

А.Б. ПОДГОРБУНСКИЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Модификация поверхности магниевого сплава МА8 гидротермальным методом

На сплаве магния Mg–Mn–Ce (МА8) методом гидротермального синтеза получены покрытия в различных щелочных растворах, в том числе содержащих соединения кальция и фосфора. Показано, что формируемые покрытия состоят преимущественно из оксида и гидроксида магния. Исследованы фазовый и элементный состав, морфология и коррозионные свойства формируемых слоев. Полученные данные указывают на улучшение антикоррозионных свойств формируемых покрытий: гидротермальная обработка магниевого сплава снижает ток коррозии и увеличивает модуль импеданса и поляризационное сопротивление более чем в десять раз по сравнению с необработанным сплавом МА8.

Ключевые слова: сплавы магния, гидротермальный синтез, защитные покрытия, морфология, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Surface modification of MA8 magnesium alloy by hydrothermal method. A.B. PODGORBUNSKY, S.L. SINEBRUKHOV, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Coatings in different alkaline solutions containing as well compounds of calcium and phosphorus were developed on the Mg–Mn–Ce (MA8) magnesium alloy by hydrothermal synthesis. The obtained coatings consist mainly of magnesium oxide and hydroxide. The phase and elemental composition, morphology and corrosive properties of the coatings were investigated. The data obtained indicate an improvement in the anticorrosion properties of the coatings under formation. It was shown that hydrothermal treatment of a magnesium alloy reduces the corrosion current and increases the impedance modulus and polarization resistance by more than ten times as compared with the bare MA8 alloy.

Key words: magnesium alloys, hydrothermal synthesis, protective coatings, morphology, electrochemical impedance spectroscopy.

Введение

Перспективность и привлекательность магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов для автомобильной, аэрокосмической, медицинской и других отраслей промышленности обусловлена как их малой удельной плотностью и высокой прочностью, так и легкостью механической обработки [3, 13]. Сплавы магния также обладают большим потенциалом в качестве металлических имплантационных материалов благодаря плотности и модулю упругости, схожим с человеческой костью, а также отличной биосовместимости [7, 15, 18, 20].

Основными недостатками, существенно ограничивающими практическое применение данных сплавов, являются их высокая коррозионная активность и низкая износостойкость [9, 19].

*ПОДГОРБУНСКИЙ Анатолий Борисович – кандидат химических наук, научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: pab@ich.dvo.ru

Комплексный подход к решению задач по защите магниевых сплавов от быстрого износа и коррозионного воздействия среды в последнее время активно применяется учеными, работающими в данной области [2, 5, 14]. На поверхности сплава металла возможно формирование защитных покрытий различными методами: плазменным электролитическим оксидированием [8, 9, 16], вакуумным напылением [4, 10–12, 17], гидротермальным синтезом [10] и др. Среди перечисленных методов наименее трудозатратным является метод гидротермального синтеза [1, 6]. Он отличается простотой и эффективностью, позволяя сформировать на поверхности сплава сплошную пленку различного состава в зависимости от состава электролита в автоклаве.

В данной работе показана возможность формирования методом гидротермального синтеза гидроксидного слоя, обладающего защитными функциями, на поверхности магниевых сплавов МА8. Для регистрации фазового состава формируемого покрытия и возможной перспективы использования покрытий в имплантологии в состав раствора вводились фосфор- и кальцийсодержащие компоненты.

Материалы и методы эксперимента

В качестве объекта исследования был использован магниевый сплав МА8 (масс. %): 1,5–2,5 Мп, 0,15–0,35 Се, остальное Мг. Образцы из сплава в виде пластин размером 20 x 15 x 2 мм были механически обработаны шлифовальной бумагой различной зернистости (600 → 800 → 1000) для очистки, удаления оксидного слоя и стандартизации поверхности. Затем полученные пластины подвергались дополнительной очистке в ультразвуковой ванне последовательно в деионизированной воде и этиловом спирте (по 2 мин) с последующей сушкой на воздухе.

Покрытия на образцах формировали методом гидротермального синтеза в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 100 мл. Автоклав наполняли на 70 % от полного объема, температура нагрева составила $(150,0 \pm 0,5)$ °С. Для гидротермальной обработки магниевых сплавов использовали три водных раствора: (I) 5,6 вес. % NaOH, (II) кальций-фосфатный 0,1 М раствор Ca-EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, этилендиаминтетрауксусная кислота) и KH_2PO_4 и (III) раствор глицерофосфата кальция ($C_3H_7CaO_6P$, 10 г/л). При этом рН растворов (II) и (III) доводили до величины 8–9 посредством добавления 1 М NaOH. Образцы подвергались гидротермальной обработке в растворах (I) и (III) в течение 2–4 ч, а в растворе (II) – 4 ч (табл. 1). После охлаждения автоклава пластины изымали и промывали деионизированной водой с последующей сушкой на воздухе.

Таблица 1
Условия проведения гидротермального синтеза покрытий на образцах МА8 (температура нагрева 150 °С)

Состав водного раствора в автоклаве	Время выдержки, ч
NaOH (I)	2
NaOH (I)	4
$C_{10}H_{16}N_2O_8$, KH_2PO_4 , NaOH (II)	4
$C_3H_7CaO_6P$, NaOH (III)	2
$C_3H_7CaO_6P$, NaOH (III)	4

Фазовый состав исходных реагентов и полученных покрытий был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия), CuK_α -излучение. Электронные микрофотографии поверхности образцов и элементный состав исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе EVO 40 (Carl Zeiss, Германия).

Электрохимические свойства сформированных поверхностных слоев изучены с помощью системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Исследования проводили в трехэлектродной ячейке в 0,9%-м растворе NaCl при комнатной температуре. Противозлектродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Для проведения электрохимических исследований вся поверхность, исключая площадь 1 см², покрывалась лаком. Для установления стационарных условий перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите в течение 10 мин. При анализе поляризационных кривых использовали алгоритм Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt, LEV), согласно уравнению: $I = I_k \left(10^{(E-E_k)/\beta_a} + 10^{-(E-E_k)/\beta_k} \right)$, которое позволяет рассчитать значения потенциала коррозии E_k , плотности тока коррозии I_k , катодной β_k и анодной β_a тафелевских констант. Поляризационное сопротивление R_n определяли из отдельного эксперимента в диапазоне линейной зависимости тока от напряжения.

При импедансных измерениях использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывали в диапазоне частот от 0,1 Гц до 0,1 МГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду.

Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа, в состав покрытий, сформированных методом гидротермального синтеза, входят оксид и гидроксид магния. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы образцов, подвергнутых 4-часовой термообработке. В случае обработки пластин в составе Ca-EDTA-KH₂PO₄ (раствор II) помимо указанных гидроксидов присутствует также гидроксиапатит кальция с гексагональной решеткой (P63/m, $a = 9,42400 \text{ \AA}$, $c = 6,87900 \text{ \AA}$). Для образцов, обработанных в растворе (III), соединений кальция и фосфора не выявлено, вероятно, в связи с невысокой концентрацией глицерофосфата кальция и довольно низким порогом чувствительности метода РФА.

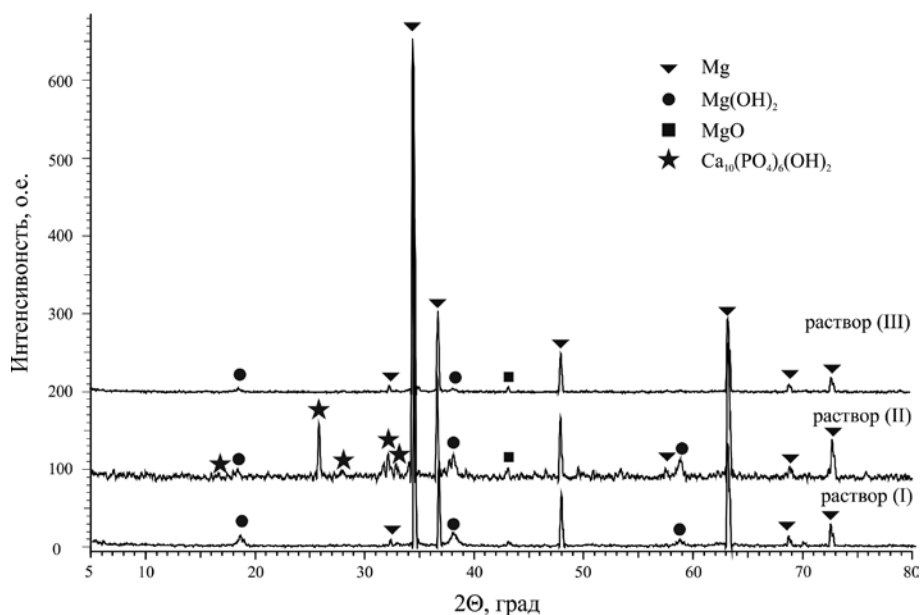


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий, полученных на сплаве МА8 методом гидротермального синтеза в течение 4 ч выдержки в растворах различного состава

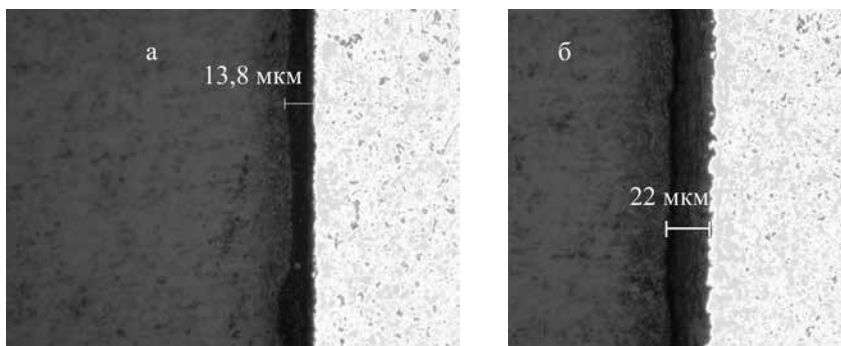


Рис. 2. Оптическое изображение поперечного шлифа сплава МА8, подвергнутого гидротермальной обработке в 5,6%-м растворе NaOH в течение 2 ч (а) и 4 ч (б)

Фотографии поперечных шлифов, полученные с помощью оптической микроскопии, показывают, что покрытия, сформированные на исследуемых сплавах в различных условиях, значительно различаются по толщине. Выдержка в автоклаве в течение 4 ч позволяет увеличить толщину оксидного слоя почти в два раза по сравнению с 2-часовой обработкой: с 14 до 22 мкм (рис. 2).

В ходе обработки гидротермальным методом образцы МА8 покрываются сплошным однородным слоем, состоящим из оксида и гидроксида магния. При этом у образцов, обработанных в растворе (II), кальций и фосфор располагаются на поверхности покрытия, а оксидсодержащие соединения магния – во внутреннем слое, возле металла (рис. 3), обеспечивая адгезионные и защитные свойства. Такая структура в случае использования магниевого имплантата должна обеспечить благоприятные условия для костеобразования и необходимую скорость резорбции.

Испытания образцов в 0,9%-м растворе NaCl позволяют сделать вывод об улучшении защитных свойств сплава по сравнению с необработанным материалом. Анализ

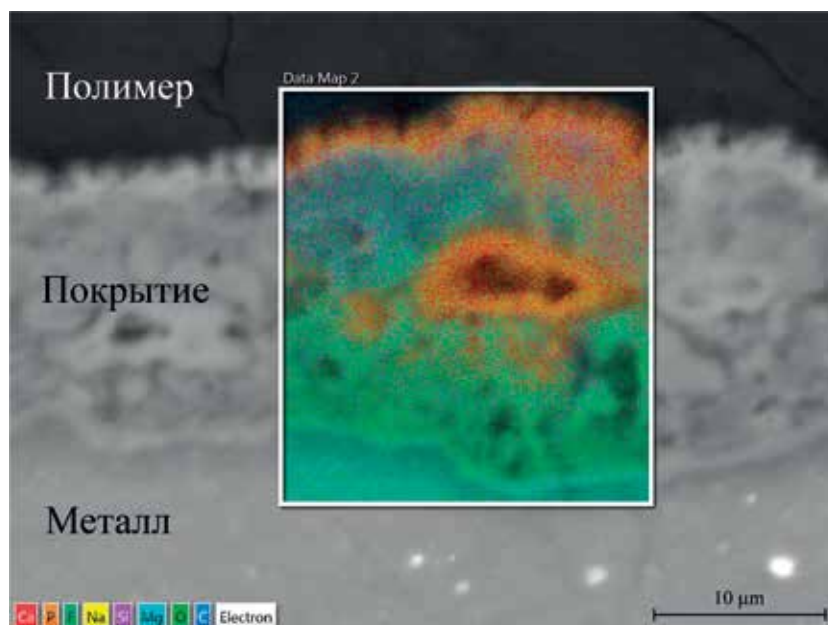


Рис. 3. Электронное изображение и распределение элементов для поперечного шлифа сплава МА8, выдержанного 4 ч в 0,1 М растворе Ca-EDTA-KH₂PO₄ (II)

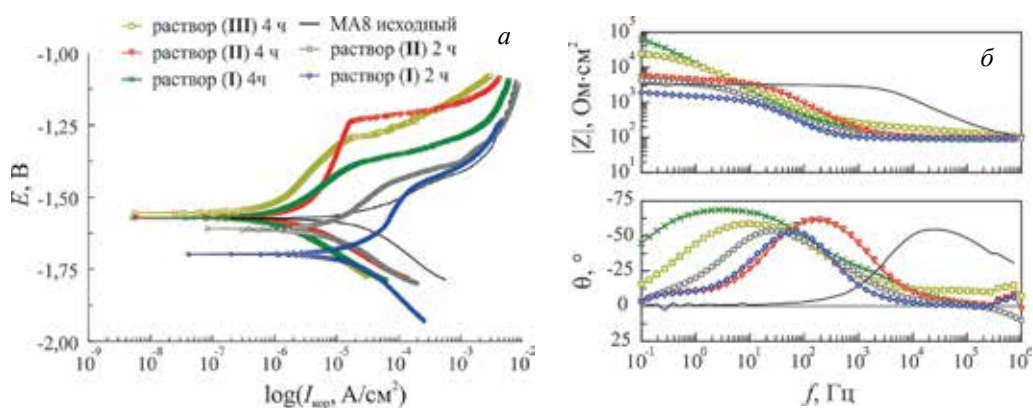


Рис. 4. Поляризационные кривые (а) и диаграммы Бодэ (б), полученные в 0,9%-м растворе NaCl, для исходного сплава и образцов с покрытиями, сформированными гидротермальным способом в растворах (I)–(III)

поляризационных кривых (рис. 4а) указывает на положительное влияние оксидного слоя, формируемого в процессе гидротермального синтеза. После выдержки образцов в автоклаве в щелочной среде ($\text{pH} > 8$) снижается плотность тока свободной коррозии, возрастает поляризационное сопротивление (см. рис. 4, табл. 2).

Таблица 2
Электрохимические параметры образцов МА8, обработанных в щелочных растворах

Вид раствора, время обработки	$E_k, \text{В}$	$I_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$R_p, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$ Z _{f \rightarrow 0}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$
Без обработки	-1,57	$2,13 \cdot 10^{-5}$	1185,3	3306
NaOH (I), 2 ч	-1,70	$8,07 \cdot 10^{-6}$	1823,7	1919,9
4 ч	-1,57	$1,39 \cdot 10^{-6}$	23 655	63 858
Ca-EDTA- $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (II), 4 ч	-1,56	$1,44 \cdot 10^{-6}$	32 337	24 562
Ca-глицерофосфат (III), 2 ч	-1,61	$7,64 \cdot 10^{-6}$	3706,5	4330
4ч	-1,57	$3,74 \cdot 10^{-6}$	12 838	5522

Исходя из анализа диаграмм Бодэ (зависимость модуля импеданса от частоты, рис. 4б), в растворах (II) и (I) получены покрытия с повышенными относительно необработанного сплава прочностными и антикоррозионными характеристиками: $|Z|_{f \rightarrow 0} = \sim 25 \cdot 10^3$ и $\sim 64 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно.

Из данных табл. 2 следует, что по сравнению с необработанным образцом $I_{\text{кор}}$ снижается более чем в десять раз (с $2,1 \cdot 10^{-5}$ до $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ при обработке в растворе III). Формирование покрытий в растворе II позволяет увеличить поляризационное сопротивление сплава на два с половиной порядка по сравнению с необработанным образцом ($1,2 \rightarrow 32,3 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$). Увеличение длительности гидротермальной обработки сплава снижает плотность тока коррозии почти на порядок ($8,1 \cdot 10^{-6} \rightarrow 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ при обработке в растворе I).

Выводы

Экспериментально разработан способ формирования защитного сплошного покрытия на магниевом сплаве МА8 методом гидротермального синтеза в щелочной среде. Антикоррозионные характеристики образцов, обработанных в щелочных растворах, выше, чем у исходного сплава магния. Плотность тока коррозии снижается более

чем в 10 раз, а поляризационное сопротивление увеличивается на 2,5 порядка. Покрытие, сформированное методом гидротермального синтеза, состоит преимущественно из оксида и гидроксида магния – малорастворимых соединений, которые обеспечивают плотную пленку на поверхности образца, препятствуя коррозии металлического имплантата. Повышение времени обработки в различных растворах позволяет варьировать толщину и структуру получаемого слоя. Толщина слоя увеличивается от 14 до 22 мкм для 2 и 4 ч соответственно. В процессе обработки пластин в кальций-фосфатном растворе на поверхности сплава формируются слои, содержащие гидроксипатит кальция, что при использовании изделия в качестве имплантата является благоприятным фактором для костеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидротермальный синтез кристаллов / отв. ред. А.Н. Лобачев. М.: Наука, 1968. 216 с.
2. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Машталар Д.В., Завидная А.Г., Подгорбунский А.Б. Анतिकоррозионные композиционные покрытия на биодеградируемых Mg-сплавах. Электрохимические исследования // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 145–152.
3. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Анतिकоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 95–105.
4. Abdal-Hay A., Dewidar M., Lim J., Lim J.K. Enhanced biocorrosion resistance of surface modified magnesium alloys using inorganic/organic composite layer for biomedical applications // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 2237–2247.
5. Agarwal S., Curtin J., Duffy B., Jaiswal S. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications // *Materials Science and Engineering C*. 2016. Vol. 68. P. 948–963.
6. Byrappa K., Yoshimura M. Hydrothermal technology – Principles and applications // *Handbook of hydrothermal technology*. N.Y.: William Andrew Publ., 2001. P. 1–52.
7. Gnedenkov S.V., Sharkeev Y.P., Sinebryukhov S.L. et al. Functional coatings formed on the titanium and magnesium alloys as implant materials by plasma electrolytic oxidation technology: fundamental principles and synthesis conditions // *Corrosion reviews*. 2016. Vol. 34, iss. 1–2. P. 65–83.
8. Gnedenkov S.V., Khisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorokin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicatecontaining electrolytes // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
9. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *J. Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 336. P. 88–113.
10. Gupta R.K., Mensah-Darkwa K., Kumar D. Corrosion protective conversion coatings on magnesium disks using a hydrothermal technique // *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30, iss. 1. P. 47–53.
11. Hoche H., Scheerer H., Probst D., Broszeit E., Berger C. Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174–175. P. 1018–1023.
12. Hollstein F., Wiedemann R., Scholz J. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 162, iss. 2–3. P. 261–268.
13. Mordike B.L., Ebert T. Magnesium: Properties – applications – potential // *Mater. Sci. and Engineering: A*. 2001. Vol. 302, iss. 1. P. 37–45.
14. Poinern G.E.J., Brundavanam S., Fawcett D. Biomedical magnesium alloys: A review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant // *Amer. J. Biomed. Engineering*. 2012. Vol. 2, iss. 6. P. 218–240.
15. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8. P. 20–30.
16. Sinebryukhov S.L., Sidorova M.V., Egorokin V.S., Nedozorov P.M., Ustinov A.Yu., Volkova E.F., Gnedenkov S.V. Protective oxide coatings on Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y and Mg–Zr–Nd magnesium-based alloys // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. Vol. 48, N 6. P. 678–687.
17. Taha M.A., El-Mahallawy N.A., Hammouda R.M., Nassef S.I. PVD coating of Mg-AZ31 by thin layer of Al and Al–Si // *J. Coat. Technol. Res.* 2010. Vol. 7, iss. 6. P. 793–800.
18. Touyz R.M. Magnesium in clinical medicine // *Frontiers in Bioscience*. 2004. Vol. 9. P. 1278–1293.
19. Whitby L. The atmospheric corrosion of magnesium // *Transactions of the Faraday Society*. 1971. Vol. 67. P. 844–853.
20. Wong H.M., Yeung K.W.K., Lam K.O. et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31. P. 2084–2096.