b)

На рис. 3б представлены поляризационные кривые сплавов магния WE43 и WE43-T5 в подкисленном растворе Хэнка (pH 5,0). Катодные ветви сплавов WE43 и WE43-T5 характеризуются углами наклона $-0,267$ и $-0,204$ В, в то время как анодные ветви $-0,066$ и $0,065$ В соответственно. Сопоставимые значения углового коэффициента для двух образцов сплавов указывают на неизменность механизма анодного процесса. В подкисленном рас-

творе плотность тока коррозии термообработанного сплава в 2,7 раза меньше, чем для сплава без термообработки. Сравнивая полученные значения плотности тока коррозии сплава WE43 ($1,23 \cdot 10^{-5}$ А/см²) и WE43-T5 ($2,83 \cdot 10^{-6}$ А/см²) в растворе Хэнка с pH 7,4, установлено, что термообработка приводит к увеличению коррозионной стойкости сплава WE43 в 4,4 раза.

Таблица 3

Электрохимические параметры процесса коррозии образцов сплавов WE43 и WE43-T5 в модельных растворах Хэнка (pH 7,4 и pH 5,0)

Table 3. Electrochemical parameters of the corrosion process of WE43 and WE43-T5 alloy samples in Hank's model solutions (pH 7.4 and pH 5.0)

Модельный раствор Хэнка	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/см ²
WE43						
pH=7,4	$-1,345 \pm 0,01$	$0,031 \pm 0,01$	$-2,836 \pm 0,01$	$-0,272 \pm 0,01$	$-1,52 \pm 0,04$	$1,23(\pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
pH=5,0	$-1,176 \pm 0,01$	$0,066 \pm 0,01$	$-2,747 \pm 0,02$	$-0,267 \pm 0,01$	$-1,49 \pm 0,02$	$1,90(\pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
WE43-T5						
pH=7,4	$-0,488 \pm 0,01$	$0,195 \pm 0,01$	$-2,821 \pm 0,02$	$-0,226 \pm 0,01$	$-1,59 \pm 0,03$	$2,83(\pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
pH=5,0	$-1,197 \pm 0,01$	$0,065 \pm 0,01$	$-2,607 \pm 0,01$	$-0,204 \pm 0,02$	$-1,54 \pm 0,05$	$7,15(\pm 0,1) \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

Параметры подбора эквивалентной схемы
Table 4. Parameters of selection of the equivalent circuit

Модельный раствор Хэнка	R_s , Ом см ²	R_1 , 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	R_p , Ом см ²
WE43								
pH=7,4	$49,26 \pm 5,7$	$1858 \pm 29,1$	$9,97 (\pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	$0,94 \pm 0,2$	$2529,1 \pm 34,8$	$5,16 (\pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$0,96 \pm 0,1$	4387,1
pH=5,0	$48,42 \pm 6,2$	$2984 \pm 27,6$	$1,68 (\pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,91 \pm 0,1$	$641,4 \pm 20,1$	$7,5 (\pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$0,94 \pm 0,1$	3625,4
WE43-T5								
pH=7,4	$42,02 \pm 5,3$	$8330 \pm 40,3$	$1,45 (\pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,86 \pm 0,1$	$2688,0 \pm 37,6$	$2,5 (\pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$0,97 \pm 0,1$	11018,0
pH=5,0	$46,26 \pm 5,7$	$2614 \pm 35,4$	$1,27 (\pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,81 \pm 0,1$	$934,6 \pm 17,8$	$4,5 (\pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$0,93 \pm 0,2$	3548,0

На рис. 4 представлены спектры электрохимической импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста исследуемых образцов сплавов в растворах Хэнка с различным значением pH, а также соответствующая им эквивалентная схема (вставка на рис. 4а).

На полученных в растворах Хэнка спектрах импеданса можно выделить две временные константы в виде емкостных полуокружностей. Полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через слой продуктов коррозии. Полуокружность в области низких частот отражает сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. Радиус полуокружности в растворе Хэнка (pH 7,4) сплава WE43-T5 в области высоких и средних частот значительно больше радиуса окружности сплава WE43, что свидетельствует о бо-

лее высоком сопротивлении формируемых на поверхности слоев продуктов коррозии.

В кислых средах спектры импеданса для образцов WE43 и WE43-T5 практически накладываются друг на друга, что может свидетельствовать об образовании на их поверхности аналогичных по защитным свойствам, составу и структуре слоев малорастворимых продуктов коррозии.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на вставке рис. 4а. 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.

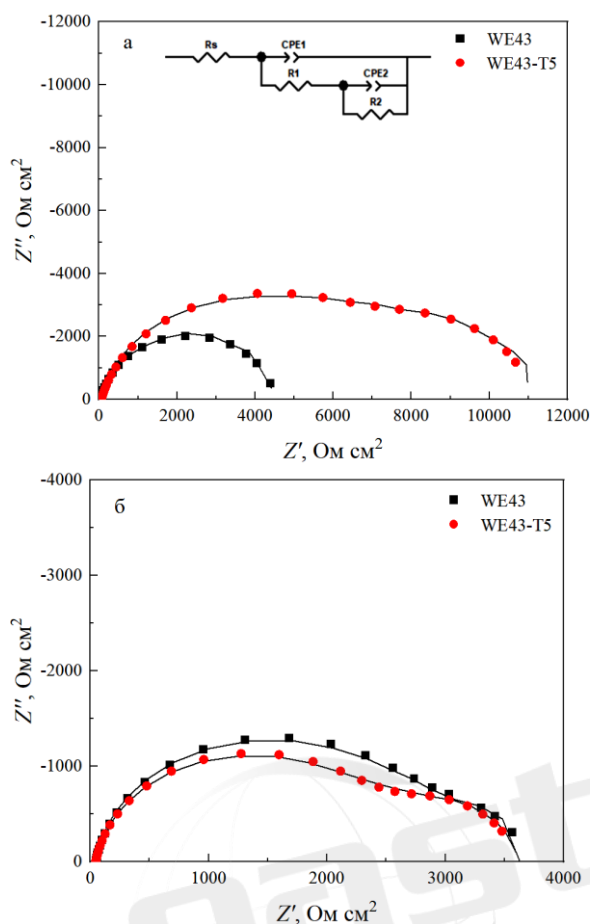


Рис. 4. Спектры импеданса образцов сплавов WE43 и WE43-T5 в растворах Хэнка с pH 7,4 (а) и pH 5,0 (б), эквивалентная схема (вставка)

Fig. 4. Impedance spectra of WE43 and WE43-T5 alloy samples in Hank's solutions with pH 7.4 (a) and pH 5.0 (b), equivalent scheme (inset)

Учитывая неоднородность поверхности образцов при подборе параметров эквивалентной схемы, использовали элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого может быть выражен формулой (5):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 \cdot (j\omega)^n}, \quad (5)$$

где Y_0 – элемент постоянной фазы, j – мнимая единица, ω – угловая частота, n – математический фактор.

В табл. 4 представлены параметры подбора эквивалентной схемы импеданса. Поляризационное сопротивление (R_p) в предложенной схеме импеданса рассчитывается как сумма R_1 и R_2 .

Значения экспоненциального показателя n_1 и n_2 находятся в пределах от 0,81 до 0,97. Близкие к 1 значения экспоненциального показателя указывают, что элемент постоянной фазы моделирует импеданс распределенного емкостного элемента. Как видно из представленных в табл. 4 данных, термообработка приводит к увеличению поляризационного сопротивления сплава WE43 в растворе

Хэнка (pH=7,4) в 2,5 раза. Стоит отметить, что в растворе Хэнка (pH=5,0) поляризационное сопротивление термообработанного сплава уменьшается на 68%. Значения R_p образцов WE43 и WE43-T5 в растворе Хэнка (pH=5,0) сопоставимы.

ВЫВОДЫ

1. Поверхность сплава WE43 характеризуется сетчатой микроструктурой, включающей фазы α -Mg и β -Mg, а также (Y, Nd). Легирующие добавки в структуре сплава образуют интерметаллические фазы $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, Mg_5Gd , MgY , $Mg_{24}Y_5$. Термическая обработка (T5) сплава в результате процессов перекристаллизации и образования твердого раствора в магниевой матрице сопровождается уменьшением размера кристаллитов фазы α -Mg примерно на 27% и приводит к формированию микроструктуры с фазой α -Mg и равномерно распределенными по поверхности фазами глобулярной и пластинчатой формы, включающими редкоземельные элементы.

2. В модельных растворах, имитирующих среду костной ткани: в растворе Хэнка с pH 7,4 и в соответствующем травмированному состоянию костной ткани подкисленном растворе Хэнка с pH 5,0, – скорость коррозии сплава WE43-T5 по сравнению с WE43 снижается в 4,4 раза и 2,7 раза, а поляризационное сопротивление увеличивается в 2,5 и ≈ 1 соответственно. Это свидетельствует об эффективности использования термообработки (T5) для повышения коррозионной стойкости сплава WE43.

БЛАГОДАРНОСТЬ И КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Научные исследования выполнены в рамках гранта Президента Республики Беларусь, а также при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках НИИР «Электрохимические биосовместимые биорезорбируемые покрытия на основе хитозана на сплавах магния с потенциальным применением в ортопедических имплантатах» № гос. регистрации 20231218.

Scientific research was carried out with the support of President of the Republic of Belarus grant and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research research project No. 20231218 "Electrochemical biocompatible bioresorbable coatings based on chitosan on magnesium alloys with potential use in orthopedic implants".

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Chen Q., Thouas G.A.** Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. and Eng.: R: Rep.* 2015. V. 87. P. 1-57. DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
2. **Румянцева Н.П., Белова В.С., Балмасов А.В.** Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозионную стойкость конструкционных сталей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 65-70. **Rumyantseva N.P., Belova V.S., Balmasov A.V.** Investigation of inhibitor influence on corrosion behavior of structural steels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 65–70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6222.
3. **Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W.** Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2008. V. 478. N 1-2. P. 119-124. DOI: 10.1016/j.msea.2007.05.079.
4. **Raffa M.L., Nguyen V.H., Hernigou P., Flouzat-Lachaniette C.H.** Stress shielding at the bone-implant interface: Influence of surface roughness and of the bone-implant contact ratio. *J. Orthopaedic Res.* 2020. V. 39. N 6. P. 1174-1183. DOI: 10.1002/jor.24840.
5. **Meenachi P., Subashini R., Lakshminarayanan A.K., Manoj G.** Comparative study of the biocompatibility and corrosion behaviour of pure Mg, Mg Ni/Ti, and Mg 0.4Ce/ZnO₂ nanocomposites for orthopaedic implant applications. *Mater. Res. Express*. 2023. V. 10. N 5. 056503. DOI: 10.1088/2053-1591/acd0a4
6. **Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.T., Ibrahim M., Yang K.** Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. *J. Mech. Beh. Biomed. Mater.* 2018. V. 87. P. 68-79. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.022.
7. **Zhi P., Liu L., Chang J., Liu C., Zhang Q., Zhou J., Liu Z., Fan Y.** Advances in the Study of Magnesium Alloys and Their Use in Bone Implant Material. *Metals*. 2022. V. 12. N 9. 1500. DOI: 10.3390/met12091500.
8. **Ding W.** Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. *Regen. Biomater.* 2016. V. 3. N 2. P. 79-86. DOI: 10.1093/rb/rbw003.
9. **Sun J., Fu J., Liu K., Li S., Wang Z., Liang H.** A review on magnesium alloys for application of degradable fracturing tools. *J. Magnes. Alloy*. 2022. V. 10. N 10. P. 2649-2672. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.09.032>.
10. **Martynenko N.S., Anisimova N.Y., Kiselevskiy M.V., Temralieva D.R., Raab G.I., Korniyushenkov E.A., Rodionov M.V., Dobatkin S.V., Estrin Y.Z.** In Vitro Biodegradation of Resorbable Magnesium Alloys Promising for Implant Development. *Modern Technol. Med.* 2020. V. 12. N 6. P. 47-52. DOI: 10.17691/stm2020.12.6.06.
11. **Calado L.M., Carmezim M.J., Montemor M.F.** Rare Earth Based Magnesium Alloys – A Review on WE Series. *Frontiers in Materials*. 2022. V. 8. 804906. DOI: 10.3389/fmats.2021.804906.
12. **Huang S., Hou F., Huang X., Pan F.** Effect of Gd and Y contents on the microstructural evolution of long period stacking ordered phase and the corresponding mechanical properties in Mg–Gd–Y–Zn–Mn alloys. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2014. V. 612. P. 363-370. DOI: 10.1016/j.msea.2014.06.063.
13. **Prasad S.V., Prasad S.B., Verma K., Mishra R.K., Kumar V., Singh S.** The role and significance of Magnesium in modern day research-A review. *J. Magn. Alloy*. 2022. V. 10. N 1. P. 1-61. DOI: 10.1016/j.jma.2021.05.012.
14. **Виноградова С.С.** Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей. Часть 1. Спектрально-частотный анализ флуктуаций потенциала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 73-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6944. **Vinogradova S.S.** Prediction of electrochemical processes of local dissolution of stainless steels. Part 1. Spectral-frequency analysis of potential fluctuations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 73–79 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6944.
15. **Elambharathi B., Kumar S.D., Dhanoop V.U., Dinakar S., Rajumar S., Sharma S., Kumar V., Li C., Eldin E.M.T., Wojciechowski S.** Novel insights on different treatment of magnesium alloys: A critical review. *Heliyon*. 2022. V. 8. N 11. e11712. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11712.
16. **Мягкова И.Н., Евсеев А.К., Поляков Н.А., Дровосеков А.Б., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.** Физико-химические подходы к улучшению характеристик электрохирургического инструмента. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 6-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6649. **Myagkova I.N., Evseev A.K., Polyakov N.A., Drovosekov A.B., Goroncharovskaya I.V., Shabanov A.K.** Physicochemical approaches to improve the characteristics of electro-surgical instruments. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 6–13 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6649.
17. **Ghorbanpour S., McWilliams B.A., Knezevic M.** Effect of hot working and aging on the monotonic, cyclic and fatigue behavior of magnesium alloy WE43. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2019. V. 747. P. 27-41. DOI: 10.1016/j.msea.2019.01.056.
18. **Cui Y., Shi Y., Zheng J., Yan Z., Zhang J., Zhang Z., Wang Q., Xue Y.** Influence of heat treatment on the tensile properties and fatigue properties of Mg-8.8Gd-3.5Y-1.5Zn-0.5Zr alloy. *Mater. Res. Express*. 2021. V. 8. N 5. 056518. DOI: 10.1088/2053-1591/ac00f1.
19. **Yang Y., Xiong X., Chen J., Peng X., Chen D., Pan F.** Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022. *J. Magn. Alloy*. 2023. V. 11. N 8. P. 2611-2654. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.011.
20. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г.** Актуальные методы электрохимической обработки поверхности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 151-158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Dontsov M.G.** Actual methods of electrochemical surface treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 151–158 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.
21. **Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В.** Электроосаждение композиционных покрытий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.

- Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V.** Electrodeposition of composite coatings. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 4–38 (in Russian). DOI:10.6060/ivkkt.20206308.6212.
22. Esmaily M., Zeng Z., Mortazavi A.N., Gullino A., Choudhary S., Derra T., Benn F., D'Elia F., Muther M., Thomas S., Huang A., Allanore A., Kopp A., Birbilis N. A detailed microstructural and corrosion analysis of magnesium alloy WE43 manufactured by selective laser melting. *Additive Manufacturing*. 2020. V. 3. 101321. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101321.
23. Zumdick N.A., Jauer L., Kersting L.C., Kutz T.N., Schleifenbaum J.H., Zander D. Additive manufactured WE43 magnesium: A comparative study of the microstructure and mechanical properties with those of powder extruded and as-cast WE43. *Mater. Charact.* 2019. V. 147. P. 384-397. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.11.011.
24. Xie J., Zhang J., You Z., Liu S., Guan K., Wu R., Wang J., Feng J. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying. *J. Magn. Alloy*. 2021. V. 9. N 1. P. 41-56. DOI: 10.1016/j.jma.2020.08.016.
25. Liu J., Liu B., Min S., Yin B., Peng B., Yu Z., Wang C., Ma X., Wen P., Tian Y., Zheng Y. Biodegradable magnesium alloy WE43 porous scaffolds fabricated by laser powder bed fusion for orthopedic applications: Process optimization, *in vitro* and *in vivo* investigation. *Bioactive Mater.* 2022. V. 16. P. 301-319. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.02.020.
26. Kasach A.A., Pospelov A.V., Osipenko M.A., Lazorenko G.I., Bogdan E.O., Kasprzhitskii A.S., Kolchanova N.E., Kurilo I.I. Preparation of Chitosan–Graphite-Like Carbon-Nitride Biocoatings on AZ91 Magnesium Alloy. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. P. 32-41. DOI: 10.1134/S2070205122700058.
27. Zeng R.C., Yin Z.Z., Chen X.B., Xu D.K. Corrosion Types of Magnesium Alloys. *Chapter Metrics Overview*. 2018. DOI: 10.5772/intechopen.80083.

Поступила в редакцию 19.02.2024

Принята к опубликованию 29.02.2024

Received 19.02.2024

Accepted 29.02.2024

