

Кинетика роста и защитные свойства ПЭО-покрытий на биodeградируемом сплаве Mg-2%Sr

* Д. М. Лазарев^a, Р. Г. Фаррахов^a, В. Р. Мукаева^a,
О. Б. Кулясова^a, Е. В. Парфенов^a, А. Л. Ерохин^b

^aФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ),
г. Уфа, 450008, Республика Башкортостан, Россия, *e-mail: denis_rb84@mail.ru

^bУниверситет Манчестера, Оксфорд Роуд, M13 9PL, Манчестер, Великобритания

Поступила 08.05.2019
После доработки 07.06.2019
Принята к публикации 07.06.2019

Оценена кинетика роста плазменно-электролитических оксидных покрытий на крупнозернистом и ультрамелкозернистом биodeградируемом сплаве Mg-2%Sr. По модели «растворение–осаждение» оценены кинетические коэффициенты, соответствующие росту покрытия, в зависимости от структуры сплава и показана их корреляция со свойствами покрытия. Морфология покрытия и фазовый состав соотнесены с защитными свойствами, изученными с использованием электрохимических испытаний на обработанных и необработанных образцах в растворе Рингера. Разработаны эквивалентные схемы для систем «сплав–электролит» и «сплав–покрытие–электролит». Показано, что ПЭО-покрытие на ультрамелкозернистом сплаве обладает лучшими защитными свойствами.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, кинетика роста покрытия, биodeградируемый сплав, коррозия, эквивалентная схема.

УДК 544.63; 544.65

DOI: 10.5281/zenodo.3522285

ВВЕДЕНИЕ

Бинарный сплав Mg-2%Sr является перспективным для изготовления биodeградируемых имплантатов для травматологии взамен широко используемых временных титановых имплантатов, которые необходимо извлекать из организма человека после восстановления костной ткани. Сплав Mg-2%Sr содержит легирующий элемент стронций, доля содержания которого обеспечивает приемлемый уровень механических свойств данного сплава в течение всего периода остеосинтеза [1]. Данный сплав, как и другие магниевые сплавы, обладает модулем упругости, близким к модулю Юнга для человеческой кости [2]. Однако данный сплав обладает низкой пластичностью и высокой скоростью растворения в коррозионно-активной среде организма человека, что ограничивает его применение для создания имплантатов.

Причина высокой скорости растворения сплавов магния во многом вытекает из значения отношения Пиллинга-Бедвордса, которое для магния меньше единицы. Это означает, что в коррозионной среде, например физиологическом растворе, на поверхности металла не может образовываться сплошная оксидная пленка. Поэтому магний достаточно быстро разрушается, и при этом скорость его растворения высока по сравнению со скоростью сращения кости [3]. Перспективным решением данной

проблемы является модифицирование поверхности магниевых имплантатов методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [4].

ПЭО относится к классу электрохимических процессов, при которых на поверхности обрабатываемого анода формируется защитный оксидный слой, замедляющий коррозию и позволяющий контролировать скорость биodeградации. В отличие от традиционных методов обработки ПЭО сопровождается сложным комплексом электрохимических процессов [4], от кинетики которых зависит не только скорость роста оксидного слоя, но и его коррозионные свойства. При этом в настоящее время кинетические аспекты процесса роста покрытия при ПЭО магния, в том числе и сплава Mg-2%Sr, недостаточно изучены.

Кроме того, в последнее время для повышения пластичности магниевых сплавов активно используются различные методы управления их структурой путем измельчения зерна и создания специального распределения избыточных фаз, основанные на применении термомеханической обработки, включающей также интенсивную пластическую деформацию. С помощью этих методов, как правило, достигают глубоких структурных изменений, сильного измельчения фазовых компонент и модификации текстуры сплава. В данном исследовании для повышения пластичности сплава Mg-2%Sr предлагается

Таблица 1. Параметры импульсов напряжения для процесса ПЭО

№	Структура сплава	Параметры импульсов напряжения		
		Амплитуда U_m , В	Частота f , Гц	Скважность d , %
1	КЗ	470	500	10
2	УМЗ			

использовать интенсивную пластическую деформацию кручением (ИПДК) [5]. Следует отметить, что ультрамелкозернистая (УМЗ) структура сплава Mg-2%Sr, полученная в результате измельчения зерна методом ИПДК с последующим отжигом при температуре 200°C, имеет достаточно высокие показатели пластичности [5].

Цель данной работы – количественная оценка кинетики роста ПЭО-покрытий, сформированных на биodeградируемом крупнозернистом и ультрамелкозернистом сплаве Mg-2%Sr, и ее сопоставление с защитными свойствами полученных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика модификации структуры сплава

Для получения крупнозернистого (КЗ) состояния литые образцы были подвержены гомогенизационному отжигу при температуре 450°C в течение 20 ч.

Для получения ультрамелкозернистого состояния образцы сначала были деформированы методом ИПДК. Для этого образцы диаметром 20 мм и толщиной 2 мм были подвержены кручению под высоким давлением (6 ГПа) при комнатной температуре. Подробнее процедура ИПДК описана в работе [5]. Затем образцы, прошедшие ИПДК, были подвергнуты дополнительной термической обработке при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 1 часа с охлаждением в воде для фиксации ультрамелкозернистой структуры. Все термические обработки были выполнены в муфельной печи Nabertherm в воздушной атмосфере.

Методика плазменно-электролитического оксидирования

Исследования проводили на образцах с КЗ и УМЗ структурой, вырезанных в форме диска диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Плазменно-электролитическое оксидирование осуществляли в кальций-фосфатном электролите, содержащем 12 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6].

Покрытия формировали в течение 10 минут в импульсном униполярном режиме со стабилизацией напряжения. В ходе обработки прямоугольные импульсы напряжения прикладывались

к образцу, подключенному в качестве анода. Заземленная ванна электролизера была подключена в качестве катода. Температура электролита поддерживалась на постоянном уровне $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

В ходе экспериментов осуществлялась поточковая запись мгновенных значений тока и напряжения с частотой дискретизации 1 МГц, а также температуры электролита с периодом регистрации 1 с.

Параметры импульсов напряжения представлены в табл. 1.

Методика исследования характеристик поверхности

Исследование микроструктуры сплава и покрытия проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100. Для выявления микроструктуры сплава Mg-2%Sr был использован травитель с химическим составом: 2,5 мг пикриновой кислоты; 2,5 мл уксусной кислоты; 5 мл дистиллированной воды; 50 мл этилового спирта. Средний размер зерен рассчитывали с использованием метода секущих. Для каждого состояния было проанализировано 300 зерен с помощью программы ImageJ.

Толщину полученного оксидного слоя измеряли с помощью вихретокового толщиномера для диэлектрических покрытий на металлических подложках Defelsko Positector 6000, оборудованного датчиком типа N для немагнитных подложек. Элементный анализ покрытий проводился с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800P. Фазовый анализ образцов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в излучении Cu-K α . Пористость покрытия определялась с помощью программы ImageJ по РЭМ-фотографиям.

Методика проведения электрохимических испытаний

Электрохимические испытания проводились на потенциостате-гальваностате-импедансметре «Элинс Р-5Х» (Россия) в растворе Рингера с рН=7,4, что соответствует физиологической

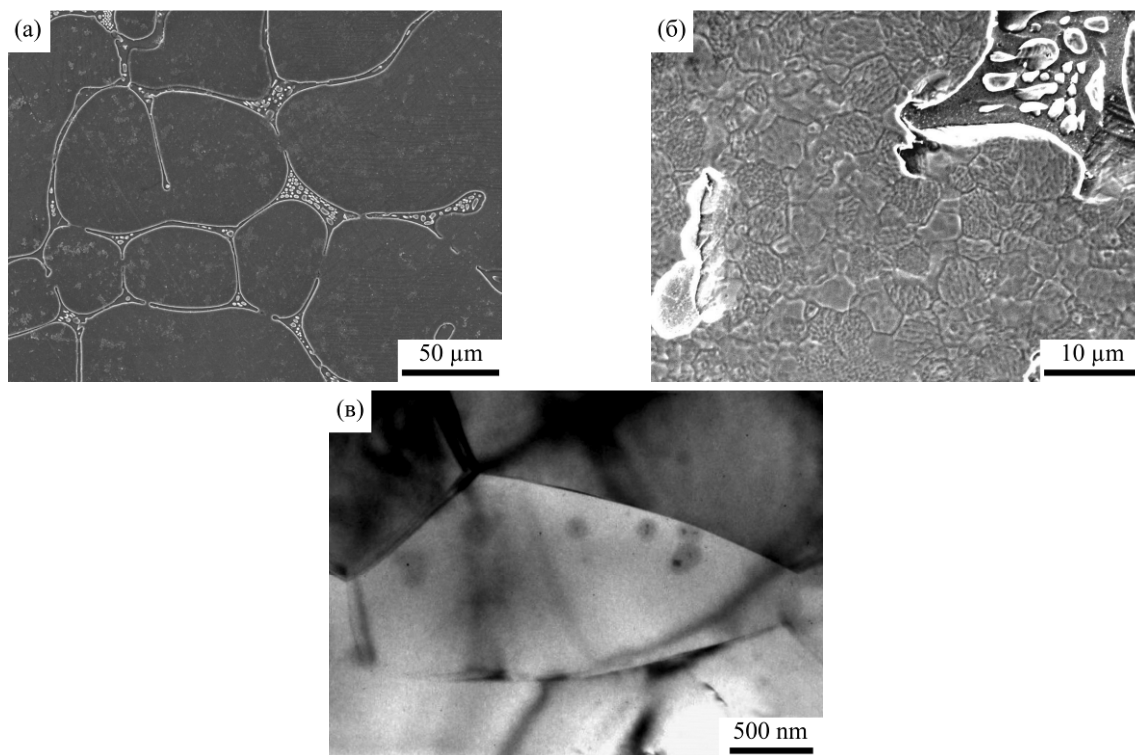


Рис. 1. Микроструктура образцов без покрытия: (а) – РЭМ-фотография КЗ структуры; (б) – РЭМ-фотография УМЗ структуры; (в) – ПЭМ-фотография УМЗ структуры.

среде человека. Испытания проходили в трехэлектродной ячейке объемом 80 мл с платиновым противоеlectродом и хлорсеребряным электродом сравнения при температуре $37,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. В течение первых двух часов измерялся электродный потенциал свободной коррозии до установления стационарного состояния на поверхности образца, далее проводилась электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) в диапазоне частот от 100 кГц до 1 мГц. Для получения поляризационных кривых, после установления стационарного состояния, выполнялась развертка потенциала в диапазоне от -300 до $+300$ мВ относительно установившегося значения электродного потенциала со скоростью сканирования 0,25 мВ/с. Потенциал и ток коррозии вычислялись из поляризационных кривых по тафельским участкам [7]. Использовались тафельские наклоны только катодной ветви, так как обычно при исследовании коррозии ПЭО-покрытий на магниевых сплавах анодная ветвь не содержит линейного участка [6].

По результатам электрохимической импедансной спектроскопии были составлены электрические схемы замещения систем «подложка-электролит» и «подложка-покрытие-электролит». Параметры элементов схем замещения были определены с помощью программы *ZView* (*Scribner Associates*), что позволило оценить коррозионные свойства образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности

Микроструктура образца с КЗ структурой без покрытия представлена на рис. 1а. Установлено, что после гомогенизационного отжига микроструктура сплава Mg-2%Sr представляет собой зерна твердого раствора (α -Mg) с эвтектикой (α -Mg + $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$) по границам зерен [5]. Средний размер зерна α -Mg составил 85 мкм, а объемная доля эвтектической фазы – 20,9%.

Микроструктура образца с УМЗ структурой без покрытия представлена на рис. 1б,в. Анализ данного образца показал, что после ИПДК и дополнительной термической обработки формируется УМЗ структура со средним размером зерен α -Mg матрицы 850 нм. На рис. 1б видны мелкие зерна α -Mg матрицы, а также участок эвтектической фазы. Объемная доля эвтектической фазы несколько уменьшается по сравнению с КЗ образцом.

На рис. 2 представлены РЭМ-фотографии покрытий на магниевом сплаве Mg-2%Sr. При исследовании морфологии поверхности установлено, что для образцов с КЗ и УМЗ структурами покрытия имеют негомогенную структуру. Наряду с ровными плотными областями покрытия имеют развитую систему пор, характерную для ПЭО-покрытий. Пористая морфология покрытия объясняется особенностью механизма плазменно-электролитического окси-

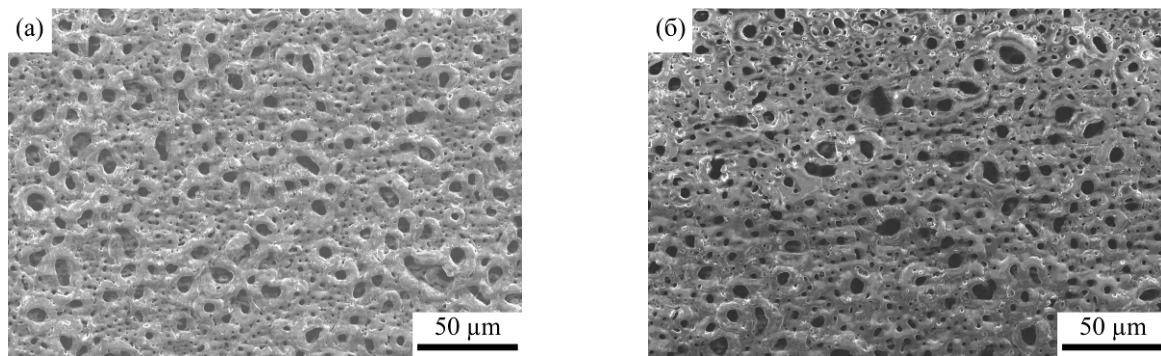


Рис. 2. РЭМ-фотографии поверхности образцов с ПЭО-покрытием: (а) – КЗ структура; (б) – УМЗ структура.

Таблица 2. Характеристики покрытий и значения кинетических коэффициентов

Структура сплава	h , мкм	Π , %	i_0 , А/см ²	$D \cdot 10^{-6}$, см ² /с	τ , с
КЗ	11,7±1,20	22±2,0	5,88±0,35	12,12±0,33	24,44±1,55
УМЗ	14,1±1,50	22±2,0	6,05±0,44	13,38±0,75	13,20±1,25

дирования, который заключается в интенсивной модификации поверхностного слоя обрабатываемого металла многочисленными микро-разрядами, способствующими анодному растворению магния, выпадению гидроксида магния, его осаждению на поверхность и переплавлению покрытия. Об этом свидетельствует наличие кратеров оплавления оксида вокруг пор, в которых горели микро-разряды.

Толщина покрытия h , сформированного на образце с КЗ структурой, несколько меньше, чем на образце с УМЗ структурой, при этом пористость покрытий Π на обоих образцах одинакова (табл. 2).

Количественная оценка кинетики процесса ПЭО сплава Mg-2%Sr

Известно, что основной особенностью кинетики электрохимических процессов образования кристаллических осадков является ярко выраженная зависимость скорости реакции (тока) при заданном потенциале от времени, определяемая динамикой накопления новой фазы и соответствующая изменениям состояния поверхности [8]. Кинетика роста оксидного слоя в ходе ПЭО во многом зависит от скорости образования зародышей, вокруг которых в дальнейшем происходит рост осадка, и скорости миграции (диффузии) ионов магния в растущей оксидной пленке [8, 9]. Поэтому для изучения кинетических аспектов процесса ПЭО применимы существующие электрохимические релаксационные методы исследования, основанные на выведении электрохимической системы из состояния равновесия с помощью входного ступенчатого воздействия и дальнейшем наблюдении за ее релаксацией обратно в равновесное или новое стационарное состояние [8].

В данной работе для количественной оценки кинетики роста ПЭО-покрытия использовался хроноамперометрический метод [8]. Согласно методу, при оценке кинетических коэффициентов анализировали переходные процессы плотности тока в области релаксации [8]. При этом «ступенька» напряжения представляла собой зависимость амплитудных значений импульсов напряжения от времени ПЭО процесса $U_m(t)$, величина которых поддерживалась источником напряжения на постоянном уровне, а отклик – зависимость результирующих амплитудных значений плотности тока $j_m(t)$ [10]. На рис. 3 представлены примеры импульсов напряжения и плотности тока, а на рис. 4 – изменение среднего значения напряжения импульсов и амплитудных значений плотности тока в ходе ПЭО исследуемого сплава.

Анализ отклика плотности тока от времени процесса (рис. 5) показал, что после подачи «ступеньки» напряжения на исследуемую систему в интервале времени 60–600 с, который соответствует области релаксации, плотность тока уменьшается. Нелинейный спад плотности тока обусловлен переходом исследуемой системы в новое стационарное состояние, связанное с ростом оксидной пленки. При этом в ходе ПЭО скорость роста оксидной пленки уменьшается.

Для количественной оценки кинетики процесса ПЭО экспериментальные зависимости плотности тока аппроксимировались в программной среде MATLAB с помощью модели [9]:

$$i = i_0 e^{-\frac{t^m}{\tau}} + zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(1 - e^{-\frac{t^m}{\tau}} \right),$$

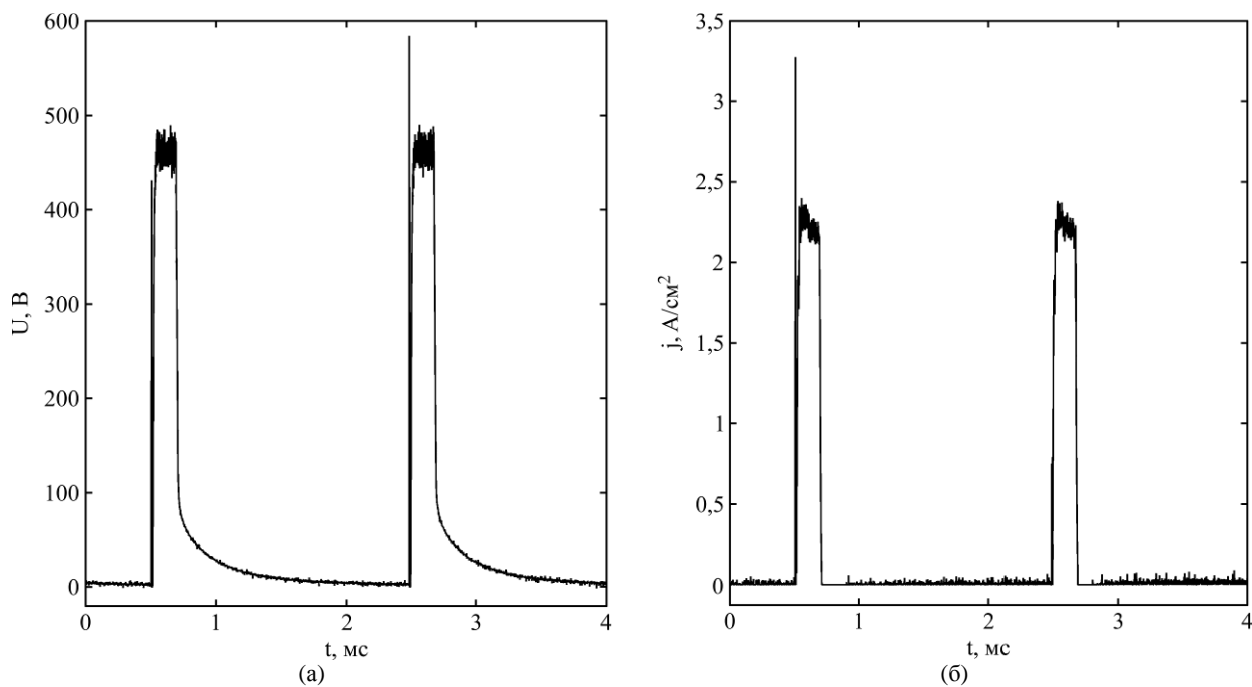


Рис. 3. Примеры импульсов напряжения (а) и плотности тока (б) в ходе ПЭО сплава Mg-2%Sr с КЗ структурой на 30-й секунде обработки.

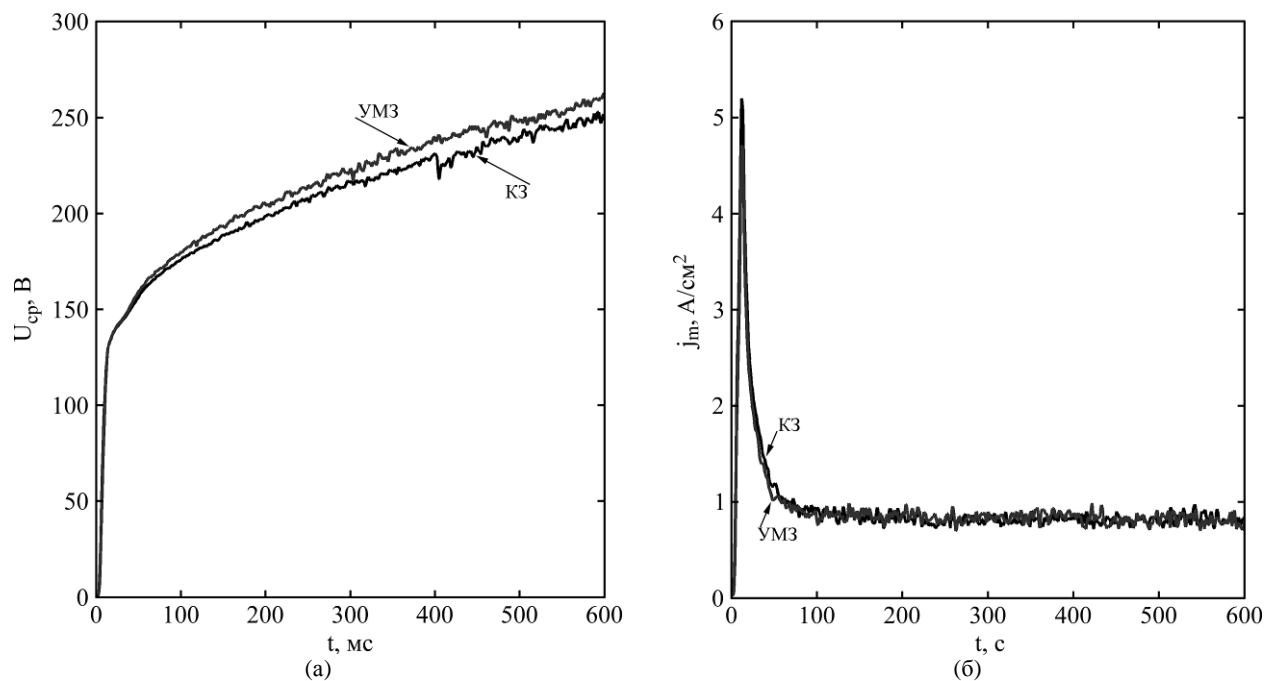


Рис. 4. Изменение средних значений напряжения (а) и амплитудных значений плотности тока (б) в ходе ПЭО сплава Mg-2%Sr.

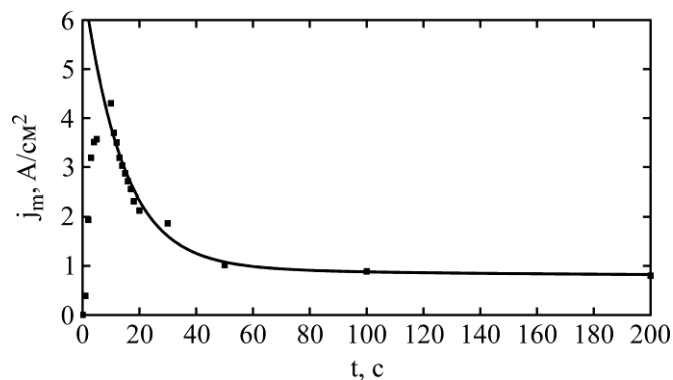


Рис. 5. Экспериментальная и аппроксимированная плотность тока в процессе ПЭО сплава Mg-2%Sr с УМЗ структурой.

где i_0 – начальная плотность тока процесса растворения магния; m – коэффициент, определяющий тип кристаллизации; z – заряд ядра; F – постоянная Фарадея; c – концентрация магния в оксидной пленке; D – подвижность ионов магния в оксидной пленке; τ – постоянная времени трехмерной кристаллизации оксида магния; t – время.

В результате аппроксимации были получены оценки коэффициентов i_0 , D и τ , которые отражают кинетику электрохимических процессов, протекающих при переходе системы в новое стационарное состояние при ПЭО магниевое сплава. В данном исследовании значение m было принято равным единице, что соответствует мгновенной трехмерной кристаллизации [8, 9]. Качество аппроксимации оценивалось по значению коэффициента детерминации R^2 , которое составило 0,99. Пример аппроксимации плотности тока представлен на рис. 5.

В табл. 2 представлены значения кинетических коэффициентов, полученные в результате аппроксимации. Как видно из табл. 2, начальная плотность тока процесса растворения магния имеет практически одинаковое значение для обоих типов структуры сплава. Эта плотность тока, по-видимому, определяется непокрытой частью поверхности, которая одинакова для всех проведенных экспериментов. Значения коэффициента D лежат в диапазоне $(12,0-13,5) \cdot 10^{-6}$ см²/с. При этом подвижность ионов Mg выше для образца с УМЗ структурой. Величины постоянной времени τ для процесса трехмерной кристаллизации τ лежат в диапазоне 13,0–25,0 с. При этом τ меньше для образца с УМЗ структурой.

Сопоставление кинетических коэффициентов с характеристиками покрытия (табл. 2) показывает следующее. Поскольку подвижность ионов Mg выше для образца с УМЗ структурой, то покрытие, сформированное на нем, толще, чем на образце с КЗ структурой. Такое сравнение правомочно, так как пористость покрытий для обеих структур подложки одинакова. Это также не противоречит значениям постоянной времени трехмерной кристаллизации, которая меньше для образца с УМЗ структурой, поэтому покрытие на нем формируется быстрее и получается толще, чем на образце с КЗ структурой. Подобные закономерности, возможно, обусловлены тем, что измельчение зерна приводит к увеличению скорости зародышеобразования и роста кристаллов оксида магния на кристаллической решетке сплава, имеющей повышенную энергию неравновесной структуры.

Таким образом, выявленные различия в значениях кинетических коэффициентов показы-

вают, что при одинаковых условиях обработки скорость образования зародышей и скорость диффузии ионов магния в формируемой оксидной пленке зависят от степени измельчения зерна подложки.

Элементный и фазовый состав покрытий

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) свидетельствуют о наличии биосовместимых элементов Ca и P в составе покрытий. Также установлено, что в состав покрытий входят Mg и Sr. В табл. 3 представлены результаты анализа элементного состава ПЭО-покрытий.

Результаты анализа элементного состава (табл. 3) показали практически одинаковые значения массовых процентов Sr в покрытиях образцов с КЗ и УМЗ структурой сплава. Значения массовых процентов Mg в зависимости от структуры сплава отличаются. Покрытие на образце с УМЗ структурой содержит больше Mg (масс.%), чем покрытие на образце с КЗ структурой. Это согласуется с результатами количественной оценки кинетики процесса ПЭО, которые показали, что подвижность ионов Mg в формируемом покрытии выше для образца с УМЗ структурой.

На рис. 6 представлены рентгенограммы для образцов без покрытия (КЗ и УМЗ) и с покрытием (КЗ+ПЭО и УМЗ+ПЭО). Анализ рентгенограмм образцов без покрытия показал наличие пиков, соответствующих подложке (Mg) и вторичной фазе (Mg₁₇Sr₂).

Анализ рентгенограмм образцов с покрытием показал, что в спектрах присутствуют пики, соответствующие подложке (Mg), оксиду магния (MgO) и вторичной фазе (Mg₁₇Sr₂). Кристаллическая фаза MgO в процессе ПЭО образуется в результате анодных электрохимических процессов, включающих окисление магния до Mg²⁺ и его взаимодействием с ионами кислорода O₂⁻, появляющимися при электролизе водного кальций-фосфатного электролита.

Следует отметить, что Ca- и P-содержащие кристаллические фазы в покрытиях не были идентифицированы при рентгеновской дифрактометрии. Возможно, это связано с низким содержанием данных фаз в покрытии или их присутствием в виде аморфных фосфатов кальция.

Электрохимические испытания

На рис. 7 представлены зависимости электродного потенциала от времени и поляризационные кривые, полученные в результате проведения электрохимических коррозионных

Таблица 3. Элементный состав ПЭО-покрытий на сплаве Mg-2%Sr

Структура сплава	Элемент, масс. %				
	Mg	Sr	P	Ca	Другие
КЗ	53,77±3,22	7,48±1,15	28,58±2,35	5,38±0,92	4,79±0,28
УМЗ	62,22±3,15	7,96±1,24	22,50±2,05	2,93±0,75	4,39±0,44

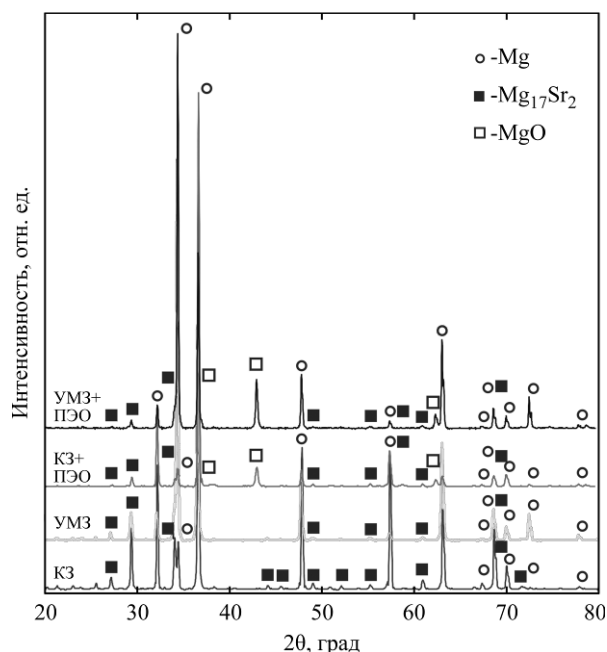


Рис. 6. Рентгенограммы образцов без покрытия (КЗ, УМЗ) и образцов с покрытием (КЗ+ПЭО, УМЗ+ПЭО).

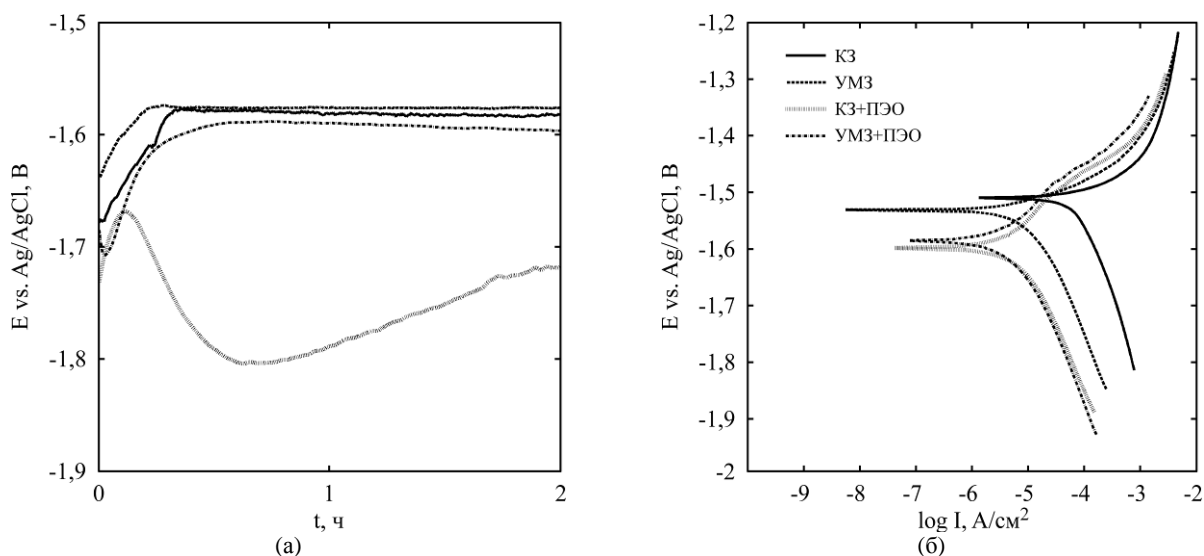


Рис. 7. Электродные потенциалы (а) и поляризационные кривые (б), полученные в результате проведения электрохимических коррозионных испытаний образцов.

испытаний образцов без покрытия (КЗ и УМЗ) и с покрытием (КЗ+ПЭО и УМЗ+ПЭО).

Анализ рис. 7а показал, что для непокрытых и покрытых образцов потенциал свободной коррозии стабилизируется в среднем за два часа. Для образцов без покрытия в первые двадцать минут после погружения в раствор Рингера наблюдается повышение электродного потенциала, что может быть связано с образованием оксидной пленки на их поверхности в результате электрохимического взаимодействия подложки с раствором. Затем электродный потенциал стабилизируется на уровне

-1,57...-1,58 В, что указывает на пассивацию поверхности непокрытых образцов продуктами коррозии. Для покрытых образцов наблюдаются колебания электродного потенциала, прежде чем он стабилизируется. Подобные колебания могут быть связаны с проникновением раствора Рингера через поры покрытия к подложке. В результате электрохимического взаимодействия подложки с раствором продукты коррозии постепенно накапливаются в порах покрытия, поверхность обработанных образцов пассивируется и электродный потенциал стабилизируется.

Таблица 4. Результаты расчета коррозионных параметров

Образец	E_{corr} , В	i_{corr} , мкА/см ²	R_p , Ом·см ²	R_c , Ом·см ²
КЗ	-1,51±0,015	54,7±7,4	202±58	167±45
УМЗ	-1,53±0,015	6,5±3,4	2450±368	2397±405
КЗ+ПЭО	-1,60±0,009	4,6±2,7	5240±950	4843±847
УМЗ+ПЭО	-1,58±0,01	3,2±2,5	7100±1082	5387±982

На основе анализа поляризационных кривых (рис. 7б) были рассчитаны параметры, определяющие коррозионную стойкость образцов: потенциал свободной коррозии (E_{corr}), ток коррозии (i_{corr}) и поляризационное сопротивление (R_p). Результаты расчета представлены в табл. 4.

Из рис. 7б видно, что анодные ветви поляризационных кривых сдвинуты друг относительно друга незначительно и практически совпадают при удалении от потенциала свободной коррозии, что указывает на то, что модифицирование структуры и поверхности образцов не влияет на коррозионное поведение на анодном участке. Наклон катодных ветвей одинаков для всех образцов, но при модификации структуры образцов и ПЭО обработке происходит смещение катодных ветвей в сторону меньших значений токов, в результате чего уменьшается и потенциал коррозии. Постоянство наклона катодных ветвей свидетельствует о неизменности кинетики катодных коррозионных процессов, а их смещение указывает на изменение площади поверхности, доступной для катодной реакции.

Анализ результатов, представленных в табл. 4, показывает, что минимальный ток коррозии i_{corr} имеет образец УМЗ+ПЭО, что указывает на наилучшую коррозионную стойкость. Для всех образцов по наклону поляризационной кривой вблизи потенциала свободной коррозии были рассчитаны поляризационные сопротивления R_p . Наибольшим поляризационным сопротивлением обладает образец УМЗ+ПЭО, что согласуется со значением минимального тока коррозии.

На рис. 8 представлены результаты электрохимической импедансной спектроскопии для исследованных образцов в виде диаграмм Найквиста и Боде.

У диаграмм Найквиста в верхней полуплоскости имеются два соединенных полукруга с различным радиусом, что говорит о наличии двух релаксационных электрохимических процессов. В нижней полуплоскости импедансного спектра для всех образцов на низких частотах наблюдается индуктивный отклик. Кроме того, для УМЗ образца наблюдается отличный от других образцов характер изменения импеданса на самых низких частотах.

Вместо уменьшения импеданса заметно его увеличение, что приводит к повышению сопротивления коррозии. Наличие отрицательной постоянной времени в части индуктивного отклика было подтверждено многократными повторными экспериментами; дальнейшее изучение данного эффекта требует дополнительных исследований.

Полученные диаграммы были аппроксимированы эквивалентными электрическими схемами замещения. Для аппроксимации диаграмм образцов КЗ, КЗ+ПЭО и УМЗ+ПЭО использовали схему, показанную на рис. 9а, а для диаграммы образца УМЗ – схему, показанную на рис. 9б. Результаты расчета параметров эквивалентных электрических схем замещения представлены в табл. 5.

Параметры обеих эквивалентных электрических схем (рис. 9) имеют следующий физический смысл. Элемент R_ξ соответствует сопротивлению электролита, элементы R_1 и C_1 – сопротивлению и емкости покрытия, поры которого заполнены раствором Рингера. Цепь R_2-C_2 описывает перенос заряда в ходе коррозионных процессов, при этом элемент R_2 соответствует сопротивлению переноса заряда, а элемент C_2 – емкости двойного электрического слоя, образующегося на границе раздела фаз «барьерный слой-электролит». Ветвь R_3-L_1 описывает процесс осаждения продуктов коррозии на поверхности раздела фаз системы «сплав-электролит» для необработанных образцов и системы «сплав-покрытие-электролит» для покрытых образцов. Значения индуктивности L_1 для всех образцов (см. табл. 5) далеки от значений, принятых в электротехнике, что связано с формальным использованием этого элемента, отвечающего в ЭИС за медленные процессы адсорбции и выделения газа, сопровождающиеся появлением тока через некоторое время после приложения напряжения и порождающими положительный сдвиг фаз между тестовыми синусоидами.

Для УМЗ образца присутствие дополнительной активно-индуктивной ветви R_4-L_2 с отрицательным значением R_4 в схеме, изображенной на рис. 9б, может быть объяснено обратным наклоном вольт-амперной характеристики, то есть с ростом приложенного напряжения ток в системе уменьшается. Явление

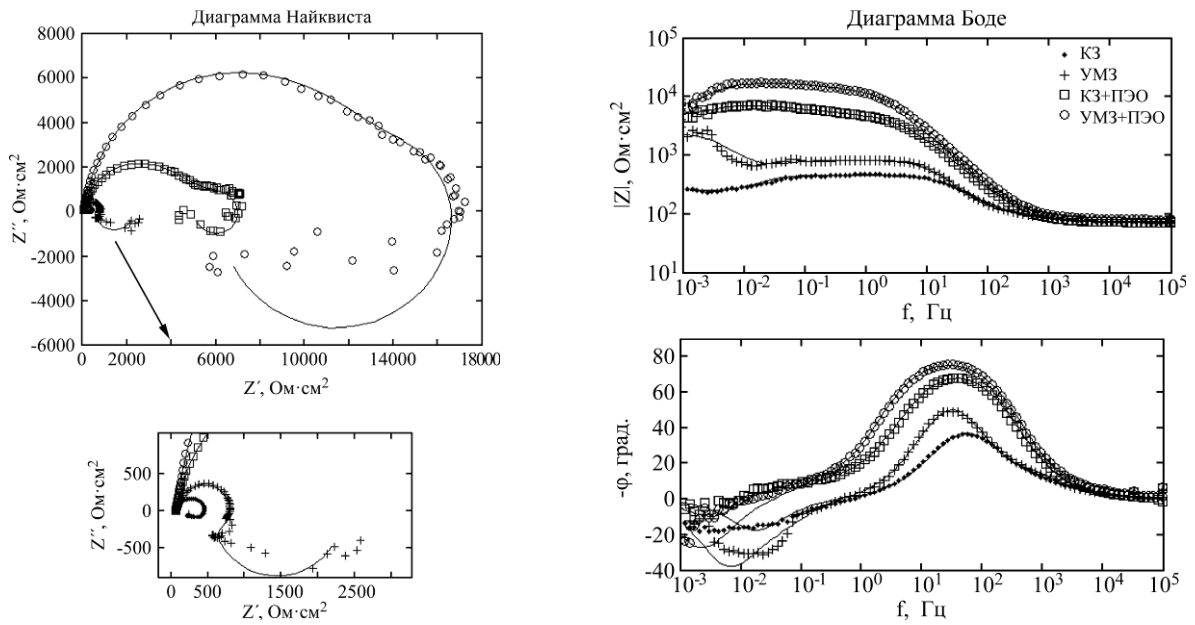


Рис. 8. Диаграммы Найквиста и Боде для исследованных образцов.

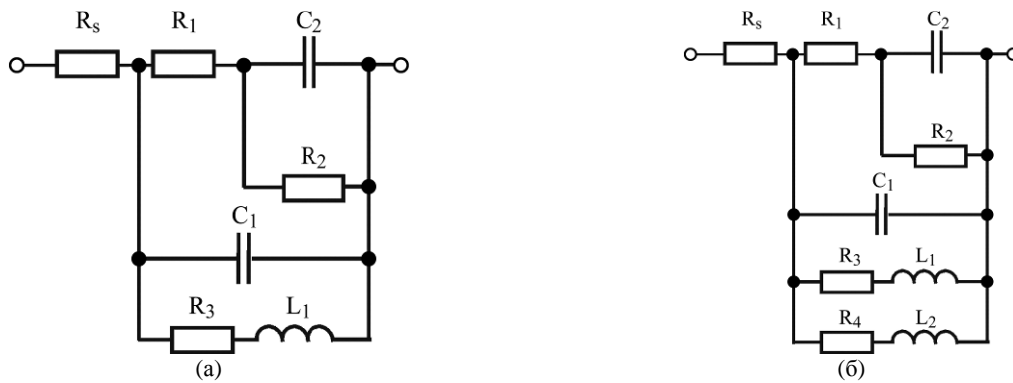


Рис. 9. Эквивалентные электрические схемы замещения для результатов ЭИС образцов: (а) – КЗ, КЗ+ПЭО и УМЗ+ПЭО; (б) – УМЗ.

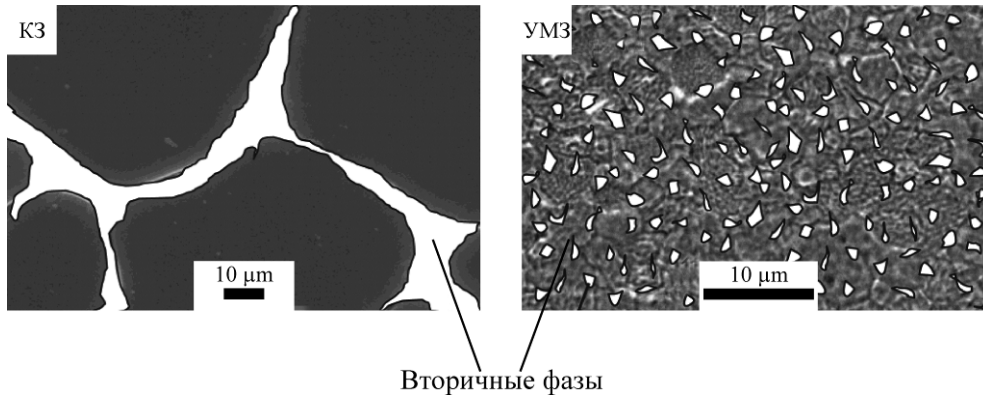


Рис. 10. Схематическое расположение вторичных фаз $Mg_{17}Sr_2$ в образцах с КЗ и УМЗ структурой.

увеличения импеданса на низких частотах для УМЗ образца можно объяснить следующим образом. В сплаве $Mg-2\%Sr$ элемент Sr находится по границам зерен в виде вторичной фазы $Mg_{17}Sr_2$, как показано на рис. 10. Поскольку, согласно электрохимическому ряду напряжений металлов, в отличие от стронция магний менее активен, то коррозионным процессам в первую очередь подвержены границы зерен сплава, где расположены вторичные фазы $Mg_{17}Sr_2$. Поэтому у образца с КЗ структурой коррозионные процессы быстро

распространяются по границам зерен в глубь сплава, тем самым вторичная фаза выполняет роль проводника коррозии. В отличие от сплава с КЗ структурой, в образце с УМЗ структурой вторичные фазы равномерно распределены по объему сплава и отделены друг от друга, что приводит к увеличению импеданса на низких частотах за счет блокирования части поверхности малорастворимыми продуктами реакции.

На основе эквивалентных электрических схем замещения для всех образцов было рассчитано коррозионное сопротивление R_c как входное

Таблица 5. Параметры эквивалентных электрических схем замещения

	R_s (Ом·см ²)	R_1 (Ом·см ²)	R_2 (Ом·см ²)	R_3 (Ом·см ²)	C_1 (Ф·см ⁻²)	C_2 (Ф·см ⁻²)	L_1 (Гн·см ²)	R_4 (Ом·см ²)	L_2 (Гн·см ²)
КЗ	73,27±0,90	77,31±6,06	295,30±4,82	305,10±13,94	$7,7 \cdot 10^{-6} \pm 2,66 \cdot 10^{-7}$	$1,65 \cdot 10^{-5} \pm 4,99 \cdot 10^{-7}$	4637±304,76	–	–
УМЗ	71,92±1,15	63,62±9,16	668,30±16,02	2558±275,55	$6,48 \cdot 10^{-6} \pm 7,58 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-5} \pm 8,72 \cdot 10^{-7}$	10181±2489,7	-760,4±22,54	8672±625,54
КЗ+ ПЭО	74,48±0,97	4685±78,25	2155±131,53	17537±3114,1	$6,86 \cdot 10^{-6} \pm 1,13 \cdot 10^{-7}$	$34 \cdot 10^{-5} \pm 5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^6 \pm 2,18 \cdot 10^5$	–	–
УМЗ+ПЭО	76,64±1,23	11586±348,22	3663±329,69	13767±1414,2	$5,05 \cdot 10^{-7} \pm 58,52 \cdot 10^{-8}$	$18 \cdot 10^{-5} \pm 4,04 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^6 \pm 1,32 \cdot 10^5$	–	–

сопротивление цепи на нулевой частоте, которое, наряду с поляризационным сопротивлением R_p , является индикатором скорости коррозии [11]. Из теории электрических цепей известно, что на нулевой частоте сопротивление емкостного элемента бесконечно велико, а сопротивление индуктивного элемента практически равно нулю [12]. Таким образом, при расчете входного сопротивления цепи участки ветвей, содержащие емкостные элементы, разрываются, а участки ветвей, содержащие индуктивные элементы, закорачиваются. Результаты расчета сопротивления R_c представлены в табл. 4.

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что рассчитанные значения сопротивления R_c сопоставимы по порядку величины со значениями поляризационного сопротивления и следуют той же закономерности. Это указывает на адекватность рассчитанных значений параметров эквивалентных схем замещения, использованных для аппроксимации импедансных спектров для исследованных образцов.

Таким образом, показано, что за счет измельчения зерна в структуре сплава методом ИПДК с последующим отжигом и дальнейшего его нанесения покрытия методом ПЭО существенно улучшаются коррозионные свойства исследованного сплава Mg-2%Sr, что взаимосвязано в том числе с кинетикой формирования ПЭО-покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены результаты количественной оценки кинетики роста ПЭО-покрытий, сформированных на образцах из биodeградируемого сплава Mg-2%Sr с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурами, и изучены защитные свойства полученных покрытий.

С помощью хроноамперометрического метода исследованы переходные процессы плотности тока и по модели «растворение-осаждение» рассчитаны кинетические коэффициенты, соответствующие росту покрытия. Показаны различия в значениях кинетических коэффициентов в зависимости от структуры сплава и их корреляция со свойствами покрытия. Установлено, что при одинаковой продолжительности обработки на образце с УМЗ структурой сплава покрытие растет быстрее и его толщина больше, чем на образце с КЗ структурой.

Показано, что ПЭО-покрытия, полученные на образцах с КЗ и УМЗ структурами, обладают развитой пористой поверхностью и при этом их морфология не зависит от размера зерна подложки.

По результатам электрохимических испытаний образцов без покрытия установлено, что измельчение зерна в структуре сплава приводит к снижению на порядок тока коррозии и такому же увеличению поляризационного и коррозионного сопротивлений. При формировании ПЭО-покрытия вдвое улучшаются коррозионные свойства сплава Mg-2%Sr, при этом покрытие, полученное на образце с УМЗ структурой, имеет наименьший ток коррозии и наибольшую коррозионную стойкость.

Это позволяет рассматривать формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве Mg-2%Sr с последующим формированием ПЭО-покрытия как перспективную технологию для изготовления биodeградируемых медицинских имплантатов для травматологии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10144).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gu X.N., Xie X.H., Li N., Zheng Y.F. et al. *Acta Biomater.* 2012, **8**(6), 2360–2374.
2. Carboneras M., Garsia-Alonso M.C., Escudero M.L. *Corros Sci.* 2011, **53**, 1433–1439.
3. Zhao D., Witte F., Lu F., Wang J., Li J., Qin L. *Biomaterials.* 2017, 287–302.
4. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов.* В 2-х томах. М.: Техносфера, 2011.
5. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Parfenov E.V., Zheng Y.F. et al. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2018, **380**, 012014.
6. Gao Y., Yerokhin A., Parfenov E., Matthews A. *Electrochim Acta.* 2014, **149**, 218–230.
7. Scully J.R. *Corrosion.* 2000, **56**(2), 199–218.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
9. Snizhko L.O., Yerokhin A., Gurevina N.I., Misnyankin D.O. et al. *Surf Coat Tech.* 2010, **205**, 1527–1531.
10. Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р., Горбатков С.А., Ерохин А.Л. *Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление.* М.: Машиностроение, 2014. 380 с.
11. King A.D., Birbilis N., Scully J.R. *Electrochim Acta.* 2014, **121**, 394–406.
12. Бессонов Л. А. *Теоретические основы электротехники. Электрические цепи.* М.: Гардарики, 2007. 701 с.

Summary

The growth kinetics of plasma electrolytic oxide coatings on a coarse grained and ultrafine-grained biodegradable Mg-2%Sr alloy was evaluated. Kinetic coefficients corresponding to the coating growth according to the dissolution-precipitation model were estimated depending on the alloy structure, and their correlation with the coating properties was demonstrated. The coating morphology and phase composition were correlated with

protective properties studied using electrochemical tests on treated and untreated samples in Ringer's solution. Equivalent circuits for the systems "alloy-electrolyte" and "alloy-coating-electrolyte" were developed. It was shown that a PEO coating obtained on an ultrafine-grained alloy has the best protective properties.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, coating growth kinetics, biodegradable alloy, corrosion, equivalent circuit.