

С.В. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.С. ЕГОРКИН,  
Д.В. МАШТАЛЯР, А.С. ГНЕДЕНКОВ, И.Е. ВЯЛЫЙ,  
К.В. НАДАРАИА, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, А.И. НИКИТИН,  
Е.П. СУББОТИН, Ю.Н. КУЛЬЧИН

## Противокоррозионная защита магния, получаемого лазерной порошковой наплавкой

*Представлены результаты исследования морфологии, состава, электрохимических и механических свойств защитных, в том числе композиционных, покрытий на магнии, полученном по технологии лазерной порошковой наплавки. Установлено, что использование аддитивной технологии для формирования материала не требует корректировки электрических режимов проведения плазменного электролитического окисления, разработанных для деформируемых сплавов магния. Сформированные защитные покрытия существенным образом увеличивают стойкость формируемых образцов к коррозии в 3%-м растворе NaCl и дают перспективу использования магниевых сплавов в качестве резорбируемых материалов для персонализируемой имплантационной хирургии.*

*Ключевые слова: аддитивные технологии, лазерная порошковая наплавка, магний, плазменное электролитическое окисление, защитные покрытия.*

**Anticorrosion protection of magnesium obtained by direct laser deposition.** S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, V.S. EGORKIN<sup>1,2</sup>, D.V. MASHALYAR<sup>1,2</sup>, A.S. GNEDENKOV<sup>1</sup>, I.E. VYALIY<sup>1</sup>, K.V. NADARAIA<sup>1,2</sup>, I.M. IMSHINETSIIY<sup>1</sup>, A.I. NIKITIN<sup>3</sup>, E.P. SUBBOTIN<sup>3</sup>, Yu.N. KULCHIN<sup>3</sup> (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok; <sup>3</sup>Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok).

*The paper presents the results of the study of morphology, composition, electrochemical and mechanical properties of protective coatings, including composite coatings on magnesium, obtained by direct laser deposition. It is established that the use of additive technology for the formation of the material does not require correction of the electrical modes of plasma electrolytic oxidation, developed for deformable magnesium alloys. The formed protective coatings significantly increase the resistance of the formed samples to corrosion in a 3 % NaCl solution and give the prospect of using magnesium alloys as resorbable materials for personalized implantation surgery.*

*Key words: additive technologies, direct laser deposition, magnesium, plasma electrolytic oxidation, protective coatings.*

---

ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ВЯЛЫЙ Игорь Евгеньевич – младший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), \*ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший преподаватель, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, НАДАРАИА Константинэ Вахтангович – кандидат химических наук, научный сотрудник, ассистент (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), КУЛЬЧИН Юрий Николаевич – академик РАН, директор (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток), НИКИТИН Александр Иванович – технический директор ЦЛТ, СУББОТИН Евгений Петрович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, директор ЦЛТ (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: egorkin@ich.dvo.ru

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00009).

## Введение

Аддитивные технологии позволяют изготавливать детали сложной геометрической формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного, послойного нанесения (добавления) необходимого «строительного» материала [7, 10, 11]. Принцип действия таких технологий противоположен традиционным способам изготовления изделий – так называемым «технологиям вычитания»: механической металлообработке, прессовке, штамповке, литью. При использовании аддитивной технологии детали изготавливают непосредственно по компьютерному файлу, содержащему трехмерную модель, виртуально нарезанную на тонкие слои. Файл передается в систему 3D-принтера для послойного формирования конечного изделия. Аддитивные технологии позволяют быстро производить продукцию сложной геометрической формы, которую либо невозможно, либо проблематично изготовить с помощью традиционных способов. Сложная конфигурация изделий (к примеру, деталей с полостями и скрытыми внутренними элементами, сетчатыми конструкциями и оригинальным рельефом), которую нельзя получить станочной обработкой, может быть легко реализована селективным нанесением (добавлением) материала.

Магний и его сплавы в последнее десятилетие рассматриваются как перспективные биорезорбируемые материалы для имплантационной хирургии. Использование аддитивных технологий позволяет разработать и реализовать принцип индивидуального подхода в изготовлении имплантата, в том числе из резорбируемого (биodeградируемого) материала, с учетом специфики перелома у пациента. Нанесение керамикоподобного биоактивного кальций-фосфатного покрытия усилит остеогенез, а антикоррозионные свойства защитного слоя на магниевом имплантате обеспечат необходимую скорость резорбции материала, сопоставимую со скоростью роста костной ткани. В этой связи создание имплантационного материала, обладающего свойствами металлического имплантата, биосовместимостью и/или биоактивностью, является одним из перспективных направлений материаловедения. В рамках данной статьи предложена возможность создания имплантационного материала методом лазерной порошковой наплавки магниевых образцов с последующим формированием на их поверхности защитных биоактивных покрытий.

## Экспериментальная часть

*Материал.* В качестве исходного материала использован порошок магния марки МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) в виде стружки, его спецификация приведена в табл. 1. Частицы имели неправильную форму (рис. 1) и размер в пределах 8–160 мкм, при этом большая часть порошка представлена частицами 56–80 мкм.

Таблица 1

Гранулометрический, химический состав и насыпная плотность порошка магния

Гранулометрический состав		Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Химический состав, масс. %			
Размер, мкм	Массовая доля, %		Mg	Fe	Cl	H <sub>2</sub> O
> 160	< 0,3	0,45–0,49	99	0,05	0,005	0,1
100–160	5–10					
8–100	18–48					
56–80	25–50					
> 56	12–28					

*Лазерная порошковая наплавка, подготовка образцов для исследований.* Для формирования магниевых образцов применили один из вариантов аддитивной технологии – метод лазерной порошковой наплавки (ЛПН). Метод реализован на установке, содержащей

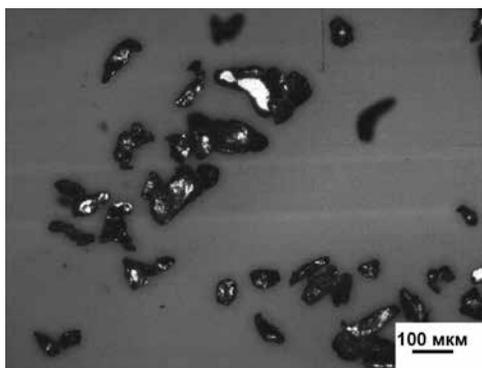


Рис. 1. Изображение частиц магниевого порошка МПФ-4

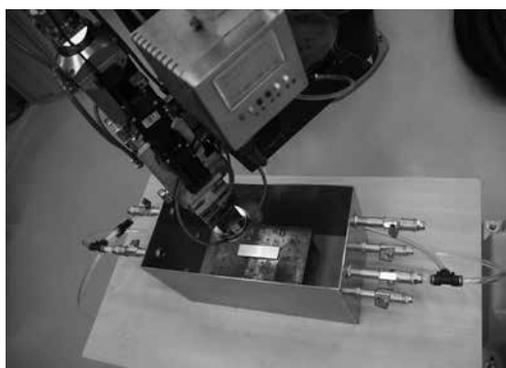


Рис. 2. Экспериментальная установка для лазерной порошковой наплавки

волоконный лазер ЛС-1-К в комплекте с оптической головкой IPGP FLW-D50V, промышленный робот KUKA KR-30 HA в комплекте с поворотным-наклонным позиционером KUKA DKP-400, систему подачи технологических газов в зону наплавки (рис. 2).

Для стабильного протекания процесса выращивания образца использовали защитный герметичный короб из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона ( $\text{Ar} - 99,993\%$ ; ГОСТ 10157-79). Робототехника и лазерное оборудование имели необходимое программное обеспечение для управления процессом сплавления порошка. Для получения образцов использовали газовую порошковую смесь из магниевого порошка и гелия. Поэтапное формирование осуществляли с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм в защитной среде аргона и гелия. В ванну для расплава смесь газа и порошка подавали из двух сопел модуля подачи. В два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – гелий. Процесс послойного лазерного сплавления магниевого порошка проводили в изолированной камере, предназначенной для работы с огнеопасными материалами и обеспечивающей создание контролируемой защитной газовой среды. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния МА20. Образцы формировали за 25 проходов при скорости движения лазерного луча 5 мм/с, при шаге перемещения 0,5 мм. Первые 5 слоев были изготовлены при мощности лазерного излучения 250 Вт, остальные 20 – при 230 Вт. Давление (МПа) и расход (л/мин) защитного газа: аргон – 0,4 и 5; гелий – 0,4 и 2 соответственно.

В результате ЛПН были получены образцы магния размерами  $30 \times 15 \times 6$  мм. Перед нанесением покрытий поверхность образцов последовательно была обработана наждачной бумагой различной зернистости (320–400, 600, 800, 1000, 1200) с использованием этилового спирта в качестве смазки.

*Определение характеристик магниевых образцов.* Изучение механических, упруго-пластических свойств оксидных слоев (микротвердости, модуля упругости) проводили с использованием динамического микротвердомера (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUN-W201 (Shimadzu, Япония) путем вдавливания алмазного индентера (пирамида Виккерса – правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом  $136^\circ$  между противоположными гранями) в исследуемое покрытие. Нагрузка на индентер составляла 300 мН.

Удельную плотность образца определяли по объему вытесненной жидкости. В качестве тестовой жидкости использовали этиловый спирт. Рассчитанное значение приведено в табл. 2 как среднее по результатам 5 измерений.

Пористость рассчитывали, анализируя изображения образцов с помощью программного обеспечения ImageJ 1.48v (National Institutes of Health, USA). Доля поверхности, занятая порами, по отношению к видимой площади поверхности приведена в табл. 2.

*Плазменное электролитическое оксидирование и формирование композиционных слоев.* Для проведения плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) использовали

**Пористость, плотность и механические характеристики образцов,  
сформированных из порошка магния**

Образец	Пористость, %	Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
ЛПН	6	1,622	93,3	0,49 ± 0,09	30 ± 4
Стандартный*	0	1,738	100	0,60 ± 0,11	35 ± 2

\* Для характеристики стандартного образца приведены данные работы [8], в которой использован чистый магнии холодной прокатки (отожженный при 200 °С, с размером зерна 15 мкм).

тиристорный источник тока, обеспечивающий подачу на обрабатываемый образец полярных импульсов длительностью 3,3 мс. ПЭО проводили в биполярном режиме (анодная фаза А: потенциостатический режим 380 В; катодная фаза Б: гальванодинимический режим от 11 А до 7 А, скорость развертки минус 0,04 А/с), время оксидирования –  $t = 100$  с. Для формирования кальций-фосфатного ПЭО-покрытия на магниевых образцах был использован электролит, содержащий глицерофосфат кальция  $C_3H_7CaO_6P$  (25 г/л), фторид натрия NaF (5 г/л) и силикат натрия  $Na_2SiO_3$  (8 г/л).

Композиционное покрытие формировали нанесением полимера на ПЭО-слой путем погружения образца в 15%-ю суспензию ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка «Форум<sup>®</sup>») в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой. Наиболее однородный слой получался при плавном погружении, выдержке в суспензии не более 10–15 с и плавном извлечении. После нанесения слой предварительно высушивали на воздухе при 25 °С в течение 20 мин. Далее производили термическую обработку 10 мин при температуре 315 °С. В данном исследовании операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 4 раза.

*Исследование морфологии поверхности образцов.* Поверхность и поперечные шлифы металлического образца изучали на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Carl Zeiss Axiovert 40 MAT. Морфологию ПЭО-покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия). СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий получали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

*Определение фазового состава поверхностных слоев.* Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) по методу Брегга–Брентано с использованием источника  $CuK_{\alpha}$  излучения. Сканирование проводили при 30 мА и 30 кВ в диапазоне  $2\theta$  от 5 до 80° со скоростью 0,01 °/с. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2 для порошковых образцов.

*Электрохимические исследования.* Электрохимические свойства образцов исследованы с использованием измерительного комплекса VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, USA). Измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, заполненной в качестве электролита 3%-м водным раствором NaCl. Противозлектродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод K0265 Ag/AgCl. Площадь экспозиции образца составляла 1 см<sup>2</sup>. Перед проведением измерений методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации образцы для достижения стационарного состояния выдерживали в растворе в течение 30 мин с записью значений потенциала.

Потенциодинамическую поляризацию образца проводили в анодном направлении начиная от значения –150 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи со скоростью развертки 1 мВ/с. Значения коррозионного потенциала и плотности тока коррозии по экспериментальной поляризационной кривой определяли по алгоритму Левенберга–Марквардта (The Levenberg–Marquardt (LEV) method) с использованием уравнения

$$j = j_k (10^{(E-E_k)/\beta_a} + 10^{-(E-E_k)/\beta_k}).$$

Данный подход обеспечивает лучший расчет значений тафельских констант, потенциала коррозии  $E_k$  и плотности тока коррозии  $j_k$  при использовании ограниченного диапазона поляризации [2, 9]. Значения поляризационного сопротивления  $R_n$  были определены в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне  $E_k \pm 20$  мВ, где наблюдается линейная зависимость тока от потенциала, по уравнению  $R_n = \Delta E / \Delta j$ .

Для проведения исследований методом электрохимической импедансной спектроскопии использовали синусоидальный возмущающий сигнал среднеквадратичной амплитудой 10 мВ. Импедансные спектры были записаны при значении стационарного потенциала в диапазоне частот 100 кГц – 0,01 Гц с логарифмической разверткой (7 точек на декаду). Управление экспериментом и анализ экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения VersaSTUDIO (PAR), ZView и CorrView (Scribner Associates, USA).

### Результаты и обсуждение

Внешний вид магниевого образца, полученного лазерной порошковой наплавкой, представлен на рис. 3. Визуально он не имеет явных пор и трещин. На поверхности видны четкие границы между дорожками от прохода лазерного луча. Дорожки имеют шероховатую поверхность с множеством нерасплавленных сферических частиц. Полученный параллелепипед размерами  $30 \times 15 \times 6$  мм был отделен от подложки путем линейной прецизионной резки, а затем промыт в ацетоне.

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение поперечного сечения магниевого образца. Согласно полученным данным, дефектность материала невысока, лишь на краю трека расположены небольшие трещины. Все края дорожек расположены близко друг к другу, образуя хорошую металлургическую связь между двумя соседними слоями, хотя микропоры присутствуют.

Анализ изображения, представленного на рис. 4, свидетельствует о том, что высота наплава, оставленного от прохода лазерного луча, равна  $(0,37 \pm 0,08)$  мм, а ширина –  $(1,12 \pm 0,09)$  мм. Поскольку луч имеет ширину около 2,5 мм, то часть каждого слоя уже наплавленного порошка подвергается повторной

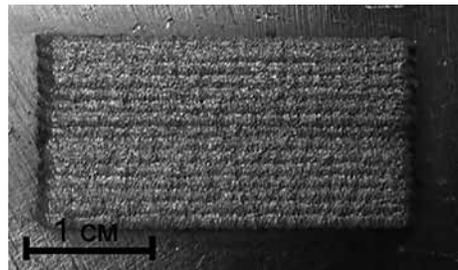


Рис. 3. Изображение образца магния, сформированного по технологии ЛПН

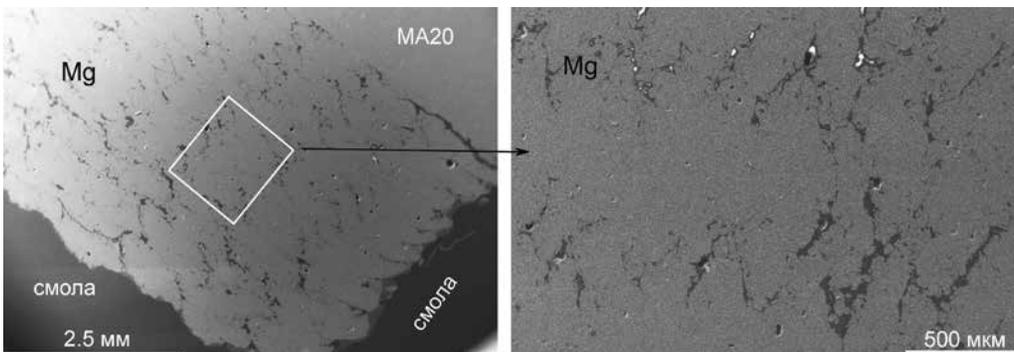


Рис. 4. СЭМ-изображение поперечного шлифа магниевого образца, сформированного по технологии ЛПН

переплавке, что не только способствует повышению сцепления между соседними дорожками и слоями, но также играет важную роль в формировании микроструктуры образца.

На рис. 4 (справа) на поперечном сечении образца видны треки. Трещины между слоями могли возникать по границам зоны расплава при нанесении последующего слоя. Рис. 4 дает подробную информацию о треках, образуемых после переделки порошка. Очевидно, что микроструктура образца неоднородна. Во время процесса ЛПН, для того чтобы получить качественную связь сплавляемых частиц, расстояние между соседними дорожками должно быть меньше диаметра лазерного луча [11]. Как показано на рис. 5, нерасплавленные частицы расположены преимущественно на границе треков.

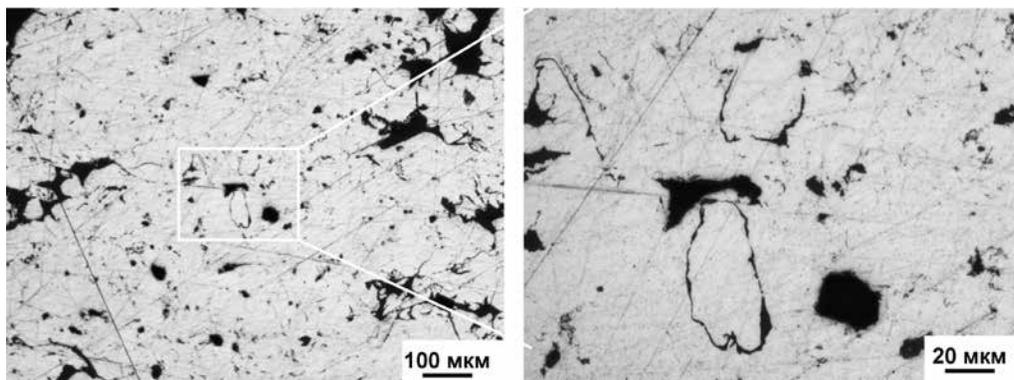


Рис. 5. Фотографии микроструктуры магниевого образца, сформированного по технологии ЛПН, полученные на оптическом металлографическом микроскопе

Микроструктура образца, полученного по технологии ЛПН, вследствие быстрого затвердевания – мелкозернистая [10], что обуславливает высокую относительную плотность и микротвердость (табл. 2).

Деформация образца возникает из-за остаточных механических напряжений в результате быстрого плавления и затвердевания [7]. Таким образом, образец, сформированный по технологии лазерной порошковой наплавки материала, состоит из  $\alpha$ -Mg матрицы и характеризуется высокими механическими свойствами. Характеристики образца близки к значениям для объемных образцов магния, полученных методом селективного лазерного плавления (СЛП) [6, 11, 12].

При получении ПЭО-покрытий на образце магния, изготовленном по аддитивной технологии, и на образце из деформируемого сплава магния МА8 никаких различий

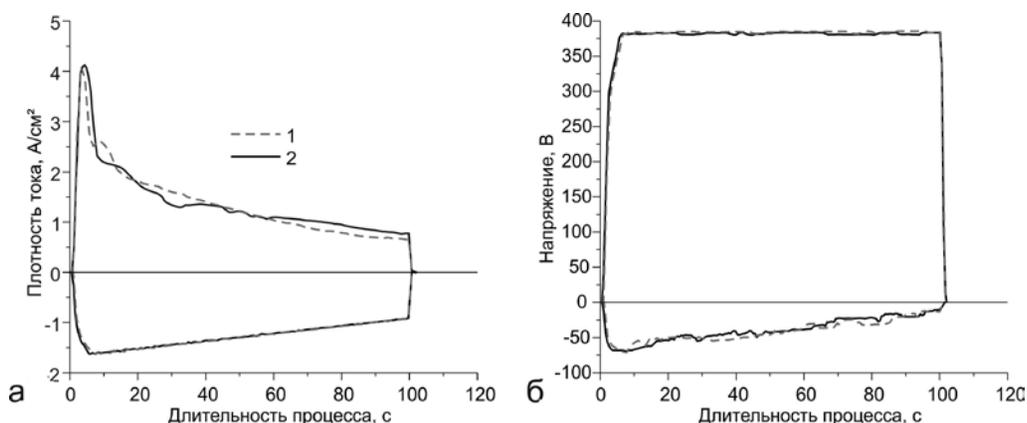


Рис. 6. Графики плотности тока (а) и напряжения (б) биполярного режима ПЭО в анодной и катодной фазах. 1 – образец сплава магния МА8; 2 – образец, сформированный по технологии ЛПН

в характере протекания ПЭО-процесса не выявлено (рис. 6). Сплав МА8 использовался ранее [3] как биологически приемлемый имплантационный материал, на поверхность которого методом ПЭО наносили биологически активное антикоррозионное покрытие. Согласно данным рентгенофазового анализа, сформированное на ЛПН-магнии покрытие состоит из оксида магния и гидроксиапатита (рис. 7).

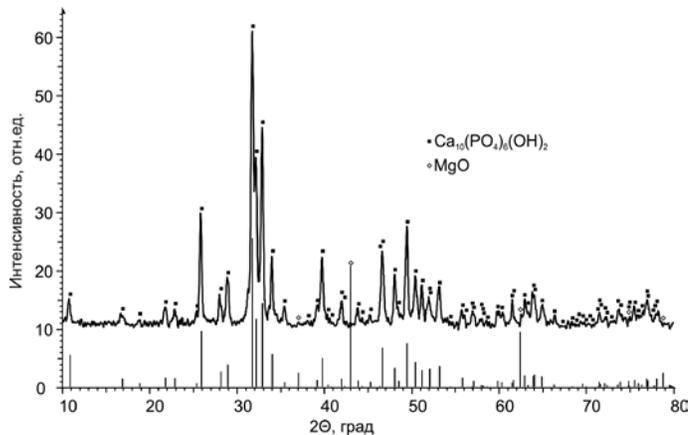


Рис. 7. Дифрактограмма образца магния, полученного по технологии ЛПН, с покрытием, сформированным в глицерофосфат-фторидном электролите

На рис. 8 представлены графики зависимости значений электродного потенциала  $E$  от времени выдержки в агрессивной хлоридсодержащей среде для исследуемых образцов из магния, полученных по аддитивной технологии, без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционным полимерсодержащим покрытием.

Кривая образца без покрытия демонстрирует наличие трех явно выраженных временных участков, характеризующихся различной скоростью изменения значений потенциала. Первый из них – начальные 550 с, в течение которых потенциал увеличивается от  $-1,620$  до  $-1,600$  В, он связан с процессами взаимодействия металла с гидроксильными группами и анионами хлора, приводящими к интенсивному растворению подложки с частичным осаждением продуктов коррозии на поверхности. Второй – в промежуток от 550 до 950 с – отмечен быстрым облагораживанием значений  $E$  от  $-1,600$  до  $-1,558$  В, обусловлен экранированием поверхности металла формирующейся пленкой гидроксида/оксида магния. Третий участок характеризуется стабилизацией значений электродного потенциала с продолжающимся процессом растворения магния, который тормозят диффузионные ограничения, накладываемые присутствием пористых и проницаемых продуктов коррозии на поверхности.

Для образца с ПЭО-покрытием отмечено наличие двух участков. Первый – изменения в течение 300 с значений  $E$  от  $-1,620$  до  $-1,606$  В. Они обусловлены пористой структурой покрытия, поверхность которого существенно развита (имеет высокую шероховатость и сложную морфологическую структуру) в результате протекания искровых разрядов, плавления и последующего отверждения, а также химическим составом поверхностного слоя, включающим оксид магния, который не обладает высокими барьерными свойствами в хлоридсодержащей среде. Вслед за этим наступает этап стабилизации значений электродного потенциала на уровне от  $-1,606$  до  $-1,593$  В. Следует отметить, что ско-

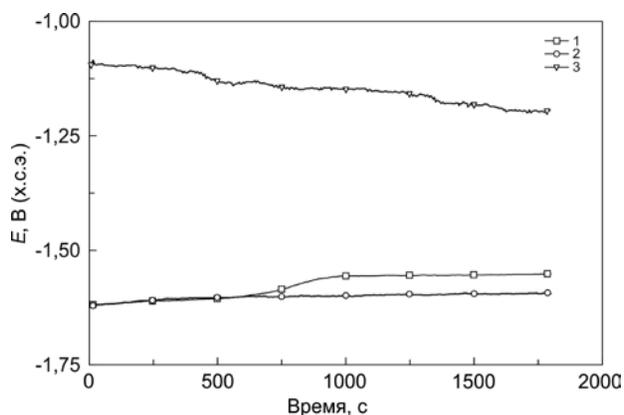


Рис. 8. Зависимость электродного потенциала от времени выдержки в 3%-м NaCl для образцов из магния, полученного по технологии ЛПН: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

рость растворения материала подложки достаточно высока и требуется дополнительное усиление защитных свойств поверхностного слоя.

Кривая электродного потенциала для композиционного полимерсодержащего покрытия существенным образом отличается от кривых, фиксируемых для образца без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Вид покрытий, полученных методом ПЭО, скорее характерен для процесса равномерной коррозии, а для композиционных полимерсодержащих слоев, напротив, характерны осцилляции без возможности вычленения отдельных этапов. Электродный потенциал постепенно снижается от  $-1,093$  до  $-1,186$  В. Однако его значения в течение всего периода выдержки существенно более высокие чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Этого удалось достичь за счет дополнительной изоляции поверхностной части гетерооксидного слоя полимером и частичным запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия. В то же время присутствие осцилляций обусловлено прониканием коррозионно-активных компонентов электролита к материалу покрытия и подложки через не полностью запечатанные каналы, оставляемые при нанесении полимерного слоя для обеспечения контролируемой резорбции.

Потенциодинамические кривые исследуемых образцов представлены на рис. 9. В исследуемом диапазоне потенциалов кривые для образцов магния, полученного по технологии ЛПН, имеют вид, отличный от кривых для магния, полученного по классической технологии, и деформируемых сплавов магния [4], где после катодного участка кривой происходит пробой естественной оксидной пленки и резкое увеличение значений коррозионного тока с развитием коррозионного процесса по гетерогенному механизму. В данном случае (рис. 9) вид кривых более характерен для равномерной коррозии.

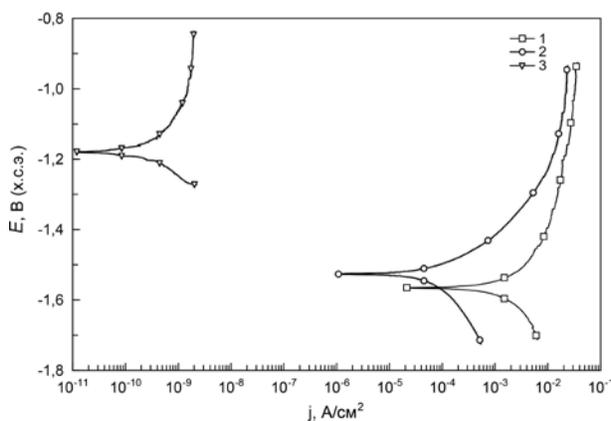


Рис. 9. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м NaCl для образцов из магния, полученных по технологии ЛПН: 1 – без покрытия; 2 – с ПЭО-покрытием; 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

Рассчитанные значения электрохимических параметров представлены в табл. 3. Поляризационная кривая образца с ПЭО-покрытием находится в зоне существенно более низких токов по сравнению с кривой образца без покрытия. В активной области снижение токов составляет почти 2 порядка величины. Вольтамперограмма композиционного полимерсодержащего покрытия демонстрирует уровень барьерных свойств, недостижимый для кальций-фосфатных гетероструктур. При этом дефекты, программируемые при нанесении полимерного слоя, обеспечивают отчетливую регистрацию катодной и анодной ветвей, в отличие от случаев полного запечатывания поверхностного слоя, когда происходит вырождение поляризационной кривой в прямую линию [1, 5]. Композиционный гетерогенный слой снижает регистрируемый в условиях потенциодинамической поляризации коррозионный ток более чем на 7 порядков величины в сравнении с незащищенным металлом и более чем на 5 порядков в сравнении с образцом с ПЭО-слоем.

Электрохимические измерения, проведенные с использованием электрохимической импедансной спектроскопии, полностью подтверждают данные, полученные постоянно-

Электрохимические параметры образцов из магния, полученного по технологии ЛПН, с различными видами поверхностной обработки

№ образца	Вид поверхностной обработки	$E_k$ , В, х.с.э.	$j_k$ , А · см <sup>-2</sup>	$R_p$ , Ом · см <sup>2</sup>	$ Z _{f \rightarrow 0}$ , Ом · см <sup>2</sup>
1	Без покрытия	-1,565	$6,3 \cdot 10^{-3}$	18,9	23,7
2	ПЭО-покрытие	-1,527	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$
3	Композиционное полимерсодержащее покрытие	-1,176	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^7$

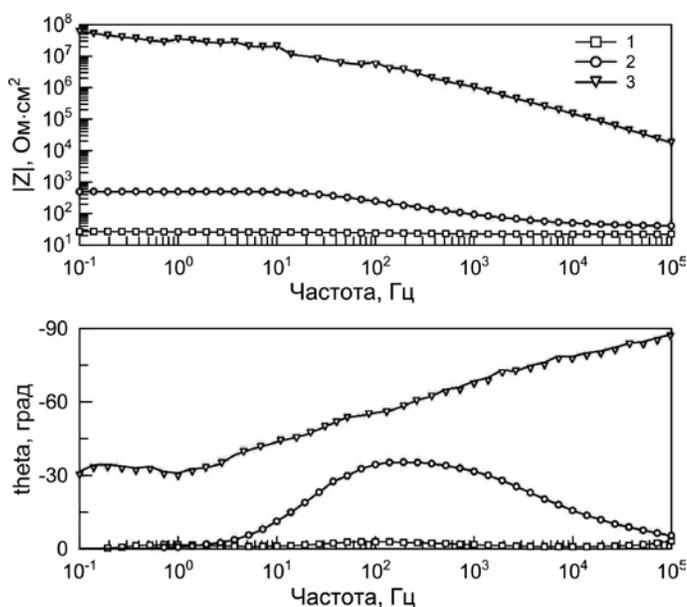


Рис. 10. Диаграмма Бode, снятая в 3%-м NaCl для образцов из магния, полученного по технологии ЛПН: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

токовыми методами исследования. На рис. 10 представлены результаты в форме диаграммы Бode (зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\theta$  от частоты). Перегибы на зависимости фазового угла от частоты, фиксируемые для образца без покрытия, обусловлены наличием на поверхности образца тонкой пленки естественного оксида/гидроксида. Значение модуля импеданса в области низких частот невелико –  $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Hz}} = 23,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , это характеризует материал как коррозионно-активный и нуждающийся в дополнительной защите.

Самыми высокими защитными свойствами среди исследованных покрытий обладает композиционный полимерсодержащий слой. Модуль импеданса на низких частотах для этого образца практически на 5 порядков величины больше, чем для образца с ПЭО-покрытием. При этом зависимость фазового угла от частоты отражает, с одной стороны, формирование полимерного слоя барьерного типа (на что указывает значение фазового угла, близкое к  $-90^\circ$  на высоких частотах), а с другой – подтверждает наличие программируемых дефектов (значение фазового угла  $-30^\circ$  на низких частотах).

Проведенные исследования показали возможность создания магниевых имплантатов методом лазерной порошковой наплавки. В ходе экспериментов были сформированы композиционные кальций-фосфатные покрытия методом плазменного электролитического оксидирования на объемных образцах, полученных по технологии ЛПН. Такие образцы обладают повышенными антикоррозионными свойствами по сравнению с образцами с необрабатываемой поверхностью. Низкая скорость резорбции материала, сопоставимая со

скоростью роста костной ткани, позволяет рассматривать такие материалы и технологии их получения как перспективные для создания персонализированных медицинских имплантатов.

## Выводы

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования морфологии, состава, электрохимических и механических свойств защитных, в том числе композиционных, покрытий на образцах магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки, был сделан вывод о перспективности применения данной технологии для изготовления персонифицированных резорбируемых имплантатов для хирургии.

Установлено, что использование аддитивной технологии для формирования магниевого имплантата не приводит к необходимости корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования, разработанных для формирования базового покрытия на поверхности магния.

Композиционные слои, получаемые с использованием УПТФЭ на базе ПЭО-покрытий, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого материала, что позволяет говорить о возможности реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями на поверхности в хирургической практике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия // Вестн. ДВО РАН. 2014. № 2 (174). С. 52–61.
2. Cao F., Shi Z., Hofstetter J., Uggowitz P.J., Song G., Liu M., Atrens A. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5 % NaCl solution saturated with Mg(OH)<sub>2</sub> // Corros. Sci. 2013. Vol. 75. P. 78–99.
3. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Plekhova N.G. Composite calcium phosphate coatings on Mg alloy for medicine // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 25. P. 159–165.
4. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // Surf. Coat. Technol. 2016. Vol. 307C. P. 1241–1248.
6. Hu D., Wang Y., Zhang D., Hao L., Jiang J., Li Z., Chen Y. Experimental investigation on selective laser melting of bulk net-shape pure magnesium // Materials and Manufacturing Processes. 2015. Vol. 30. P. 1298–1304.
7. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing // Mater. Sci. Eng. 2001. Vol. 317. P. 59–64.
8. Sahoo S.K., Sabat R.K., Panda S., Mishra S.C., Suwas S. Mechanical property of pure magnesium: from orientation perspective pertaining to deviation from basal orientation // J. Mater. Eng. Perform. 2015. Vol. 24, N 6. P. 2346–2353.
9. Shi Z., Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 226–246.
10. Song B., Dong S.J., Zhang B.C., Liao H.L., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // Materials and Design. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
11. Wei K., Gao M., Wang Z., Zeng X. Effect of energy input on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted AZ91D magnesium alloy // Mater. Sci. Eng. 2014. Vol. 611. P. 212–222.
12. Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on properties of selective laser melting Mg-9%Al powder mixture // Materials and Design. 2012. Vol. 34. P. 753–758.