06

Влияние времени микродугового оксидирования на коррозионную стойкость и биодеградацию сплавов Mg–Ca–Zn

© *Е.С. Марченко, А.П. Хрусталёв, И.Л. Синкина, П.И. Бутягин*

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: sinkinairinal927@gmail.com

Поступило в Редакцию 22 августа 2025 г.
В окончательной редакции 27 ноября 2025 г.
Принято к публикации 17 декабря 2025 г.

Рассмотрено влияние времени микродугового оксидирования (МДО) на структуру, коррозионную стойкость и биосовместимость покрытий сплавов Mg–Ca–Zn в слабощелочном фосфатно-боратном электролите. Время МДО варьировалось от 15 до 35 min. Сформированные покрытия имели различную структуру, пористость и электрохимическое поведение в зависимости от продолжительности МДО. Все покрытия имели многослойную структуру с внешним слоем на основе O, Mg и P и внутренним слоем на основе F. Установлено, что покрытие образца, сформированное после обработки методом МДО в течение 15 min, обладает наибольшей коррозионной стойкостью и низкой пористостью.

Ключевые слова: магний, микродуговое оксидирование, структура, имплант, коррозия.

DOI: 10.21883/0000000000

Магниевые сплавы рассматриваются как перспективные материалы для создания имплантов благодаря их способности к биодеградации в физиологической среде организма, что исключает необходимость повторных операций для удаления импланта [1]. Однако слишком интенсивная коррозия в биосредах может привести к

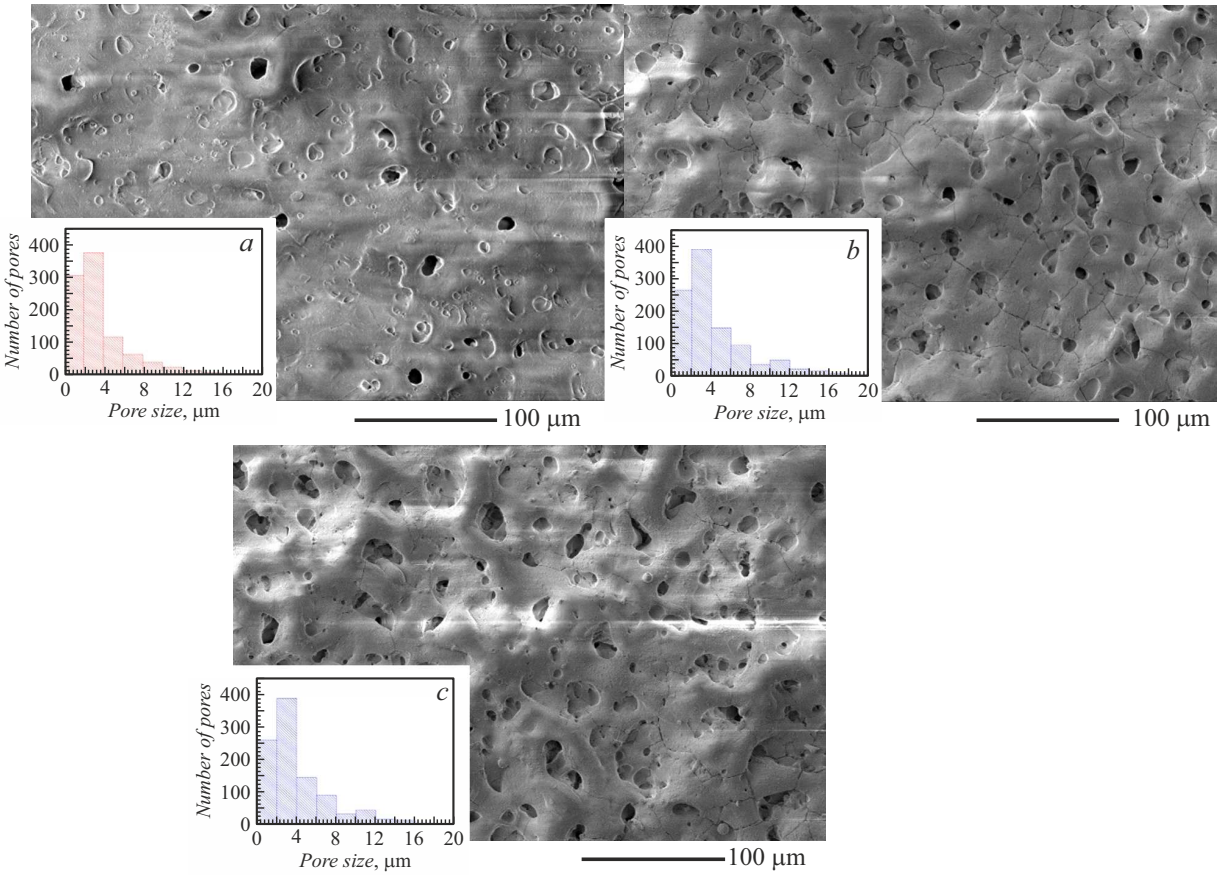

Рис. 1. РЭМ-изображения с гистограммами распределения размеров пор образцов после обработки методом МДО в течение 15 (*a*), 25 (*b*) и 35 min (*c*).

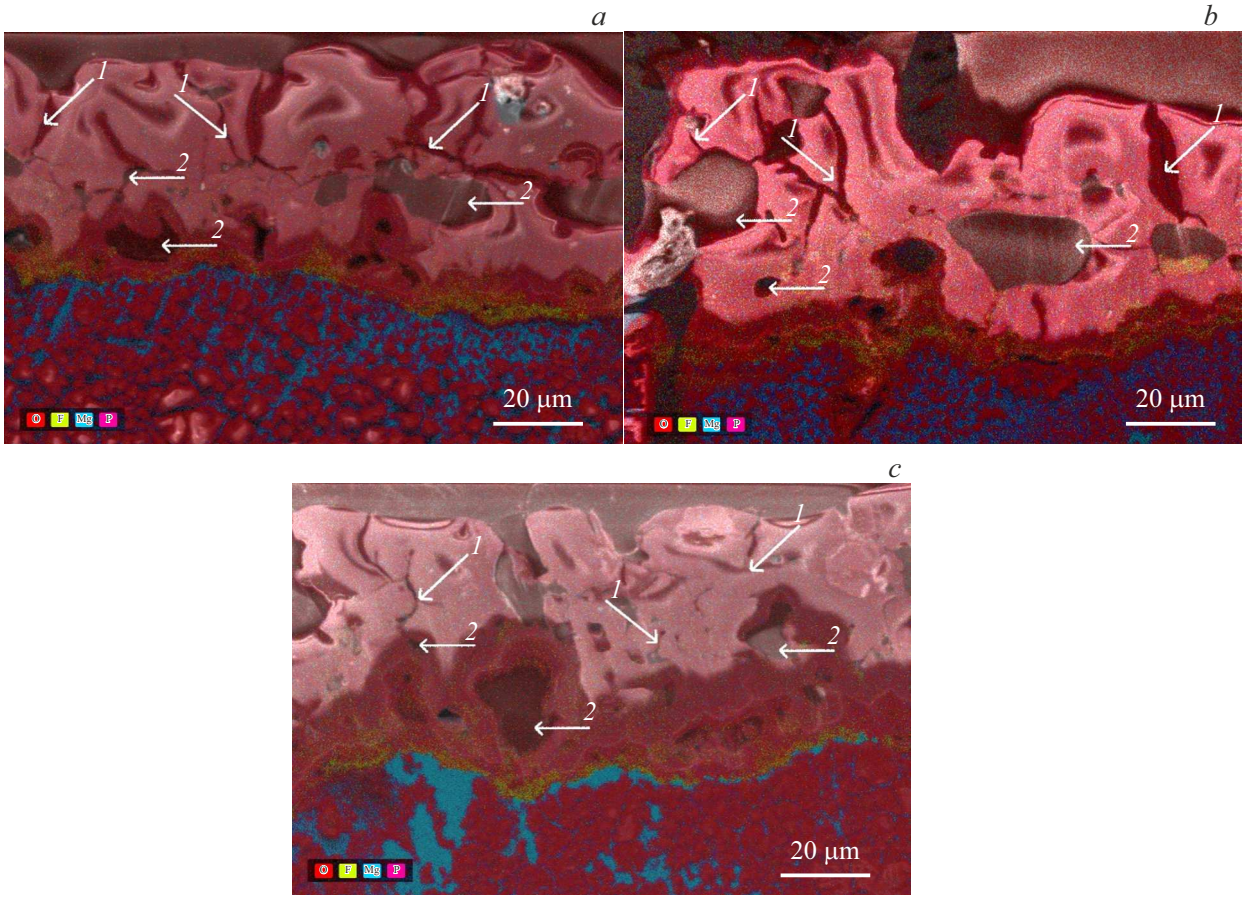

Рис. 2. РЭМ-изображения поперечного сечения с фазовым контрастом образцов после обработки методом МДО в течение 15 (*a*), 25 (*b*) и 35 min (*c*). Стрелками указаны разрядные каналы (*1*) и поры (*2*).

преждевременной потере механических свойств и побочным эффектам из-за активного выделения водорода [2]. Для стабилизации процесса растворения перспективным направлением является формирование оксидных покрытий методом микродугового оксидирования (МДО). В процессе МДО на поверхности металла формируется многослойное керамическое покрытие [3]. Одним из важных параметров процесса является его продолжительность, влияющая на морфологию и коррозионные свойства. Таким образом, цель работы заключалась в исследовании влияния продолжительности МДО на структуру и коррозионные свойства сплава Mg–Ca–Zn.

На рис. 1 и 2 представлены полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific, USA) изображения с гистограммами распределения размеров структуры МДО-покрытий, сформированных на поверхности сплавов Mg–Ca–Zn, и поперечного сечения покрытия на тонких фольгах. Подложка на основе магния с добавками 0.5 mass% Ca и 1.5 mass% Zn получена посредством литья в кокиль с одновременной вибрационной обработкой при кристаллизации, которая позволяет снизить пористость литых сплавов, как было показано в предыдущих исследованиях [4]. Покрытия формировались в ванне для МДО из нержавеющей стали объемом 10 l с барботированием, обеспечивающим однородность электролита, и применением системы охлаждения, поддерживающей температуру 20–25 °C. Электропитание обеспечивал однополярный импульсный источник ARCCOR мощностью 6 kW, разработанный АО „ЭлеСи“. Для покрытий применялся фосфатно-боратный электролит Manel-W (pH = 8–9), разработанный и запатентованный АО „МАНЭЛ“ [5], при напряжении 450 V, длительности импульса 150 μs и частоте 50 Hz. Время обработки варьировалось от 15 до 35 min. Состав раствора включал до 50 mass% Na_2HPO_4, до 40 mass% $Na_2B_4O_7$, до 13 mass% NaF.

Все оксидные слои имели выраженную слоистую структуру, плотный барьерный подслой вблизи металла и более пористый внешний слой. При увеличении времени МДО с 15 до 35 min наблюдался рост толщины покрытия и его пористости с 50 до 70 μm и с 4 до 9 % соответственно. На границе раздела подложки и покрытия находится тонкий плотный слой, выше которого образование небольших искр приводит к точечному образованию внутренних пор (3–5 μm). Увеличение интенсивности процесса приводит к формированию крупных пор (15–20 μm). При замедлении процесса

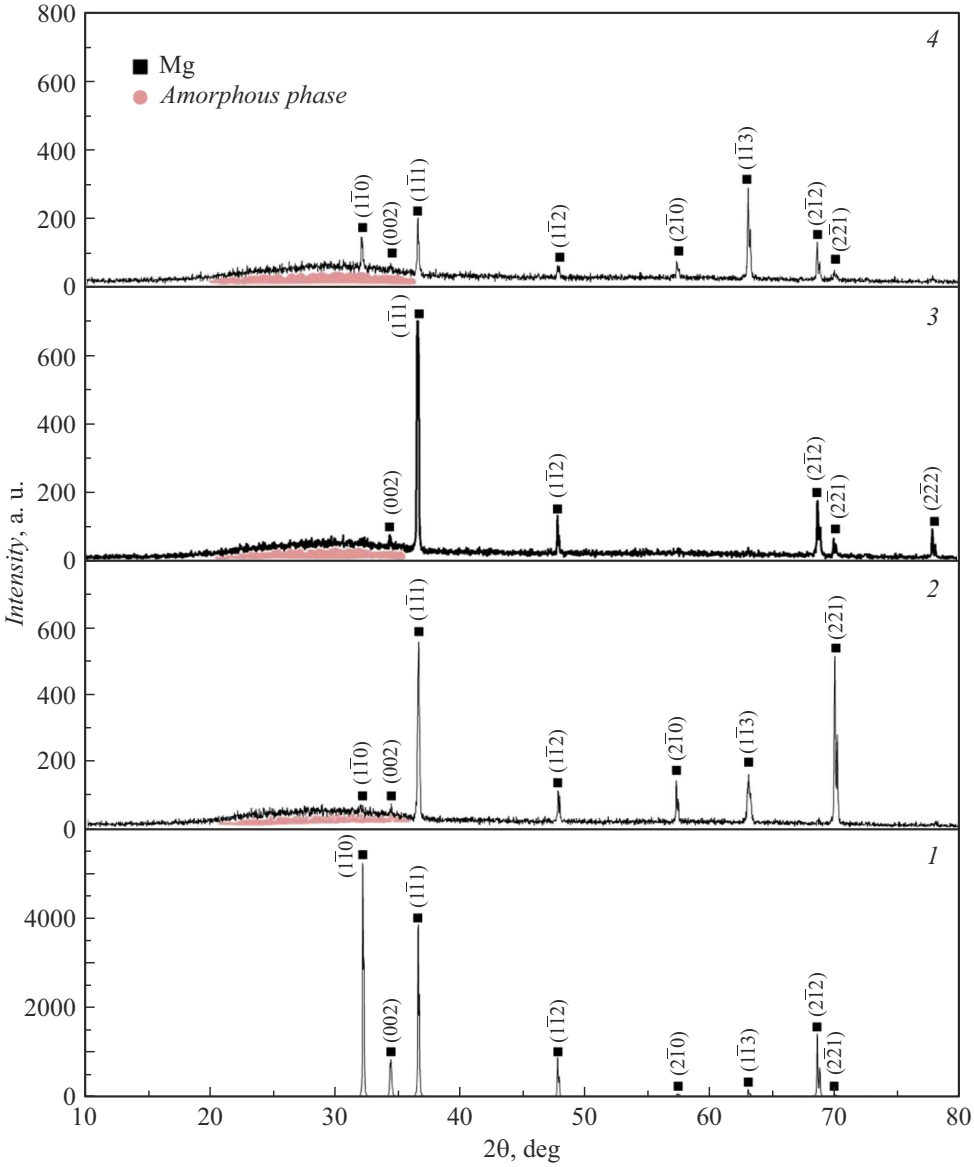

Рис. 3. Рентгенограммы магниевого образца без покрытия (*1*) и образцов после обработки методом МДО в течение 15 (*2*), 25 (*3*) и 35 min (*4*).

образуется внешняя кратерная структура (рис. 1), от которой вглубь проходят разрядные каналы (рис. 2, *a*–*c*).

Фазовый анализ, проведенный с использованием дифрактометра Haoyuan DX-2700BH, показал, что независимо от времени обработки покрытия преимущественно аморфны, что подтверждается наличием диффузного гало на рентгенограммах, представленных на рис. 3. Оценка содержания аморфной фазы выполнялась на основе рентгенодифрактограмм с помощью программного комплекса Profex. Для исключения влияния подложки использовался аналогичный метод, приведенный в [6]. Образец после обработки методом МДО в течение 15 min содержал наибольшую долю аморфной фазы (18.7 %), а при увеличении продолжительности ее количество снижалось до 15.4 % (25 min) и 15.8 % (35 min). Наличие аморфной структуры снижает количество межфазных границ и дефектов, тем самым способствуя повышенной стойкости к электрохимическому растворению [7].

Исследования коррозионных свойств материалов с использованием методов электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации [8] показали, что образец сплава Mg–Ca–Zn с минимальной толщиной МДО-покрытия имеет наиболее низкую плотность тока коррозии $0.60\,\mu\mathrm{A/cm^2}$, наибольшие поляризационное сопротивление ($R_p = 723.26\,\mathrm{k\Omega\cdot cm^2}$) и сопротивление защитного оксидного слоя ($47.52\,\mathrm{k\Omega\cdot cm^2}$), а также модуль импеданса при низкой частоте 0.1 Hz ($36.11\,\mathrm{k\Omega\cdot cm^2}$) (см. таблицу).

Таким образом, полученные данные показывают, что оптимальной продолжительностью МДО сплава Mg–Ca–Zn в исследуемом составе электролита явля-

Коррозионные характеристики образцов, обработанных методом МДО в течение 15, 25 и 35 min

Время МДО, min	Плотность тока коррозии, μA/cm^2	Поляризационное сопротивление, k$\Omega \cdot$ cm^2	Сопротивление оксидного слоя, k$\Omega \cdot$ cm^2	Модуль импеданса, k$\Omega \cdot$ cm^2
15	0.60	723.26	47.52	36.11
25	1.55	283.39	25.17	20.49
35	1.65	255.42	0.59	7.82

ется 15 min. Данный образец имеет наименьшую пористость (4.28 %) при толщине покрытия 50 μm. Покрытие имеет многослойную структуру, а также максимальное содержание аморфной фазы (18.7 %). По результатам электрохимических испытаний образец, обработанный методом МДО в течение 15 min, показал лучшую коррозионную стойкость.

Финансирование работы

Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D. Bairagi, S. Mandal, J. Magn. Alloys, **10** (3), 627 (2022). DOI: 10.1016/j.jma.2021.09.005

[2] J.L. Wang, J.K. Xu, C. Hopkins, D.H.K. Chow, L. Qin, Adv. Sci., **7** (8), 1902443 (2020). DOI: 10.1002/advs.201902443

[3] W. Yao, L. Wu, J. Wang, B. Jiang, D. Zhang, M. Serdechnova, T. Shulha, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, F. Pan, J. Mater. Sci. Technol., **118**, 158 (2022). DOI: 10.1016/j.jmst.2021.11.053

[4] А.П. Хрусталёв, Г.В. Гаркушин, И.А. Жуков, С.В. Разоренов, Письма в ЖТФ, **44** (20), 21 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.20.46802.17381 [A.P. Khrustalyov, G.V. Garkushin, I.A. Zhukov, S.V. Razorenov, Tech. Phys. Lett., **44** (10), 912 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018100255].

[5] П.И. Бутягин, С.С. Арбузова, А.В. Большанин, *Электролит для нанесения покрытия на вентильные металлы и их сплавы, способ нанесения покрытия и покрытие, полученное таким способом*, патент № RU 2671311 C2 (заявл. 10.06.2016, опубл. 31.10.2018). EDN: QCICAP

[6] S.J. Akinbodunse, K. Ufer, R. Dohrmann, C. Mikutta, Am. Mineralogist, **109** (12), 2037 (2024). DOI: 10.2138/am-2023-9240

[7] K. Cesarz-Andraczke, A. Kania, K. Młynarek, R. Babilas, in *Magnesium alloys structure and properties*, ed. by T. Tański, P. Jarka (IntechOpen, 2022), ch. 4. DOI: 10.5772/intechopen.94914

[8] J. Dou, J. Wang, Y. Lu, C. Chen, H. Yu, R.L.W. Ma, Prog. Org. Coat., **152**, 106112 (2021). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106112