



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

Получение и свойства конверсионных фосфатсодержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния

А. В. Поспелов¹✉, А. А. Касач², А. Р. Цыганов¹, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет, кафедра физической, коллоидной и аналитической химии,
ул. Свердлова, 13а, Минск 220006, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники,
ул. Свердлова, 13а, Минск 220006, Республика Беларусь

Аннотация

Целью статьи был синтез и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств в модельном растворе Хэнка фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния WE43, ZRE1 и QE22.

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа изучена морфология, микроструктура, элементный и фазовый составы легированных редкоземельными элементами магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43, а также конверсионных покрытий, формируемых на их поверхности в процессе фосфатирования. С помощью линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучены кинетические особенности коррозии исследуемых образцов магниевых сплавов в растворе Хэнка (pH = 7.4), имитирующем внутреннюю среду организма, до и после фосфатирования.

Установлено, что фосфатирование магниевых сплавов, легированных редкоземельными элементами, приводит к образованию на их поверхности малорастворимых плотных мелкозернистых покрытий с ярко выраженной кристаллической структурой толщиной от 16 до 21 мкм. Полученные конверсионные покрытия характеризуются следующим элементным составом: Са ≈ 40 мас. %; Р ≈ 15 мас. %; О ≈ 35 мас. %. Показано, что кристаллическая структура фосфатсодержащего покрытия представлена фазой брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В результате проведения электрохимических исследований коррозионного поведения магниевых сплавов в модельном растворе Хэнка (pH = 7.4) было установлено, что плотность тока коррозии уменьшается в ряду QE22, ZRE1, WE43 и составляет $i_{\text{корр}}$, А/см²: $5.2 \cdot 10^{-5}$; $2.5 \cdot 10^{-5}$; $2.0 \cdot 10^{-5}$. Полученные конверсионные покрытия на основе брусита способствуют снижению скорости коррозии магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно.

Ключевые слова: магний, редкоземельные элементы, конверсионное покрытие, брусит, коррозия

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой 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.

Благодарности: исследования методами сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центра физико-химических методов исследований Белорусского государственного технологического университета.

✉ Поспелов Андрей Владимирович, e-mail: andrei29088@mail.ru

© Поспелов А. В., Касач А. А., Цыганов А. Р., Курило И. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Поспелов А. В., Касач А. А., Цыганов А. Р., Курило И. И. Получение и свойства конверсионных фосфатсодержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;25(3): 504–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

For citation: Paspelau A. V., Kasach A. A., Tsyganov A. R., Kurilo I. I. Preparation and properties of conversion phosphate-containing coatings on magnesium alloys doped with rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 504–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

1. Введение

В последнее время в медицинском материаловедении все больше внимания уделяется био-разлагаемым сплавам магния [1, 2]. Конструкционные материалы на основе магния и его сплавов отличаются низкой плотностью, сравнимой с плотностью человеческой кости, а также хорошей переносимостью организмом [3]. Магний является активным металлом, поэтому его коррозия в водных средах сопровождается интенсивным выделением водорода. Быстрая и неоднородная коррозия магния в средах живого организма ограничивает его использование в качестве материала для изготовления ортопедических имплантатов. Для повышения механических свойств и коррозионной прочности магний легируют различными металлами (Zn, Al, Mn, Nd, Ce, Y, Ca и др.) [4, 5]. Однако превышение предельных количеств легирующих добавок, особенно Al, Zn и редкоземельных элементов (РЗЭ), может способствовать снижению коррозионной устойчивости и биосовместимости сплавов, а также повышению токсичности образующихся продуктов коррозии [6–8].

Для повышения коррозионной устойчивости и биосовместимости используют различные физические (лазерная обработка, магнетронное напыление, интенсивная пластическая деформация) [12–14], химические (конверсионные покрытия) [15–20] и электрохимические (анодно-плазменное анодирование, электрофоретическое осаждение) [21–25] способы обработки поверхности сплавов магния, а также наносят покрытия на основе биополимеров [9–11]. Среди перечисленных способов химическое нанесение конверсионных покрытий (КП) является наиболее простым, доступным, позволяет обрабатывать изделия сложной геометрической конфигурации. Методом химической обработки могут быть получены КП на основе фторидов магния [16, 17, 26], фосфатов цинка [27, 28], стронция [18], магния [28, 29], кальция [15, 28, 30–32].

Способ получения на сплавах магния КП на основе фторидов является экологически опасным, так как для этих целей используют 20–40%-ный раствор HF, пары которой оказывают

сильное раздражающе действие на органы дыхания, глаза и кожу человека. Наиболее экологически и экономически обоснованным являются способы получения КП на основе фосфатов биоактивных металлов (Ca, Mg, Zn). Материалы на основе двухводного гидрофосфата кальция, соответствующего кристаллической структуре брусита, не токсичны, обладают высокой биосовместимостью, проявляют остеокондуктивные свойства, а также интегрируются в костный матрикс при ремоделировании здоровой кости, что существенно облегчает остеоинтеграцию имплантата [33, 34]. Защитные свойства КП на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зависят от их микроструктуры и пористости. Наиболее плотные КП с высокими антикоррозионными свойствами формируются при pH раствора фосфатирования ≈ 2.8 – 3.5 и температурах синтеза 37 – 70 °C [15, 35–38]. Получение и защитные свойства данного вида КП детально изучены для чистого магния [15, 38] и сплавов на основе системы Mg-Al-Zn (серия AZ) [28, 30–32, 35–37]. Использование данного типа покрытий позволяет снизить скорость коррозии легированных алюминием и цинком сплавов магния в модельных биологических средах до 62 раз [28]. Однако известно, что алюминий вреден для нейронов [39] и остеобластов [40], а также связан с деменцией и болезнью Альцгеймера [39]. Магниево-сплавовые, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), представляют значительный интерес для научных и практических исследований в области создания биоразлагаемых материалов. Данная группа сплавов характеризуется высокими прочностными характеристиками и хорошей биосовместимостью. Модификация поверхности данной группы сплавов КП на основе брусита позволяет увеличить их коррозионную устойчивость в биологических средах организма, а также снизить цитотоксичность поверхности имплантата.

Целью данной работы был синтез и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств в модельном растворе Хэнка фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния WE43, ZRE1 и QE22.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы магниевых сплавов марок QE22, ZRE1 и WE43, номинальные составы которых представлены в табл. 1.

Образцы сплавов нарезают на заготовки размером 30×20×5 мм³, которые затем механически шлифовали наждачной бумагой P1000 и P2000 в среде 96%-ного этанола.

Для получения фосфатсодержащих конверсионных покрытий использовали раствор следующего состава, моль/дм³: Ca(NO₃)₂ – 0.2; H₃PO₄ – 0.3. Значение водородного показателя раствора доводили до 3.0 ± 0.1 добавлением 3 М раствора NaOH. Время нанесения покрытий составляло 60 мин при температуре 70±2 °С.

Морфологию и микроструктуру поверхности полученных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDX JED-2201 (Jeol Ltd.). Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker AXS). Материал катода – Cu (Kα-1.5406 Å). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне 2θ от 5 до 80° при шаге сканирования 0.05 °/с. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения Match по положению и относительной интенсивности полученных пиков с использованием эталонной базы дифракционных данных COD (Crystallography Open Database).

Коррозионное поведение образцов сплавов магния изучали в растворе Хэнка, 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; pH – 7.4.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab

PGSTAT 302N, модернизированным модулем импедансной спектроскопии FRA 32N, в трех-электродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный, а противоэлектродом – платиновый электрод. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +200 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Спектры импеданса снимали при значении стационарного потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10⁻² Гц. Время стабилизации стационарного потенциала составляло 30 мин. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения «ZView». Все электрохимические исследования проводились не менее трех раз.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов магниевых сплавов до (рис. 1а–в) и после (рис. 1д–е) нанесения КП. В структуре магниевых сплавов QE22 (рис. 1а), ZRE1 (рис. 1б) и WE43 (рис. 1в) присутствуют участки, характерные для интерметаллических частиц (ИМЧ). В табл. 2 представлены результаты точечного EDX анализа поверхности исходных образцов. Согласно полученным данным, сплав QE22 состоит из магниевой матрицы и ИМЧ, обогащенных неодимом (27.3 мас. %), серебром (8.5 мас. %) и незначительным количеством циркония (0.4 мас. %). ИМЧ сплава ZRE1 преимущественно содержат цинк (19.1 мас. %) и церий (9.9 мас. %). В магниевой матрице сплава WE43 содержится до 5.6 мас. % неодима, нали-

Таблица 1. Элементный состав используемых сплавов магния

Содержание в сплаве, мас. %							
Сплав ZRE1							
Zn	P3Э	Zr	Si	Cu	Mn	Ni	Mg
2.7	3.18	0.53	0.01	0.01	0.2	0.001	баланс
Сплав QE22							
Ag	Nd	Zr	Cu	Ni	Mg		
2.0–3.0	1.7–2.5	0.4–1.0	0.1	0.01	баланс		
Сплав WE43							
Y	Nd	P3Э	Zr	Mg			
3.7	3.2	0.96	0.51	баланс			

чие которого может быть обусловлено термической обработкой сплава в процессе его изготовления. По сравнению с другими сплавами WE43 характеризуется наличием ИМЧ меньшего размера, длина и ширина которых варьируется от 10 до 70 мкм. ИМЧ этого сплава состоят из неодима ≈ 20 мас. %; иттрия ≈ 4.5 мас. %; празеодима ≈ 1 мас. %; церия ≈ 0.5 мас. % (табл. 2).

Химическая обработка образцов магниевых сплавов приводит к формированию на их поверхности зернистых и шероховатых покрытий (рис. 1г–е). Как видно из представленных данных, наиболее неоднородной структурой обладает КП на сплаве QE22 (рис. 1г), что, вероятно, обусловлено наличием в его составе серебра, отличающегося относительно низкой реакционной способностью.

Полученные КП преимущественно состоит из кальция, фосфора и кислорода, что указывает на формирование фосфатсодержащих пленок. В табл. 3 представлены результаты EDX анализа поверхности образцов после нанесения КП.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения и элементные карты поперечных шлифов, исследуемых образцов сплавов после фосфатирования. Как видно из представленных данных, толщина слоя КП на поверхности исследуемых сплавов варьируется от 16 до 21 мкм и полностью состоит из кальция и фосфора.

Покрытие, сформированное на поверхности сплава QE22, характеризуется наибольшей неоднородностью, а также наличием микротрещин (рис. 2а). Образование на поверхности сплава QE22 неоднородного покрытия с боль-

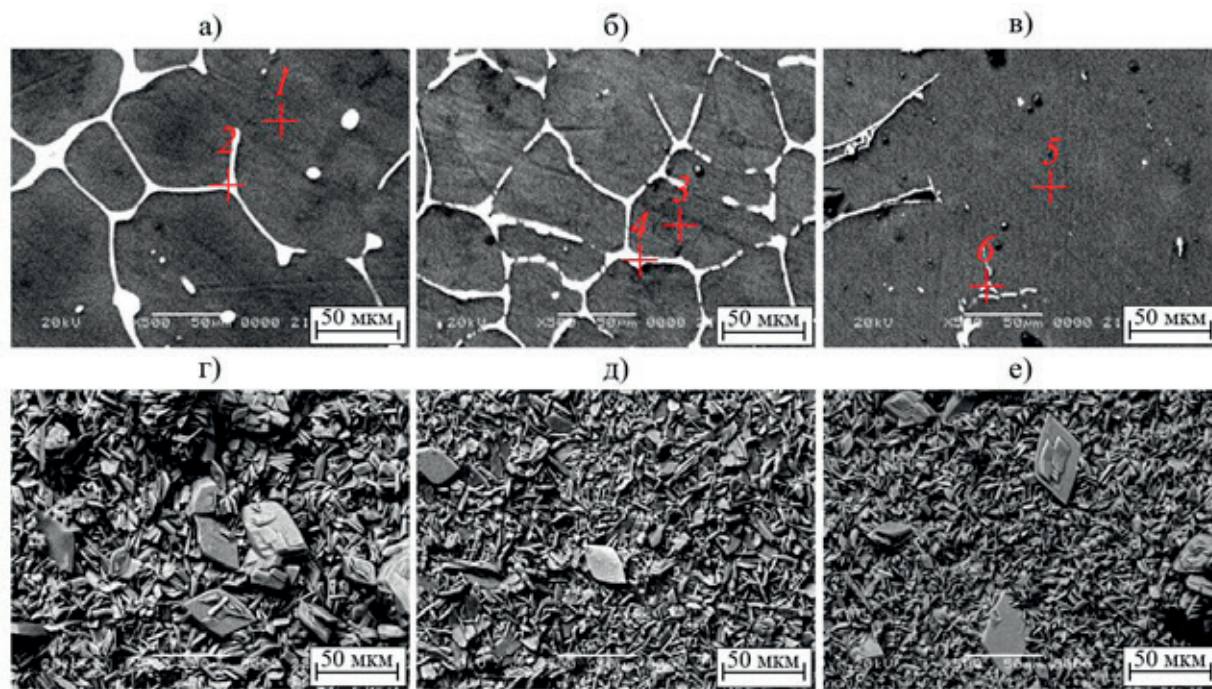


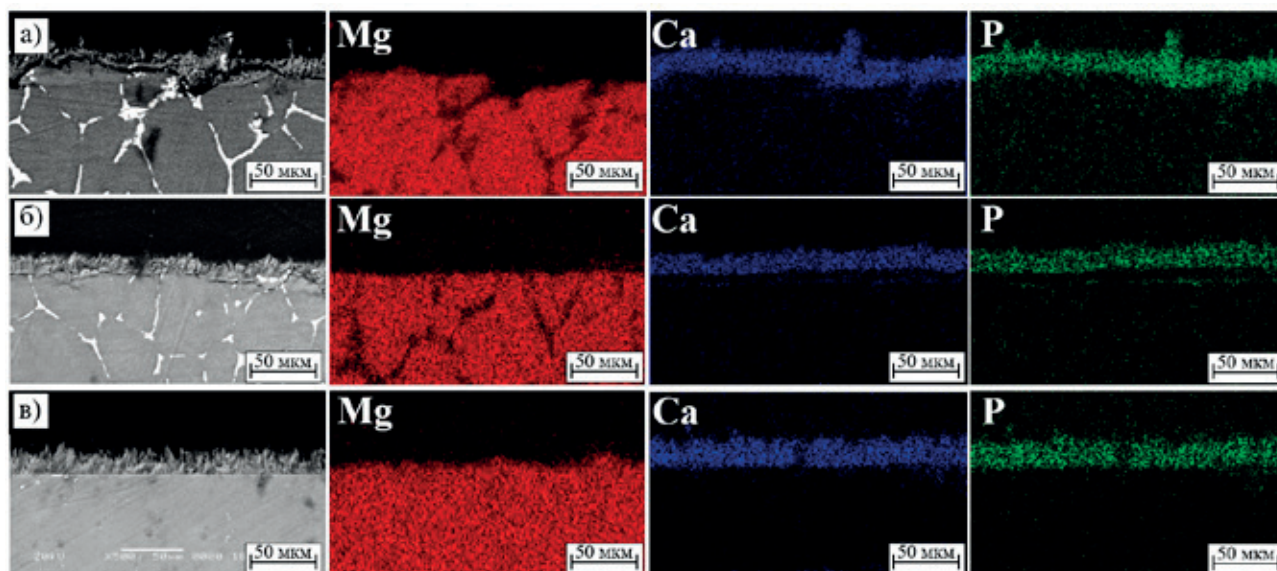
Рис. 1. СЭМ изображение поверхности образцов сплавов магния до (а–в) и после (г–д) фосфатирования. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

Таблица 2. Данные результатов точечного элементного анализа исходных образцов сплавов магния (анализируемые области указаны на рис. 1)

Номер точки	Содержание, мас. %								
	Mg	Zr	Ag	Nd	Zn	Pr	Ce	La	Y
1	100.0	–	–	–	–	–	–	–	–
2	63.8	0.4	8.5	27.3	–	–	–	–	–
3	100.0	–	–	–	–	–	–	–	–
4	63.1	1.3	–	1.8	19.1	0.8	9.9	4.1	–
5	94.4	–	–	5.6	–	–	–	–	–
6	71.4	–	–	21.1	–	1.3	0.6	–	4.6

Таблица 3. Элементный состав образцов сплавов магния после фосфатирования

Сплав	Содержание, мас. %								
	O	P	Ca	Y	Zn	Zr	La	Ce	Nd
QE22	35.3	15.5	45.1	–	–	4.1	–	–	–
ZRE1	38.3	15.1	40.8	–	1.3	2.4	0.9	1.2	–
WE43	36.4	13.8	40.9	1.5	–	4.0	1.4	0.9	1.1


Рис. 2. СЭМ изображение и элементные карты поперечных шлифов сплавов магния после фосфатирования. Сплав: а – QE22; б – ZRE1; в – WE43

шим количеством дефектов в виде микротрещин, вероятно, обусловлено наличием в его структуре ИМЧ с высоким содержанием серебра, достигающим 8.5 мас. % (табл. 2). Повышенную дефектность формируемого покрытия можно объяснить тем, что по сравнению с магнием серебро характеризуется существенно большим значением стандартного электродного потенциала и химически устойчиво в кислых средах в отсутствие окислителей (в том числе в растворах H_3PO_4). Поэтому в процессе формирования конверсионных покрытий (КП) участки с высоким содержанием серебра выступают в роли катодов, на поверхности которых протекает восстановление деполяризатора (водорода), а на участках, граничащих с серебросодержащими ИМЧ, происходят процессы ионизации магния.

Увеличение скорости локального растворения магниевой матрицы вокруг катодных частиц (фаза $Mg_{12}Nd_2Ag$), и, как следствие, интенсификация процесса выделения водорода на ИМЧ, приводят к образованию неплотных фосфатсодержащих покрытий со значительным количеством структурных дефектов (рис. 2а). Сформиро-

ванные КП ограничивают контакт коррозионной среды с металлической подложкой, снижая скорость коррозии магниевых сплавов QE22. Однако наличие дефектов в КП в области катодных ИМЧ приводит к развитию подпленочной коррозии и водородному отслоению покрытия.

Методом РФА установлен фазовый состав исследуемых образцов (рис. 3). Известно, что РЗЭ обладают низкой растворимостью в магнии, поэтому при их кристаллизации образуются отдельные фазы, способствующие повышению прочностных характеристик сплава [41, 42]. Согласно полученным данным (рис. 3а, б), в структуре сплавов QE22 и ZRE1 образуются ИМЧ состава $Mg_{12}Nd_2Ag$ и $(Mg, Zn)_{12}PЗЭ$ соответственно, что согласуется с литературными данными [41, 42]. На дифрактограммах сплава WE43 интенсивные рефлексы, характерные для ИМЧ $Mg_{12}Nd$ и $Mg_{12}Nd_2Y$, выявить не удалось. При этом дифракционные пики фазы α -Mg для сплава WE43 (рис. 3в) смещены в сторону меньших углов 2θ по сравнению с дифракционными пиками α -Mg для сплавов QE22 и ZRE1. Данный сдвиг свидетельствует об увеличении межпло-

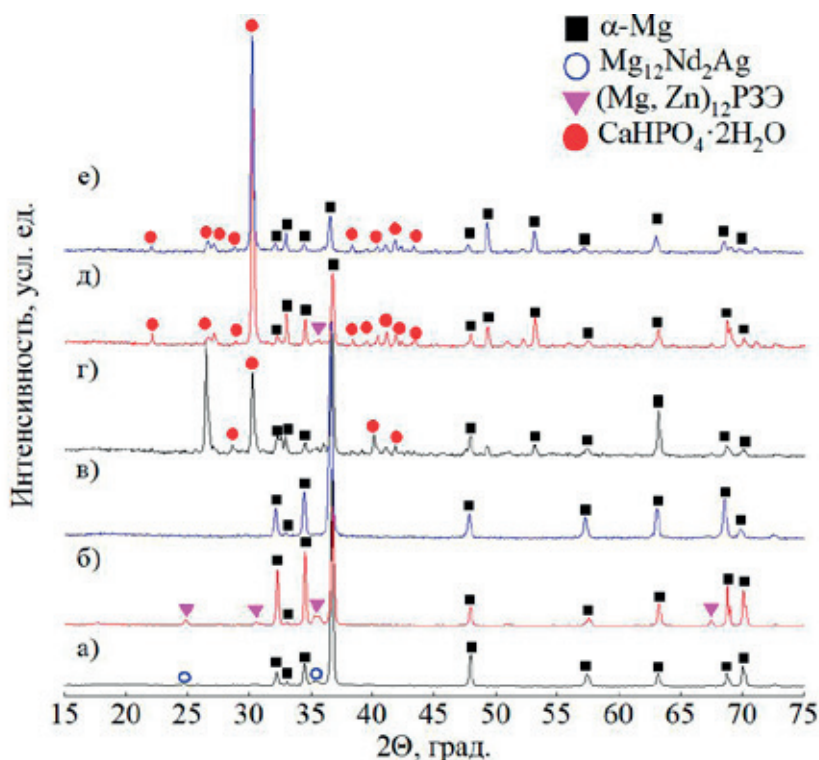
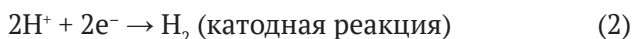


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сплавов магния до (а–в) и после (г–е) фосфатирования. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

скостного расстояния за счет включения атомов Nd в кристаллическую решетку магния и образования твердого раствора замещения, что подтверждается данными EDX анализа.

На дифрактограммах образцов всех исследуемых сплавов после нанесения КП присутствуют рефлексы, соответствующие фазе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3г–е).

Образование дигидрата гидроортофосфата кальция в процессе получения КП можно объяснить следующим образом. При погружении образцов сплавов магния в раствор фосфатирования, который имеет слабокислый pH, наблюдается интенсивное растворение магния, сопровождающееся выделением водорода и, как следствие, локальным повышением pH на границе раздела фаз электрод | электролит:



Локальное подщелачивание электролита, находящегося в контакте с поверхностью магниевых сплавов, способствует формированию на их поверхности слоя, преимущественно состоящего из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по следующей реакции:



На рис. 4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые образцов магниевых сплавов в растворе Хэнка, а в табл. 4 – электрохимические параметры коррозии исследуемых сплавов, рассчитанные по данным электрохимической поляризации. На анодной поляризационной кривой (ПК) сплава QE22 в диапазоне потенциалов от -1.3 до -1.2 В можно выделить линейную область, которая соответствует процессу активного растворения сплава. На анодных ветвях ПК сплавов ZRE1 и WE43 соответственно в области потенциалов -1.35 –(-1.30) В и -1.4 –(-1.35) В можно выделить активно-пассивную область, наличие которой может указывать на формирование плотного слоя продуктов коррозии. Резкое изменение значений углового коэффициента b_a анодной ПК, наблюдаемое при дальнейшем смещении потенциала в область положительных значений, обусловлено пробоем сформированного оксидно-гидроксидного слоя и началом активного растворения сплава. Независимо от состава магниевых сплавов катодные ветви ПК имеют практически одинаковый наклон, а значения катодного коэффициента $|b_k|$ варьируются в диапазоне от 0.25 до 0.27 В. Данный факт указывает на однотипность механизмов катодных

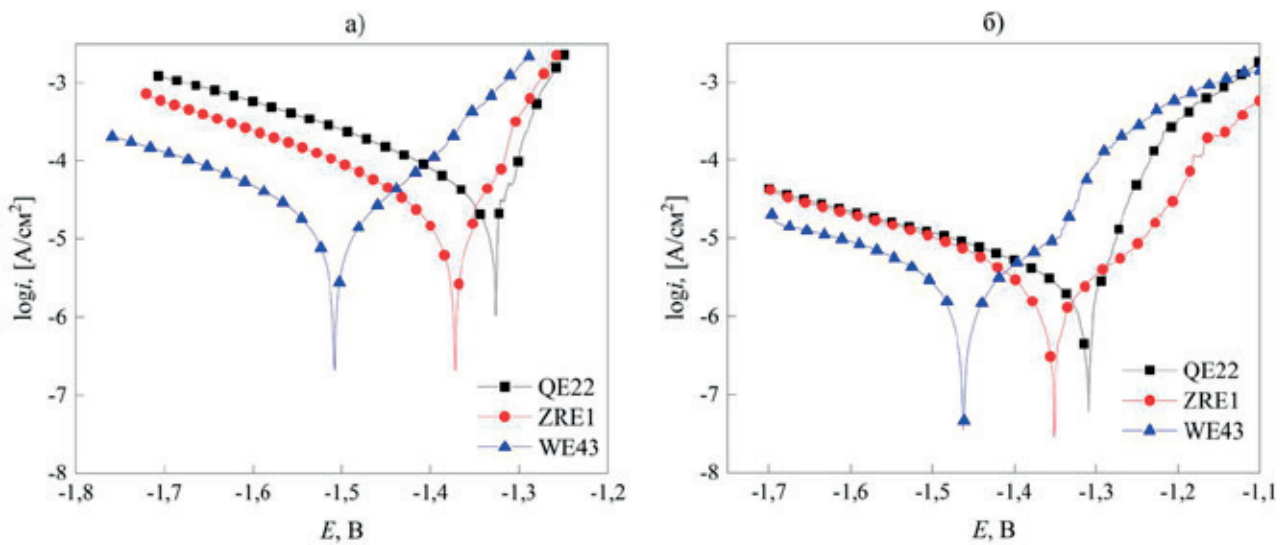


Рис. 4. Поляризационные кривые образцов сплавов магния до (а) и после фосфатирования (б)

Таблица 4. Электрохимические параметры коррозии образцов сплавов магния

Образец	$ b_k , B$	$ a_k , B$	$ b_a , B$	$ a_a , B$	$i_{корр}, A/cm^2$
Исходные образцы сплавов					
QE22	0.27	2.46	0.09	0.95	$5.2 \cdot 10^{-5}$
ZRE1	0.25	2.51	0.07	1.01	$2.5 \cdot 10^{-5}$
WE43	0.27	2.70	0.10	0.97	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Сплавы с конверсионным покрытием					
QE22	0.33	3.14	0.07	0.99	$3.4 \cdot 10^{-6}$
ZRE1	0.36	3.29	0.17	0.41	$3.3 \cdot 10^{-6}$
WE43	0.35	3.38	0.17	0.52	$3.2 \cdot 10^{-6}$

процессов, протекающих при коррозии исследуемых сплавов.

Согласно приведенным данным, наименьшей коррозионной устойчивостью в растворе Хэнка обладает сплав QE22 (плотность тока коррозии $5.2 \cdot 10^{-5} A/cm^2$). Сплав WE43 характеризуется в 2.6 и 1.25 раза более низкой скоростью коррозии в исследуемой среде, чем сплавы QE22 и ZRE1 соответственно.

Нанесение КП способствует снижению скорости коррозии сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. На анодных ветвях ПК сплавов ZRE1 и WE43 наблюдается существенное расширение активно-пассивной области и увеличение углового коэффициента b_a , что указывает на торможение анодных процессов. Несмотря на близкие значения плотностей токов коррозии исследуемых сплавов с нанесенным КП, кинетика анодного процесса сплава QE22 в растворе Хэнка существенно отличается от образцов сплавов ZRE1 и WE43. Угол наклона анодной ветви ПК сплава QE22 после фосфати-

рования практически не изменяется, что может указывать на низкую защитную способность сформированного КП.

Для более детального изучения коррозионных процессов исследуемых образцов в растворе Хэнка использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На спектрах импеданса образцов магниевых сплавов, представленных в виде диаграмм Найквиста, можно выделить три временные константы: емкостные полуокружности в области высоких и низких частот, а также индуктивную петлю в области низких частот (рис. 5). Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через слой продуктов коррозии, а в области низких частот – отражает релаксационные процессы массопереноса в твердой фазе, а также сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. Низкочастотный индуктивный отклик указывает на активную ионизацию электрода.

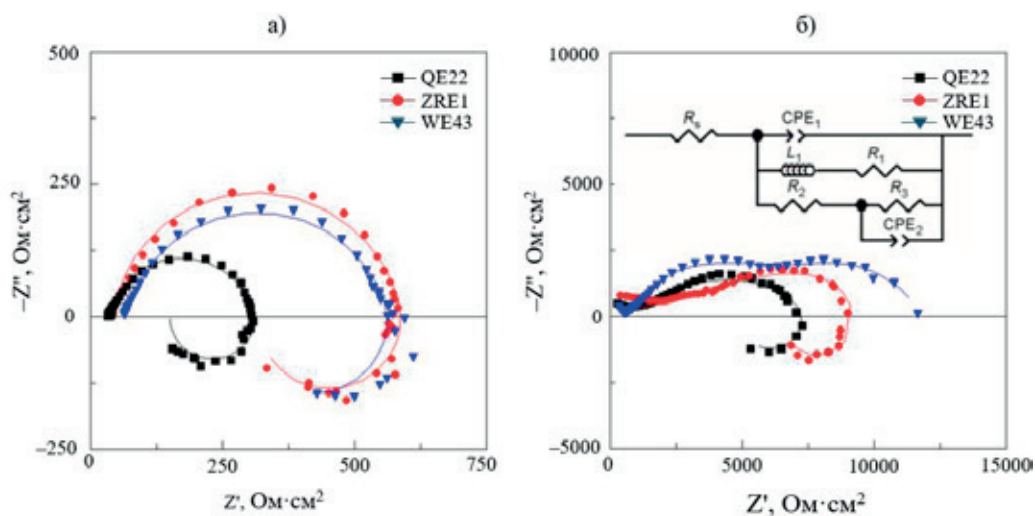


Рис. 5. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста образцов сплавов магния без (а) и с нанесенным КП (б)

КП на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствуют росту значений модуля импеданса исследуемых сплавов, о чем свидетельствует увеличение диаметров емкостных полуокружностей. На спектрах импеданса образцов сплавов QE22 и ZRE1 в области низких частот присутствует петля индуктивности. Наличие петли индуктивности на спектрах ЭИС для сплавов с КП может свидетельствовать о дефектности сформированного покрытия и протекании процессов ионизации магния под сформированным слоем $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Годограф импеданса сплава WE43 с КП характеризуется отсутствием петли индуктивности в области низких частот, что может быть обусловлено целостностью сформированного покрытия.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на вставке рис. 5б. В предложенной схеме: R_s – сопротивление электролита; R_1 – сопротивление слоя образующихся продуктов коррозии; L – параметр ин-

дуктивности; R_2 – поверхностное сопротивление; CPE_1 – емкостной отклик слоя продуктов коррозии; R_3 – сопротивление переноса заряда; CPE_2 – емкостной отклик двойного электрического слоя. Для количественного описания спектров импеданса образца сплава WE43 с КП индукционные процессы не учитывались, ввиду их отсутствия.

Полученные данные указывают, что наибольшей коррозионной устойчивостью в растворе Хэнка обладает сплав WE43 с нанесенным КП. Полученные результаты согласуются с данными, полученными методом линейной поляризации.

Коррозия магниевых сплавов протекает с выделением газообразного водорода, что приводит к возрастанию pH растворов. Поэтому сравнительную оценку защитной способности полученных покрытий целесообразно проводить по динамике изменения pH коррозионной среды, находящейся в контакте с исследуемыми образцами.

Таблица 5. Результаты подбора эквивалентной схемы

Марка сплава	R_s , Ом·см ²	$\text{CPE1}, 10^{-5}$ Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_1	L , кН	R_1 , кОм·см ²	R_2 , кОм·см ²	$\text{CPE2}, 10^{-4}$ Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ^{nm}	n_2	R_3 , Ом·см ²
Исходные образцы сплавов									
QE22	42.1	2.2	0.91	5.44	0.55	0.54	30.0	0.90	13
ZRE1	32.0	2.8	0.90	1.71	0.17	0.23	40.4	0.30	75
WE43	65.7	5.0	0.85	13.76	0.35	0.50	3.0	0.90	15
С конверсионным покрытием									
QE22	48.0	4.4	0.80	190.50	12.90	0.93	0.25	0.48	6902
ZRE1	90.0	9.1	0.20	50.00	11.00	0.60	0.14	0.60	47361
WE43	496.7	1.1	0.65	–	6.90	4.38	1.86	0.73	–

На рис. 6 представлены зависимости рН раствора Хэнка от времени экспозиции в них исходных образцов сплавов магния. Начальное значение водородного показателя раствора Хэнка составляет 7.4. После 24 часов погружных испытаний сплава QE22 в растворе Хэнка, значение рН изменяется скачкообразно и составляет ≈11. Дальнейшее увеличение времени экспозиции сплава QE22 до 7 суток не приводит к существенному увеличению рН среды, что, вероятно, обусловлено образованием малорастворимого слоя продуктов коррозии – гидроксида и карбоната магния. Сплавы ZRE1 и WE43 характеризуются более низкой скоростью коррозии в растворе Хэнка. Так, значения рН коррозионных сред после первых 24 часов погружных испытаний сплавов ZRE1 и WE43 составляют 9.2 и 9.3, а после 7 суток – 10.1 и 10.0 соответственно.

КП на основе брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствует существенному уменьшению скорости подщелачивания раствора Хэнка при погружных испытаниях исследуемых образцов сплавов. После 24 часов испытаний фосфатированного сплава QE22 рН электролита составил 8.3, а после 3 суток наблюдается резкое увеличение рН среды до 11.3, что указывает на начало активного растворения сплава. При погружных испытаниях фосфатированных сплавов ZRE1 и WE43 с КП в течение первых 3 суток значения рН раствора Хэнка практически не изменяются и составляют 7.5 и 7.6 соответственно. Сравнительный анализ динамики изменения рН коррозионных сред при контакте с фосфатированными сплавами ZRE1 и WE43

показывает, что во временном интервале 3–5 суток более активно протекает подщелачивание раствора с погруженным в него сплавом WE43. Однако после 7 суток погружных испытаний значения рН коррозионных сред становятся практически одинаковыми и составляют ≈8.4.

На рис. 7 и 8 представлены СЭМ изображения поверхности образцов сплавов магния после их экспозиции в растворе Хэнка в течение 24 ч и 7 суток соответственно. Поверхность сплава QE22 после первых 24 часов коррозионных испытаний практически полностью покрыта неоднородным слоем продуктов коррозии, а в его структуре наблюдается образование макродефектов (рис. 7а). Сплавы ZRE1 и WE43 менее подвержены коррозионному разрушению в первые сутки испытаний, что обусловлено образованием плотного слоя продуктов коррозии, препятствующего дальнейшему растворению сплавов. Образец сплава QE22 после 7 суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка практически полностью растворяется. Увеличение длительности экспозиции сплава ZRE1 в растворе Хэнка до 7 суток приводит к образованию в его структуре очагов язвенной коррозии.

На поверхности сплава QE22 с нанесенным КП после первых 24 часов погружных испытаний в растворе Хэнка наблюдается образование пор, диаметр которых варьируется от 10 до 40 мкм, а 7 суток – покрывается сплошным слоем продуктов коррозии, с нарушением целостности покрытия, что может указывать о слабых защитных свойствах КП ввиду его неоднородности и де-

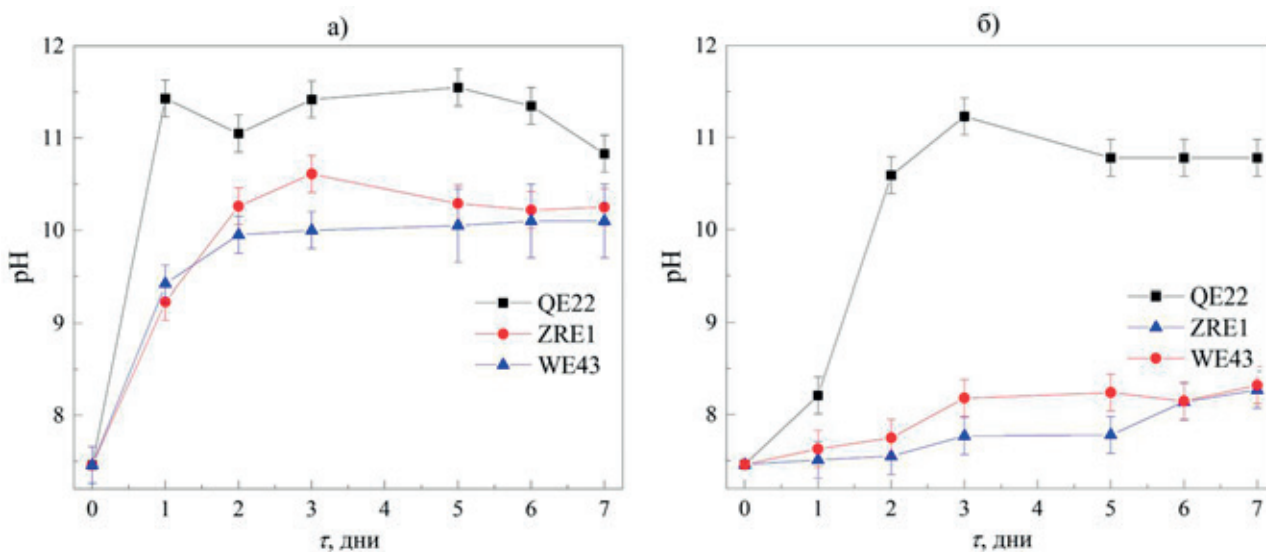


Рис. 6. Динамика изменения рН раствора Хэнка в процессе погружных испытаний коррозии сплавов до (а) и после (б) химической обработки

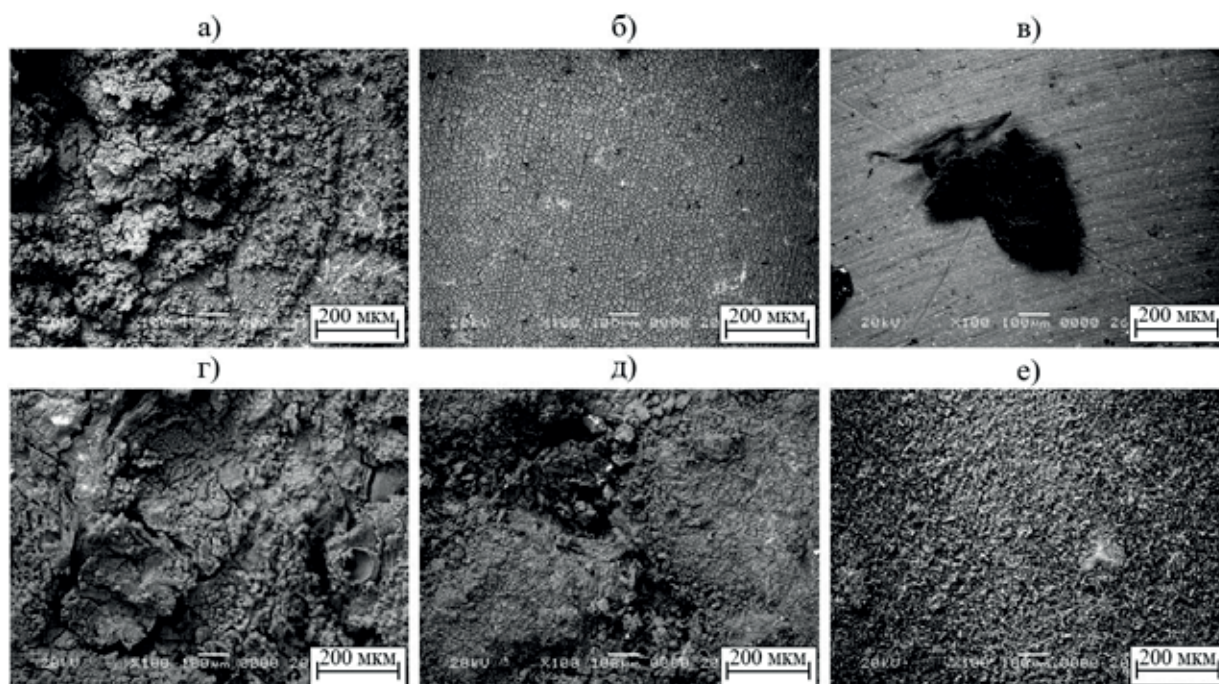


Рис. 7. СЭМ изображения исходных образцов сплавов магния после 24 часов (а–в) и 7 (г–е) суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

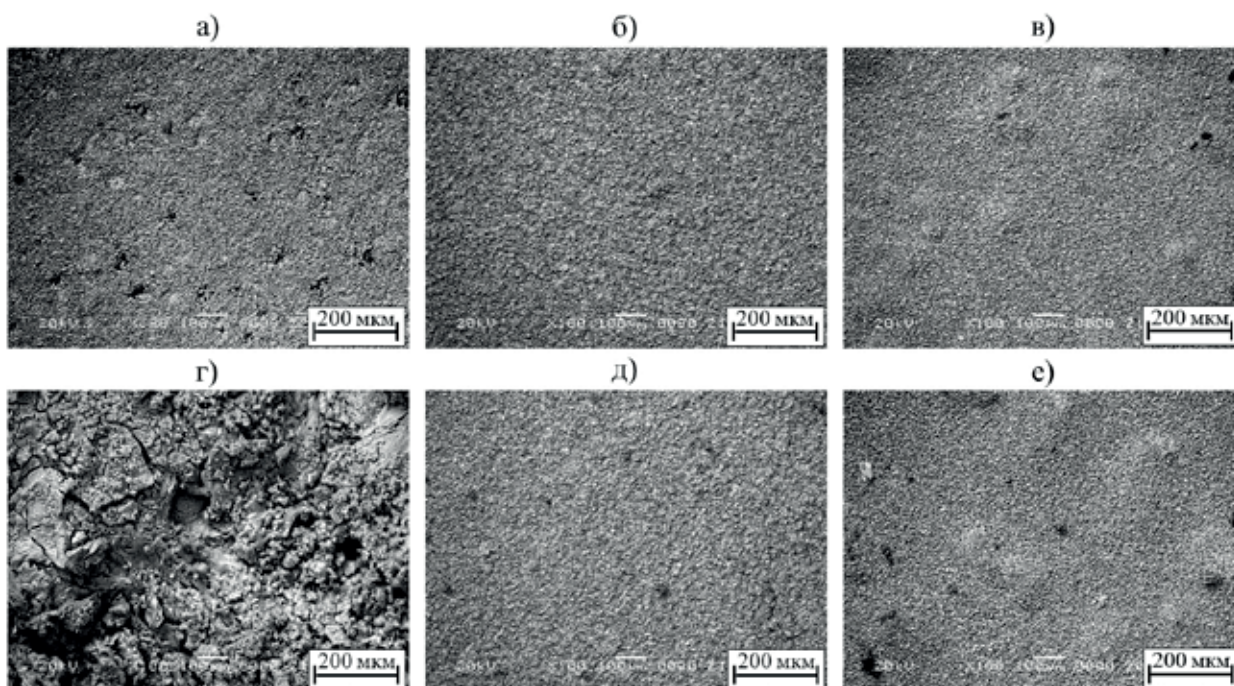


Рис. 8. СЭМ изображения фосфатированных сплавов магния после 24 часов (а–в) и 7 (г–е) суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

фектности. Микроструктура образцов сплавов ZRE1 и WE43 с нанесенным КП после первых 24 часов коррозионных испытаний в растворе Хэнка практически не изменяется, а при дальнейшем увеличении экспозиции до 7 суток на их

поверхности наблюдается образование незначительного количества локальных очагов коррозии в виде пор.

На рис. 9 представлены изображения поверхности исследуемых образцов сплавов магния без

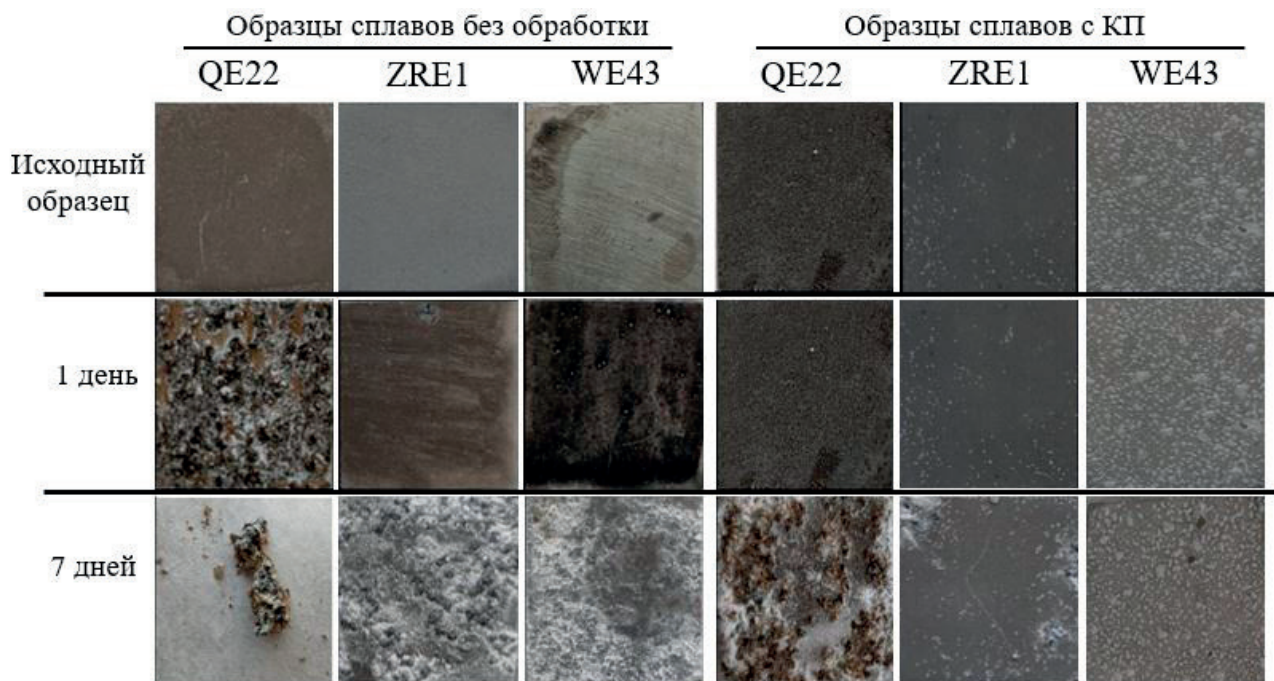


Рис. 9. Фотографии поверхности образцов сплавов магния после коррозионных испытаний в растворе Хэнка

и с нанесенным КП после первых 24 ч и 7 дней экспозиции в растворе Хэнка.

После первых 24 часов коррозионных испытаний на поверхности магниевых сплавов QE22 наблюдается образование очагов коррозии; после 7 суток – полное растворение образца. Визуальная оценка поверхности сплавов ZRE1 и WE43 показала, что данные материалы после 7 дней испытаний сохраняют свою целостность. Поверхность сплава QE22 с КП после первых 24 ч погружных испытаний не претерпевает существенных изменений. С увеличением длительности экспозиции фосфатированного сплава QE22 до 7 суток происходит практически полное заполнение его поверхности продуктами коррозии. На поверхности образцов сплавов ZRE1 и WE43 с КП покрытием, после 7 суток коррозионных испытаний отсутствуют визуально видимые очаги коррозии.

Таким образом, выявлено, что конверсионные покрытия на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушита) демонстрируют снижение скорости коррозии магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей [28, 31, 32], показавшими, что аналогичные покрытия на легированных алюминием сплавах магния (серии AZ) способны снижать плотность тока коррозии в 19–62 раза, а различия в

защитных свойствах конверсионных покрытий на основе брушита связаны с влиянием состава подложки на структуру и дефектность формируемых покрытий. Проведенные нами исследования также подтверждают данное предположение и подчеркивает необходимость учитывать химический состав и структуру магниевых сплавов при разработке способов нанесения на них конверсионных покрытий. Важно отметить, что несмотря на высокую эффективность защитных конверсионных покрытий на сплавах магния серии AZ, использование этих сплавов в качестве имплантационных материалов сопряжено с рисками, связанными с присутствием алюминия. Избыточное содержание алюминия в организме человека оказывает негативное воздействие на нейроны, остеобласты и может привести к болезни Альцгеймера, что еще раз подчеркивает необходимость внимательного выбора марки сплавов магния для изготовления материалов для ортопедических имплантатов.

4. Заключение

Фосфатирование образцов магниевых сплавов в растворах, содержащих нитрат кальция, приводит к формированию малорастворимых плотных мелкозернистых покрытий с ярко выраженной кристаллической структурой, включающих $\text{Ca} \approx 40$ мас. %; $\text{P} \approx 15$ мас. %; $\text{O} \approx 35$ мас. % и в

основном состоящих из брушита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Наиболее выраженной неоднородностью, а также наличием микротрещин характеризуется покрытие, сформированное на поверхности сплава QE22, что, вероятно, обусловлено наличием в его составе серебра. Коррозионной устойчивостью сплавов магния в растворе Хэнка (pH = 7.4), имитирующем внутреннюю среду организма, уменьшается в ряду QE22, ZRE1, WE43, а значения плотности тока коррозии $i_{\text{корр}}$ составляют $5.2 \cdot 10^{-5}$, $2.5 \cdot 10^{-5}$ и $2.0 \cdot 10^{-5}$ А/см² соответственно. Нанесение КП способствует снижению скорости коррозии сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. Таким образом, показано, что наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия, сформированные на сплаве WE43. Погружные коррозионные испытания показали, что образцы фосфатированных сплавов ZRE1 и WE43 без видимых повреждений выдерживают воздействие раствора Хэнка более 7 суток.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

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.

Список литературы

- Riaz U., Shabib I., Haider W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications – A review. *Journal Biomedical Materials Research – Part B Applied Biomaterials*. 2019;107: 1970–1996. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34290>
- Zheng Y. F., Gu X. N., Witte F. Biodegradable metals. *Materials Science Engineering R: Reports*. 2014;77: 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>
- Tan J., Ramakrishna S. Applications of magnesium and its alloys : A review. *Applied Sciences*. 2021;11(15): 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
- Król M. Solidification characteristics of Mg-Li-Al alloys. *Solid State Phenomena*. 2018;275: 41–52. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.275.41>
- Gusieva K., Davies C. H. J., Scully J. R., Birbilis N. Corrosion of magnesium alloys: The role of alloying. *International Materials Reviews*. 2015;60(3): 169–194. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000046>
- Antoniac I. V., Miculescu M., Mănescu V., ... Earar K. Magnesium-based alloys used in orthopedic

surgery. *Materials*. 2022;15(3): 1148. <https://doi.org/10.3390/ma15031148>

7. Gu X., Zheng Y., Cheng Y., Zhong S., Xi T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2029;30(4): 484–498. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.021>

8. Drynda A., Deinet N., Braun N., Peuster M. Rare earth metals used in biodegradable magnesium-based stents do not interfere with proliferation of smooth muscle cells but do induce the upregulation of inflammatory genes. *Journal of Biomedical Materials Research – Part A*. 2019;91: 360–369. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32235>

9. Ma Y., Talha M., Wang Q., Zhou N., Li Z., Lin Y. A multifunctional coating with modified calcium phosphate/chitosan for biodegradable magnesium alloys of implants. *New Journal of Chemistry*. 2022;46: 4436–4448. <https://doi.org/10.1039/d2nj00147k>

10. Kozina I., Krawiec H., Starowicz M., Kawalec M. Corrosion resistance of MgZn alloy covered by chitosan-based coatings. *International Journal Molecular Sciences*. 2021;22 (15): 8301. <https://doi.org/10.3390/ijms22158301>

11. Huang W., Mei D., Zhang J., ... Guan S. Improved corrosion resistance and cytocompatibility of Mg–Zn–Y–Nd alloy by the electrografted polycaprolactone coating. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2021;629: 127471. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127471>

12. Pulido-González N., Torres B., Zheludkevich M. L., Rams J. High Power Diode Laser (HPDL) surface treatments to improve the mechanical properties and the corrosion behaviour of Mg-Zn-Ca alloys for biodegradable implants. *Surface and Coatings Technology*. 2020;402: 126314. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126314>

13. Liu Y., Curioni M., Dong S., Liu Z. Understanding the effects of excimer laser treatment on corrosion behavior of biodegradable Mg-1Ca alloy in simulated body fluid. *Journal of Magnesium and Alloy*. 2021;10(4): 1004–1023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.011>

14. Hou S., Yu W., Yang Z., Li Y., Yang L., Lang S. Properties of titanium oxide coating on MgZn alloy by magnetron sputtering for stent application. *Coatings*. 2020;10(10): 1–10. <https://doi.org/10.3390/coatings10100999>

15. Braga J. de O., Carvalho de S. M., Silva L. M. C., ... Nunes E. H. M. Fabrication and characterization of dicalcium phosphate coatings deposited on magnesium substrates by a chemical conversion route. *Surface and Coatings Technology*. 2020;386: 125505. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125505>

16. Sathyaraj M., Ravichandran K., Narayanan S. Controlling the rate of degradation of Mg using magnesium fluoride and magnesium fluoride-magnesium phosphate duplex coatings. *Journal*

- Magnesium and Alloy*. 2022;10(1): 295–312. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.005>
17. Cheng S., Wang W., Wang D., ... Zhang Y. An in vitro and in vivo comparison of Mg(OH)₂, MgF₂- and HA-coated Mg in degradation and osteointegration. *Biomaterials Science*. 2020;8: 3320–3333. <https://doi.org/10.1039/d0bm00467g>
18. Chen X. B., Nisbet D. R., Li R. W., ... Birbilis N. Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(3): 1463–1474. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.11.016>
19. Chunyan Z., Shangju L., Baoxing Y., ... Fuhui W. Ratio of total acidity to pH value of coating bath: A new strategy towards phosphate conversion coatings with optimized corrosion resistance for magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2019;150: 279–295. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.046>
20. Wu Q., Yu B., Zhou P., Zhang T., Wang F. Fabrication of phosphate conversion coatings on rolled AZ31 magnesium alloy: Variation of corrosion resistance on different planes induced by the crystallographic texture. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;273: 125121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125121>
21. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Babaei K. Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review. *Applied Surface Science Advances*. 2021;6: 100131. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100131>
22. Seyfi M., Fattah-alhosseini A., Pajohi-Alamoti M., Nikoomanzari E. Effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on AZ31B Mg alloy: antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021;9(3): 1114–1127. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1940728>
23. Daavari M., Atapour M., Mohedano M., ... Taherizadeh A. Quasi-in vivo corrosion behavior of AZ31B Mg alloy with hybrid MWCNTs-PEO/PCL based coatings. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;10(11): 3217–3233. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.010>
24. Taranu B.-O., Ianasi P., Rus S. F., Bucur A. I. Simultaneous precipitation and electrodeposition of hydroxyapatite coatings at different temperatures on various metal substrates. *Coatings*. 2022;12(2): 288. <https://doi.org/10.3390/coatings12020288>
25. Yuan B., Chen H., Zhao R., ... Zhang X. Construction of a magnesium hydroxide/graphene oxide/hydroxyapatite composite coating on Mg–Ca–Zn–Ag alloy to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration. *Bioactive Materials*. 2022;18: 354–367. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.02.030>
26. Wang P., Liu J., Shen S., ... Xi T. In vitro and in vivo studies on two-step alkali-fluoride-treated Mg–Zn–Y–Nd alloy for vascular stent application: Enhancement in corrosion resistance and biocompatibility. *ACS Biomaterials Science and Engineering*. 2019;5(7): 3279–3292. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00140>
27. Van Phuong N., Moon S. Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy. *Materials Letters*. 2014;122: 341–344. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.065>
28. Zai W., Zhang X., Su Y., Man H.C., Li G., Lian J. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2020;397: 125919. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125919>
29. Ishizaki T., Shigematsu I., Saito N. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203(16): 2288–2291. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.026>
30. Su Y., Su Y., Lu Y., Lian J., Li G. Composite microstructure and formation mechanism of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(9): G138. <https://doi.org/10.1149/2.0801609jes>
31. JIA X., SONG J., QU X., ... PAN F. Effect of scratch on corrosion resistance of calciumphosphate conversioncoated AZ80 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022;32(1): 147–161. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65784-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65784-9)
32. Jia X., Song J., Xiao B., ... Pan F. Influence of indentation size on the corrosion behaviour of a phosphate conversion coated AZ80 magnesium alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;14: 1739–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.091>
33. Ong J. L., Chan D. C. N. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: A review. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*. 2000;28(5&6): 667–707. <https://doi.org/10.1615/CritRevBiomedEng.v28.i56.10>
34. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(7): 2919–2934. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.026>
35. Duan G., Yang L., Liao S., ... Wang F. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2018;135: 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.051>

36. Su Y., Guo Y., Huang Z., ... Ren L. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307(part A): 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.065>

37. Sun R. X., Wang P. F., Zhao D. D., Sun Z. Z., Li C. Q., Chen K. Z. An environment-friendly calcium phosphate conversion coating on AZ91D alloy and its corrosion resistance. *Materials and Corrosion*. 2015;66(4): 383–386. <https://doi.org/10.1002/maco.201307424>

38. Braga J. de O., Santos dos D. M. M., Cotting F., ... Nunes E. H. M. Surface modification of magnesium with a novel composite coating for application in bone tissue engineering. *Surface and Coatings Technology*. 2022;433: 128078. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128078>

39. Kawahara M, Kato-Negishi M. Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: The integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses. *International Journal of Alzheimer's Disease*. 2011;8: 276393. <https://doi.org/10.4061/2011/276393>

40. Zhang S., Zhang X., Zhao C., ... Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*. 2010;6(2): 626–640. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.009>

41. Khan F., Panigrahi S. K. Age hardening, fracture behavior and mechanical properties of QE22 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloy*. 2015;3(3): 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2015.08.002>

42. Rzychoń T., Szala J., Kiełbus A. Microstructure, castability, microstructural stability and mechanical properties of ZRE1 magnesium alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2012;57(1): 245–252. <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0018-3>

Информация об авторах

Поспелов Андрей Владимирович, н. с. кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-1287-603X>
andrei29088@mail.ru

Касач Александр Александрович, к. х. н., ассистент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5522-2928>
kasach2018@bk.ru

Цыганов Александр Риммович, д. с.-х. н., академик, первый проректор, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5521-5613>
tziganov@belstu.by

Курило Ирина Иосифовна, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-0016-6719>
september@tut.by

Поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.